

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



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Phạm Thị Hằng

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Huệ

Ths. Phạm Thị Mai Vân

HẢI PHÒNG – 2012

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

**NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH ZEOLIT BẰNG DUNG
DỊCH BRÔM ĐỂ XỬ LÝ Hg(II) TRONG
MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

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

Sinh viên : Phạm Thị Hằng

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Huệ

Ths. Phạm Thị Mai Vân

HẢI PHÒNG - 2012

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Phạm Thị Hằng

Mã số: 121014

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu biến tính Zeolit bằng dung dịch Brom để xử lý Hg (II) trong môi trường nước

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

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

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

.....

.....

.....

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

.....

.....

.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Hải Phòng, ngàytháng.....năm 2012

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGŨT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

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

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

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

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

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

.....
.....
.....

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

Cán bộ hướng dẫn

(họ tên và chữ ký)

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn chân thành, em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới:

TS. Nguyễn Thị Huệ - Phó viện trưởng Viện Công nghệ Môi Trường đã chỉ ra hướng nghiên cứu, giúp đỡ em trong quá trình nghiên cứu.

Th.S Nguyễn Thị Thanh Hải cùng các cán bộ trong Phòng Phân tích chất lượng môi trường - Viện Công nghệ Môi Trường đã trực tiếp hướng dẫn, chỉ bảo tận tình để em hoàn thành bài khóa luận này.

Em xin cảm ơn Th.S Phạm Thị Mai Vân, các giáo viên khoa Kỹ thuật Môi trường của trường ĐH Dân lập Hải phòng đã tạo điều kiện giúp đỡ em trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Xin chân thành cảm ơn!

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Hằng số bền của phức chất $[MX_4]^n$	4
Bảng 2.1. Cách pha dải dung dịch Brom biết trước nồng độ.....	27
Bảng 2.2. Cách pha dung dịch EDTA.....	27
Bảng 2.3: Thông số kỹ thuật	29
Bảng 3.1. Dung lượng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brom tại các nồng độ khác nhau	35
Bảng 3.2. Dung lượng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brom tại các giá trị pH khác nhau.....	36
Bảng 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu Zeolit được biến tính bằng dung dịch Br 0,2%	37
Bảng 3.4. Kết quả giải hấp Hg^{2+} trên vật liệu bằng dung dịch EDTA (lần 1)	39
Bảng 3.5. Kết quả giải hấp Hg^{2+} trên vật liệu bằng dung dịch EDTA (lần 2, 3)	40
Bảng 3.6. Thành phần vật liệu Zeolit ban đầu, Zeolit đã qua ngâm tẩm và Zeolit đã hấp phụ Hg.	41

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Các nguồn phát thải thủy ngân ở Mỹ	7
Hình 1.2. Đường hấp phụ đẳng nhiệt	15
Hình 1.3. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f	15
Hình 1.4. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.....	16
Hình 1.5. Sự phụ thuộc của $\lg A$ vào $\lg C_f$	16
Hình 1.6. Cấu trúc cơ bản của Zeolit	19
Hình 2.1. Vật liệu Zeolit	26
Hình 2.2. Sơ đồ khối thiết bị phân tích Hg	30
Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét.....	31
Hình 3.1. Đồ thị khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brom tại các nồng độ khác nhau	35
Hình 3.2. Mối quan hệ giữa tải trọng hấp phụ và pH	36
Hình 3.3. Mối quan hệ giữa tải trọng hấp phụ và thời gian	37
Hình 3.4. Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa C_{cb} và Q	38
Hình 3.5. Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa C_{cb} và C_{cb}/Q	39
Hình 3.6. Zeolit chưa biến tính	40
Hình 3.7. Zeolit biến tính	40
Hình 3.8. Phổ EDS của Zeolit.....	42
Hình 3.9. Phổ EDS của Zeolit biến tính bằng dung dịch Br 0,2%	42
Hình 3.10. Phổ EDS của Zeolit biến tính bằng dung dịch Br 0,2% đã hấp phụ ion Hg	43

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
Chương I: TỔNG QUAN	2
1.1. Giới thiệu chung về thủy ngân (Hg).....	2
1.1.1. Các tính chất hóa lý chủ yếu của Hg [1].....	2
1.1.2. Độc tính và nguồn phát thải của Hg.....	5
1.1.3. Hiện trạng ô nhiễm Hg trong môi trường nước	7
1.2. Các phương pháp xử lý Hg.....	10
1.2.1. Phương pháp khử.....	10
1.2.2. Phương pháp sinh học	10
1.2.3. Phương pháp trao đổi ion.....	10
1.2.4. Phương pháp hấp phụ.....	11
1.3. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ	11
1.3.1. Khái niệm	11
1.3.2. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học	12
1.3.3. Cân bằng hấp phụ và tải trọng hấp phụ	13
1.3.4. Các phương trình cơ bản của quá trình hấp phụ	14
1.4. Vật liệu hấp phụ Zeolit.....	17
1.4.1. Tổng quan về Zeolit [7]	17
1.4.2. Ứng dụng Zeolit trong xử lý nước thải	21
1.4.3. Ứng dụng Zeolite hấp phụ xử lý thủy ngân trong nước.....	22
1.5. Một số vật liệu hấp phụ khác thường dùng để xử lý thủy ngân trong nước.	23
Chương II: THỰC NGHIỆM	26
2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu	26
2.2. Nguyên vật liệu và hóa chất sử dụng	26
2.2.1. Nguyên vật liệu	26
2.2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng	27
2.3. Phương pháp phân tích sử dụng trong thực nghiệm	29
2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng Hg.....	29
2.3.2. Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu.....	30
2.4. Quy trình biến tính Zeolit bằng dung dịch Brôm.....	32

2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu	32
2.5.1. <i>Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Br</i>	32
2.5.2. <i>Khảo sát ảnh hưởng của pH</i>	33
2.5.3. <i>Khảo sát ảnh hưởng của thời gian</i>	33
2.6. Khảo sát, đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu.....	33
2.7. Khảo sát khả năng giải hấp Hg(II) của vật liệu	34
Chương III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	35
3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu	35
3.1.1. <i>Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Br</i>	35
3.1.2. <i>Ảnh hưởng của pH</i>	36
3.1.3. <i>Ảnh hưởng của thời gian</i>	37
3.2. Đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu	38
3.3. Đánh giá khả năng giải hấp Hg(II) của vật liệu.....	39
3.4. Đánh giá đặc trưng của vật liệu	40
3.4.2. <i>Đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua dữ liệu EDS</i>	41
KẾT LUẬN	44
TÀI LIỆU THAM KHẢO	45

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, ô nhiễm thủy ngân đang trở thành một vấn đề cấp thiết, không chỉ ở Việt Nam mà còn trên toàn thế giới. Thủy ngân phát thải ra môi trường từ nhiều nguồn khác nhau như: các quá trình sản xuất nhiệt kế, thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm, điện phân sản xuất xút-clo...; các nhà máy sản xuất xi măng, nhiệt điện sử dụng nguyên liệu quá thạch; các quá trình đốt rác cùng với hoạt động của núi lửa...

Có nhiều phương pháp kiểm soát, xử lý và loại bỏ thủy ngân, trong đó phương pháp hấp phụ trên than hoạt tính được sử dụng rộng rãi và có hiệu quả nhất. Quá trình lưu giữ thủy ngân trên than hoạt tính chủ yếu là hấp phụ vật lý, độ bền liên kết yếu nên thủy ngân và các hợp chất của nó lại dễ dàng phát tán trở lại môi trường ngay ở nhiệt độ thường. Do vậy, các nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính than hoạt tính nhằm thay đổi cấu trúc bề mặt làm tăng dung lượng hấp phụ đồng thời tạo liên kết bền hơn giữa thủy ngân với than hoạt tính. Trong khuôn khổ khóa luận tốt nghiệp, tôi đã chọn và thực hiện đề tài “**Nghiên cứu biến tính Zeolit bằng dung dịch Brom để xử lý Hg (II) trong môi trường nước**” với hi vọng vật liệu này sẽ được ứng dụng rộng rãi trong quá trình loại bỏ thủy ngân.

Chương I: TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về thủy ngân (Hg)

1.1.1. Các tính chất hóa lý chủ yếu của Hg [1]

a. Tính chất vật lý

Thủy ngân (Hg) là kim loại chuyển tiếp đứng thứ 80 trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, kim loại duy nhất tồn tại ở thể lỏng trong điều kiện nhiệt độ thường, bị phân chia thành giọt nhỏ khi khuấy, có màu trắng bạc, lóng lánh, dẫn nhiệt kém, dẫn điện tốt, đông đặc ở -40°C ; nhiệt độ nóng chảy thấp ($-38,86^{\circ}\text{C}$); nhiệt độ sôi cao (357°C); tỷ trọng $13,55\text{g}/\text{cm}^3$. Thủy ngân rất dễ bay hơi do nhiệt độ bay hơi rất thấp. Ở 20°C nồng độ bão hòa hơi thủy ngân là $20\text{mg}/\text{m}^3$, và nó có thể bay hơi cả trong môi trường lạnh.

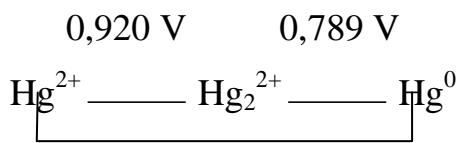
b. Tính chất hóa học

Thủy ngân là nguyên tố tương đối trơ về mặt hoá học so với các nguyên tố trong nhóm IIB, có khả năng tạo hỗn hống với các kim loại. Sự tạo thành hỗn hống có thể đơn giản là quá trình hoà tan kim loại vào trong thủy ngân lỏng hoặc là sự tương tác mãnh liệt giữa kim loại và thủy ngân. Tùy thuộc vào tỷ lệ của kim loại tan trong thủy ngân mà hỗn hống ở dạng lỏng hoặc rắn. Một công dụng rất lớn của thủy ngân được con người sử dụng từ xa xưa đó là tạo hỗn hống với vàng, bạc để tách nguyên tố này khỏi đất, đá, quặng.

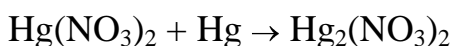
Ở nhiệt độ thường, thủy ngân không phản ứng với oxi, nhưng phản ứng mãnh liệt ở 300°C tạo thành HgO và ở 400°C oxit này lại phân huỷ thành nguyên tố. Ngoài ra, thủy ngân còn tác dụng với halogen, lưu huỳnh và các nguyên tố không kim loại khác như photpho, selen v.v... Đặc biệt tương tác của thủy ngân với lưu huỳnh và iot xảy ra dễ dàng ở nhiệt độ thường do ái lực liên kết của nó với lưu huỳnh và iot rất cao.

Các hợp chất của thủy ngân có mức oxi hoá là +2 hoặc +1. Xác suất tạo thành hai trạng thái oxi hoá đó gần tương đương với nhau về mặt nhiệt động học, trong đó trạng thái oxi hoá +2 thường gặp hơn và cũng bền hơn +1.

Sơ đồ thế oxi hóa khử của thủy ngân:



Sơ đồ trên cho thấy muối Hg^{2+} có khả năng oxi hóa. Khi tác dụng với những chất khử, muối Hg^{2+} biến đổi thành muối Hg_2^{2+} , sau đó biến thành Hg^0 . Còn khi tác dụng với thủy ngân kim loại, muối Hg^{2+} lại tạo thành muối Hg_2^{2+} :



Bởi vậy, khi tác dụng với axit nitric hay axit sunfuric đặc, nếu có dư thủy ngân thì sản phẩm thu được không phải là muối Hg^{2+} mà là muối của Hg_2^{2+} . Ion Hg^{2+} có khả năng tạo nên nhiều phức chất, trong đó thủy ngân có những số phối trí đặc trưng là 2 và 4.

Các muối thủy ngân (II) halogenua (HgX_2) là chất dạng tinh thể không màu, trừ HgI_2 có màu đỏ. HgF_2 là hợp chất ion, có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao nhất trong các halogenua HgX_2 , nó bị thủy phân gần như hoàn toàn ngay trong nước lạnh. Ba halogenua còn lại thể hiện rõ đặc tính cộng hoá trị. Chúng tan trong một số dung môi hữu cơ nhiều hơn trong nước. Trong nước, ba halogenua này phân ly rất kém (~ 1%) nên bị thủy phân không đáng kể. Ở trạng thái hơi và trong dung dịch, chúng đều tồn tại ở dạng phân tử.

Thủy ngân sunfua (HgS) là chất dạng tinh thể có màu đỏ hoặc màu đen, tan rất ít trong nước với tích số tan 10^{-53} . HgS tan rất chậm trong dung dịch axit đặc kể cả HNO_3 và chỉ tan dễ khi đun nóng với nước cường thủy:



HgS tan trong dung dịch đặc của sunfua kim loại kiềm tạo nên phức chất tan $\text{M}_2[\text{HgS}_2]$.

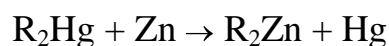
Phức chất của thủy ngân thường là rất bền, liên kết Hg – phối tử trong tất cả các phức chất là liên kết cộng hoá trị. Trong đó, phức chất được tạo nên với phối tử chứa halogen, cacbon, nitơ, photpho, lưu huỳnh là các phức chất bền nhất. Bảng 1 là các giá trị hằng số bền đối của phức chất Hg^{2+}

Bảng 1.1. Hằng số bền của phức chất $[MX_4]^n$

Phức chất	Hằng số bền, K_b					
	Cl^-	Br^-	I^-	CN^-	SCN^-	NH_3
$[HgX_4]^n$	$1,66.10^{15}$	$1,0.10^{21}$	$6,67.10^{29}$	$9,33.10^{38}$	$1,69.10^2$	-

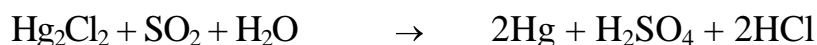
Những phức chất của Hg(II) được dùng trong hóa học phân tích là $K_2[HgI_4]$ và $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$.

Hợp chất cơ thủy ngân: Hg^{2+} tạo nên một số lớn chất cơ kim, trong đó nhiều chất có hoạt tính sinh học. Cơ thủy ngân có công thức tổng quát là $RHgX$ và R_2Hg (R là gốc hydrocacbon và X là anion axit). Đa số cơ thủy ngân là những chất lỏng dễ bay hơi, độc và có khả năng phản ứng cao. Người ta thường dùng chúng để điều chế những cơ kim khác:



Khác với những nguyên tố cùng nhóm trong Bảng hệ thống tuần hoàn là Zn và Cd, thủy ngân còn tạo nên những hợp chất trong đó có ion Hg_2^{2+} với liên kết Hg-Hg. Sự tồn tại của ion này được xác minh bằng phương pháp như phương pháp hóa học, phương pháp nghiên cứu cấu trúc bằng tia Ronghen, phương pháp đo độ dẫn điện...

Đối với Hg_2^{2+} : do có số oxi hóa trung gian nên ion Hg_2^{2+} dễ bị khử thành Hg^0 và cũng dễ bị oxi hóa thành ion Hg^{2+} :



Ion Hg_2^{2+} không có khả năng tạo phức như ion Hg^{2+} , có lẽ vì liên kết giữa ion Hg_2^{2+} và những phối tử khá mạnh đã làm yếu liên kết Hg-Hg trong ion đó gây nên sự phân bố mật độ electron giữa hai nguyên tử thủy ngân nên một biến thành Hg và một biến thành Hg^{2+} .

1.1.2. Độc tính và nguồn phát thải của Hg

1.1.2.1. Độc tính của Hg

Thủy ngân được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực và nhiều ngành sản xuất khác nhau. Trong công nghiệp, thủy ngân được sử dụng để sản xuất Cl_2 và NaOH , sản xuất thiết bị điện như bóng đèn huỳnh quang, đèn hơi thủy ngân, pin thủy ngân, máy nắn dòng và ngắt dòng, các thiết bị kiểm tra công nghệ... Trong nông nghiệp, thủy ngân được sử dụng một lượng lớn để sản xuất chất chống nấm trong việc làm sạch hạt giống. Trong y tế, thủy ngân được dùng để chế tạo các dụng cụ nghiên cứu khoa học và dụng cụ trong phòng thí nghiệm (nhiệt kế, áp kế...); chế tạo các hỗn hống được sử dụng trong trong nha khoa để hàn trám răng. Thủy ngân (I) clorua Hg_2Cl_2 (còn gọi là calomel hay thủy ngân đực) là bột trắng, không mùi vị, làm thuốc tẩy giun dưới dạng santonin – calomen, có thể gây ngộ độc cho người dùng. Thủy ngân (II) Nitrat ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) là chất lỏng, ăn da mạnh nên rất nguy hiểm khi thao tác, được dùng trong y khoa để trị các mụn nhọt, sử dụng trong công nghệ chế biến lông...

Bên cạnh những ứng dụng rộng rãi của thủy ngân thì luôn đi kèm theo là nguồn phát thải và độc tính của nó. Thủy ngân là chất độc tích lũy sinh học dễ dàng hấp thụ qua da, qua các cơ quan hô hấp và tiêu hóa. Tính độc của thủy ngân phụ thuộc vào dạng hóa học và con đường tiếp xúc của nó.

Ở dạng nguyên chất, thủy ngân ở trạng thái lỏng, mức độc của Hg chỉ ở dạng trung bình vì nó lưu chuyển nhanh khắp cơ thể làm cho các bộ phận ít có khả năng hấp thụ nó. Nếu nuốt phải thủy ngân kim loại thì sau đó lại được thải ra ngoài gần như hoàn toàn (99%) qua đường tiêu hóa mà không gây hậu quả nghiêm trọng. Nhưng thủy ngân dễ bay hơi ở nhiệt độ thường, nên hít phải hơi thủy ngân trong thời gian dài sẽ rất độc. Khi hít phải hơi thủy ngân sẽ gây phá hủy nghiêm trọng hệ thần kinh trung ương. Ngoài ra, hơi thủy ngân cũng là nguyên nhân của các bệnh ung thư, rối loạn hô hấp, vô sinh.

Khi thủy ngân ở dạng ion (Hg^{2+}) xâm nhập vào dạ dày sẽ tác dụng với ion Cl^- tạo thành hợp chất không tan Hg_2Cl_2 và được đào thải ra ngoài nên ion Hg^{2+} ít gây độc.

Ion thủy ngân(II) rất độc, nó thường dễ dàng kết hợp với các amino axit có chứa lưu huỳnh của protein. Ion Hg^{2+} cũng tạo liên kết với hemoglobin và albumin trong huyết thanh. Ion thủy ngân có thể xâm nhập vào cơ thể qua đường nước bọt và da. Chúng có thể tập trung chủ yếu trong gan và thận.

Trong các hợp chất của thủy ngân, metyl thủy ngân là dạng độc nhất, nó có khả năng hòa tan trong chất béo, qua màng tế bào, tới não, phá hủy hệ thần kinh trung ương. Metyl thủy ngân làm phân liệt nhiễm sắc thể và ngăn cản quá trình phân chia tế bào. Metyl thủy ngân đặc biệt nguy hại tới các phôi đang phát triển, tác động gấp 5-6 lần so với người lớn.

Như vậy, hai dạng tồn tại của thủy ngân gây độc mạnh: thủy ngân nguyên tố dạng hơi và ion thủy ngân (II) (ở dạng ion metyl thủy ngân). Nồng độ tối đa cho phép của ion thủy ngân (II) theo WHO trong nước uống là $1,0 \mu\text{g/l}$, với nước nuôi thủy sản là $0,5 \mu\text{g/l}$.

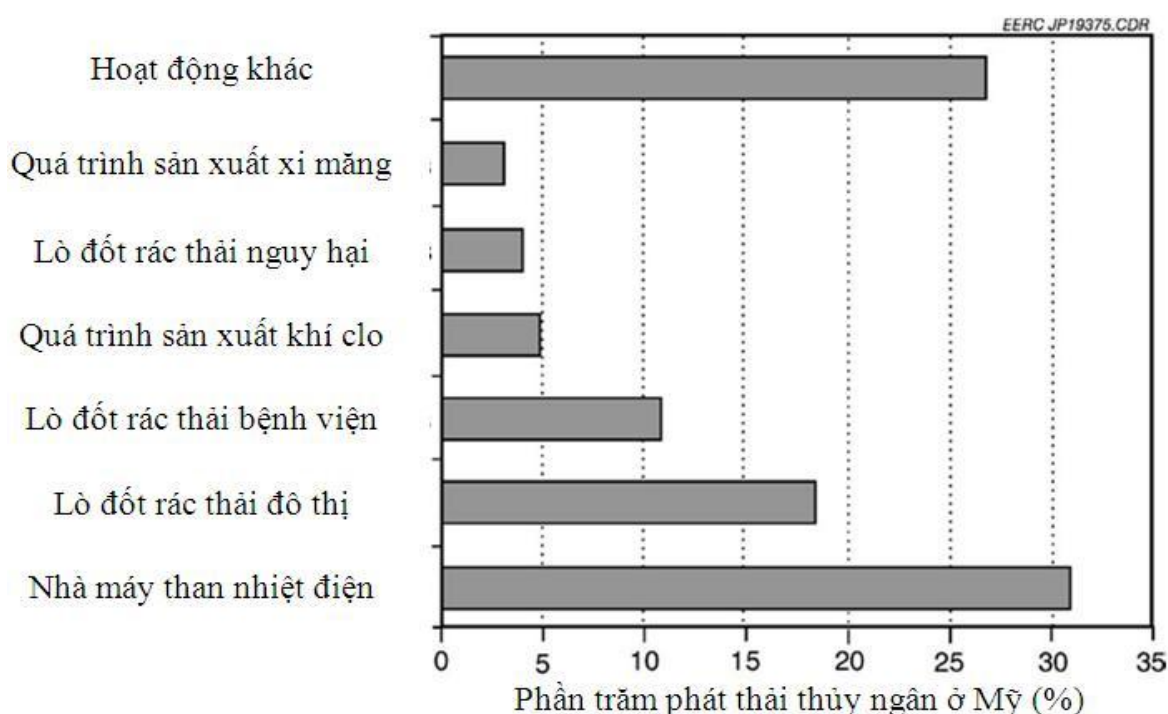
1.1.2.2. Nguồn phát thải Hg

Hàm lượng thủy ngân phát thải vào sinh quyển ngày càng tăng, vừa do các quá trình tự nhiên (chủ yếu là do hoạt động núi lửa), vừa do các hoạt động của con người. Trong 200 năm qua, thủy ngân lắng đọng trên bề mặt của trái đất đã tăng gấp ba lần do hoạt động của con người. Theo ước tính, từ các hoạt động của con người đã phát thải khoảng 1000 – 6000 tấn thủy ngân hàng năm, trong đó có khoảng 30-55% thủy ngân phát thải vào khí quyển trên phạm vi toàn cầu. Năm 2004, phát thải thủy ngân ở Mỹ là 158 tấn/năm, còn ở Canada là 7,84 tấn/năm.

Tổng lượng thủy ngân phát thải vào môi trường bao gồm 40% lượng thủy ngân phát thải từ các nhà máy nhiệt điện; 20-30% do hoạt động khai thác mỏ; 21% do hoạt động đốt than, mặc dù lượng thủy ngân trong than là tương đối thấp, khoảng $0,12 - 3,3 \text{ ppm}$, nhưng lượng than được đốt hàng năm lại rất lớn; quá trình

đốt chất thải rắn đô thị và bệnh viện (5%); khai thác mỏ vàng; sản xuất pin, sản xuất và xử lý bóng đèn huỳnh quang, sản xuất thuốc bảo vệ thực vật,...

Mỹ là quốc gia đứng đầu thế giới gây ra nạn ô nhiễm thủy ngân, với 440 nhà máy chạy điện bằng than đá đã tạo ra khoảng 48 tấn Hg/ năm, các lò thiêu và ngành công nghiệp khai thác đã đưa vào bầu khí quyển khoảng 150 tấn Hg/ năm. Trong than có chứa trung bình khoảng 0,1 – 0,3mg Hg/kg, trong chất thải đô thị chiếm khoảng 0,5 – 5mgHg/kg. Các lò đốt than là nguồn phát thải thủy ngân lớn nhất ở Hoa Kỳ. Trung bình một nhà máy điện đốt than xử lý được khoảng 40% lượng thủy ngân phát thải và 60% còn lại thì phát thải ra ngoài môi trường.



Hình 1.1. Các nguồn phát thải thủy ngân ở Mỹ

1.1.3. Hiện trạng ô nhiễm Hg trong môi trường nước

a. Trên thế giới

Từ cuối những năm 1970 các hoạt động khai thác mỏ bùng nổ tại một số nước xung quanh khu vực sông Amazon, gây ra tình trạng ô nhiễm thủy ngân trên lưu vực con sông này và các thủy vực xung quanh. Đến nay, ô nhiễm thủy ngân đã trở thành một vấn nạn mang tính toàn cầu, xuất hiện tại nhiều nước như Tanzania, Philippin, Indonexia, Trung Quốc, Brazil, Mỹ,... Qua các báo cáo gần đây của Chương trình Môi trường Liên Hiệp Quốc cho thấy các hoạt động của con người

đã làm tăng hàm lượng thủy ngân trong khí quyển lên ba lần so với thời kỳ tiền công nghiệp.

Trung Quốc trong hai thập kỷ qua với tốc độ phát triển công nghiệp, nông nghiệp nhanh như vũ bão thì hàm lượng thủy ngân tiêu thụ cũng tăng lên một cách chóng mặt. Tổng lượng thủy ngân được tiêu thụ Trung Quốc trong năm 2000 là khoảng 900 tấn, chiếm xấp xỉ 50% tổng sản lượng thủy ngân trên toàn thế giới. Thủy ngân phát thải ra từ các hoạt động như nấu chảy kim loại 45% (chủ yếu là nấu chảy kẽm), đốt than 38% và các hoạt động khác 17%, tương ứng với tổng thủy ngân phát thải dựa trên các dữ liệu của năm 1999. Nguồn cung cấp thủy ngân ở Trung Quốc chủ yếu là từ các tỉnh như Quế Châu, Sơn Tây, Hà Nam, Tứ Xuyên. Trong đó Wanshan (Quế Châu) được biết đến như là một “trung tâm thủy ngân”. Trong giai đoạn 1950-1990, khu vực này đã khai thác hơn 20000 tấn thủy ngân để phục vụ cho nhu cầu trong nước và xuất khẩu. Đây cũng là vùng có nồng độ thủy ngân tích lũy trong nước sông hồ và động thực vật rất cao, dao động trong khoảng 3,2 – 680mg/l và 0,47 – 331mg/kg, cao hơn nồng độ tối đa cho phép của Trung Quốc từ 16 – 232 lần.

Với những người dân sống ở thành phố Vapi (Ấn độ), cái giá của phát triển thực sự đắt: nồng độ thủy ngân trong nước ngầm của đô thị này cao gấp 96 lần so với tiêu chuẩn của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO), còn các kim loại nặng hiện diện trong không khí và cả nông sản.

Mức độ ô nhiễm thủy ngân do hoạt động khai thác vàng trên quy mô nhỏ tại Suri được xác định thông qua việc điều tra xác định tổng số nồng độ thủy ngân trong 318 loài cá nước ngọt, 109 loài cá vùng cửa sông và 110 loài cá từ vùng biển Đại Tây Dương. Mức độ nền cao được tìm thấy ở loài cá *Serrasalmus rhombeus* (0,35 $\mu\text{g Hg/g}$) và 0,39 $\mu\text{g Hg/g}$ trong loài cá *Cichla ocellaris* từ Trung tâm bảo tồn thiên nhiên Suri. 57% trong tổng số 269 loài cá nước ngọt có nồng độ thủy ngân vượt quá mức cho phép là 0,5 $\mu\text{g Hg/g}$. Nồng độ thủy ngân cao nhất đã tìm thấy ở một số loài là 3,13 – 4,26 $\mu\text{g Hg/g}$ tại hồ chứa thủy điện Brokopondo.

[2]

Ở khu vực Nam Mỹ, ô nhiễm thủy ngân chủ yếu là từ hoạt động khai thác vàng. Thủy ngân được sử dụng để tách vàng từ quặng sa khoáng. Mức độ ô nhiễm thủy ngân ở các nước trên lưu vực sông Amazon cho thấy hàm lượng thủy ngân có trong các loài cá sống ở đây rất cao, từ 10,2 – 35,9 ppm. Hàm lượng thủy ngân có trong mẫu tóc và máu của người dân sống xung quanh lưu vực các con sông như Tapajos, Madeira và Negro được xác định lần lượt là 0,74 – 71,3 $\mu\text{g/g}$ và 90 - 149 $\mu\text{g/l}$.

Báo cáo mới nhất của Cục Bảo Vệ Môi Trường Mỹ (EPA) cho biết trong số hơn 100 nhà máy sản xuất xi măng đang hoạt động tại Mỹ, hiện có 27 nhà máy đang gây ô nhiễm thủy ngân một cách nghiêm trọng. Các nhà máy thải ra môi trường từ 25 – 50 tấn thủy ngân mỗi năm, gây ra tình trạng ô nhiễm thủy ngân cục bộ và có nguy cơ lan ra trên diện rộng, ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường và sức khỏe con người. [3]

b. Tại Việt Nam

Ở Việt Nam cho đến nay vấn đề nghiên cứu nguy cơ ô nhiễm thủy ngân từ các ngành sản xuất còn ít được quan tâm. Song với tình trạng khai thác quặng đặc biệt là khai thác vàng diễn ra một cách tràn lan, thiếu quy hoạch đồng bộ như hiện nay thì nguy cơ thủy ngân xâm nhập vào môi trường sống, đặc biệt nguồn nước sinh hoạt và nước tưới là rất cao.

Phát hiện hàm lượng thủy ngân tại khu vực cảng Vedan, cảng Mỹ Xuân... trên sông Thị Vải có hàm lượng vượt chuẩn 1,5 – 4 lần.

Lượng chất thải thải vào sông Cầu ước tính khoảng 40 triệu m^3 /năm. Riêng khu vực Thái Nguyên thải hồi khoảng 24 triệu m^3 trong đó có nhiều loại kim loại độc hại như Mangan, chì, thiếc, thủy ngân và các hợp chất hữu cơ từ các nhà máy sản xuất hóa chất bảo vệ thực vật như thuốc sát trùng, thuốc trừ sâu rầy, trừ nấm mốc,...

Lưu vực sông Đồng Nai và sông Sài Gòn là vùng tập trung phát triển công nghiệp lớn nhất và là vùng được đô thị hóa nhanh nhất trong cả nước. Hàng năm sông ngòi trong lưu vực này tiếp nhận khoảng 40 triệu m^3 nước thải công nghiệp

có chứa các kim loại độc hại như: đồng, chì, sắt, kẽm, thủy ngân, cadmium, mangan, các loại thuốc bảo vệ thực vật. [4]

1.2. Các phương pháp xử lý Hg

1.2.1. Phương pháp khử

Bản chất của phương pháp khử là chuyển các chất tan trong nước thành các chất không tan, bằng cách thêm các chất phản ứng vào và tách chúng ra dưới dạng kết tủa. Chất phản ứng dùng là hydroxit canxi và Natri, cacbonnat natri, sulfit natri.

Thủy ngân trong nước có thể tồn tại ở dạng kim loại, các hợp chất vô cơ: oxit, clorua, nitrat, xianua ($\text{Hg}(\text{CN})_2$), thioxanat ($\text{Hg}(\text{NCS})_2$), xinat ($\text{Hg}(\text{OCN})_2$).

Thủy ngân kim loại được lọc và lắng. Các hạt không lắng được oxy hóa bằng clo hoặc NaOCl đến HgCl_2 . Sau đó, xử lý nước bằng chất khử (NaHSO_4 hoặc Na_2SO_3) để loại chúng và clo dư.

Thủy ngân có thể được tách ra khỏi nước bằng phương pháp khử với các chất là sulfat sắt, bisulfit natri, bột sắt, khí H_2S , hydrazine [5].

1.2.2. Phương pháp sinh học

Một nghiên cứu mới được công bố trên tạp chí BioMed Central, giới thiệu các vi khuẩn biến đổi gen không chỉ có thể chịu được mức độ cao của thủy ngân mà còn có thể dọn sạch thủy ngân từ môi trường xung quanh chúng.

Những vi khuẩn này kháng thủy ngân, được phát triển bởi các nhà nghiên cứu từ hai trường đại học Puerto Rico và Bayamon Campus, chứa các gen chuột cho metallothionein hoặc gen vi khuẩn cho kinase polyphosphate. Cả hai chủng vi khuẩn có thể phát triển trong môi trường nồng độ rất cao của thủy ngân ($120\mu\text{M}$), và khi các vi khuẩn có chứa metallothionein được nuôi trong một dung dịch chứa lượng thủy ngân gấp 24 lần lượng mà sẽ giết chết các vi khuẩn không kháng cự và chúng có thể phân hủy hơn 80% lượng thủy ngân trong 5 ngày.

1.2.3. Phương pháp trao đổi ion

Phương pháp trao đổi ion được sử dụng rộng rãi trong các quá trình xử lý nước thải cũng như nước cấp.

Trong xử lý nước cấp, phương pháp trao đổi ion được sử dụng để khử các muối, khử cứng, khử khoáng, khử nitrat, khử màu, khử kim loại và các ion kim loại nặng và các ion kim loại khác có trong nước.

Trong xử lý nước thải, phương pháp trao đổi ion được sử dụng để loại ra khỏi nước các kim loại (kẽm, đồng, crom, niken, chì, cadimi, thủy ngân, vanadi, mangan,...), các hợp chất của asen, photpho, xianua và các chất phóng xạ.

Trao đổi ion là một quá trình trong đó các ion trên bề mặt của chất rắn trao đổi ion với ion có cùng điện tích trong dung dịch khi tiếp xúc với nhau. Các chất này gọi là ionit (chất trao đổi ion), chúng hoàn toàn không tan trong nước.

Các chất có khả năng hút các ion dương từ dung dịch điện ly gọi là các cationit. Những chất này mang tính axit. Những chất có khả năng hút các ion âm gọi là các anionit và chúng mang tính kiềm. Nếu như các ion nào trao đổi cả cation và anion thì người ta gọi chúng là các ionit lưỡng tính. [6]

1.2.4. Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải chứa kim loại, các chất bản khác nhau. Có thể dùng để xử lý cục bộ khi trong nước hàm lượng chất nhiễm bẩn nhỏ và có thể xử lý triệt để nước thải đã qua xử lý sinh học hoặc qua các biện pháp xử lý hóa học [6].

1.3. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ

1.3.1. Khái niệm

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

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

1.3.2. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

1.3.2.1. Hấp phụ vật lý

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

Trong hấp phụ vật lý, các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không hình thành các liên kết hóa học) mà chất bị hấp phụ chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ. Trong hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ không lớn (10 - 40 kJ/mol).

1.3.2.2. Hấp phụ hóa học

Hấp phụ hóa học là kết quả của sự tương tác hóa học giữa chất rắn và chất bị hấp phụ. Nhiệt phát trong hấp phụ hóa học thường lớn cỡ nhiệt phản ứng (lớn hơn 40 kJ/mol).

Trong nước, tương tác giữa một chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phức tạp hơn rất nhiều vì trong hệ có ít nhất ba thành phần gây tương tác: nước, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ. Cặp nào có tương tác mạnh thì hấp phụ xảy ra cho cặp đó. Tính chọn lọc của cặp tương tác phụ thuộc vào các yếu tố: độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa nước hoặc 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 dẫn đến sự thay đổi về bản chất bị hấp phụ (các

chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay trung tính phân ly khác nhau ở các giá trị pH khác nhau) mà còn làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt hấp phụ.

1.3.3. Cân bằng hấp phụ và tải trọng hấp phụ

1.3.3.1. Cân bằng hấp phụ

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

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

$$q = f(T < P \text{ hoặc } C)$$

1.3.3.2. Tải trọng hấp phụ

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

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

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch

m: khối lượng chất hấp phụ

C_i : Nồng độ dung dịch đầu

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

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

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

S: Diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ

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

a. Phương trình động học hấp phụ

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

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

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

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

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

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

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t

q_{\max} : Tải trọng hấp phụ cực đại.

b. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

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

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

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

m : Lượng chất bị hấp phụ

C_i : Nồng độ đầu của chất bị hấp phụ

C_f : Nồng độ cuối của chất bị hấp phụ

V : Thể tích của dung dịch cần hấp phụ

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

* Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có dạng:

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

q: Tải trọng hấp phụ tại thời điểm khảo sát

q_{max}: Tải trọng phụ cực đại

K_a: Hằng số

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

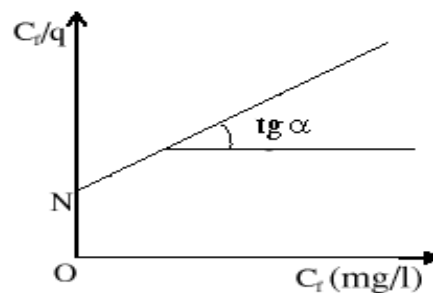
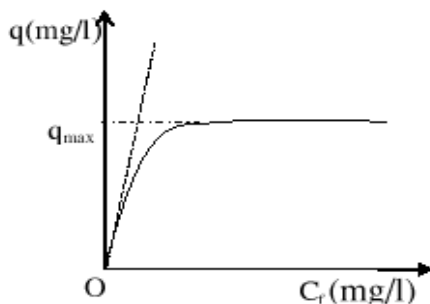
Khi tích số K_a.C_f >> 1 thì q=q_{max} mô tả vùng hấp phụ bão hòa.

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

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

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

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



Hình 1.2. Đường hấp phụ đẳng nhiệt **Hình 1.3. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f**

Từ đồ thị ta rút ra:

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/q_{\max} \quad \text{và} \quad ON = 1/K_a \cdot q_{\max}$$

* Phương trình Freundlich

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

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

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

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

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

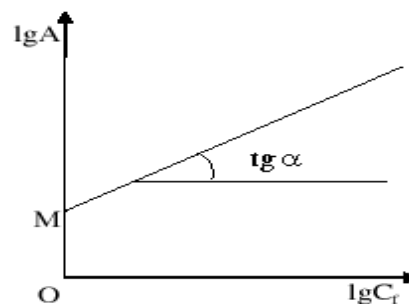
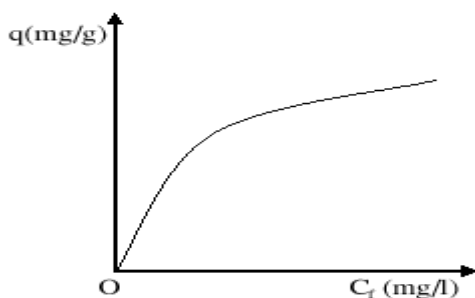
n: Hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1.

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

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

Đây là phương trình đường thẳng chỉ sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$

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



Hình 1.4. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich. Hình 1.5. Sự phụ thuộc của $\lg A$ vào $\lg C_f$

Từ đồ thị xác định được: $\operatorname{tg} \alpha = 1/n$ và $OM = \lg K_f$

1.4. Vật liệu hấp phụ Zeolit

1.4.1. Tổng quan về Zeolit [7]

1.4.1.1. Giới thiệu về Zeolit

Zeolit tự nhiên và tổng hợp là các khoáng chất alumosilicat tinh thể có cấu trúc không gian ba chiều với hệ thống lỗ xốp đồng đều và rất trật tự. Không gian bên trong gồm những hốc nhỏ được thông với nhau bằng những đường hầm (rãnh) có kích thước ổn định dao động trong khoảng 3 – 12Å⁰. Nhờ hệ thống lỗ và đường hầm đó mà Zeolit có thể hấp phụ những phân tử có kích thước nhỏ hơn kích thước lỗ và đường hầm của chúng và đẩy ra những phân tử có kích thước lớn hơn, với khả năng đó Zeolit còn được xem là một loại “rây phân tử”.

Công thức hóa học của Zeolit được biểu diễn dưới dạng sau:
 $Me_{2/x}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$.

Trong đó: Me là kim loại kiềm như Na, K (khi đó x=1) hoặc kim loại kiềm thổ như Ca, Mg... (khi đó x=2); n là tỉ lệ mol SiO₂/Al₂O₃ và m là số phân tử nước (khoảng từ 1 – 12). Tỉ số n biến thiên trong khoảng rất rộng tùy theo thành phần và cấu trúc của Zeolit. Đối với Zeolit A tỉ số n bằng xấp xỉ 2, trong Zeolit X và Y tỉ số n có giá trị trong khoảng 2,3 – 3 (Zeolit X) và từ 3,1 – 6 (Zeolit Y), trong Zeolit ZSM tỉ số đó biến thiên từ khoảng 20 đến vô hạn cho đến tiệm cận với cấu trúc silic oxit tinh thể (silicalit).

1.4.1.2. Phân loại Zeolit

a. Phân loại theo nguồn gốc

❖ Zeolit tự nhiên

Zeolit tự nhiên được hình thành tự nhiên từ những vỉa mạch trầm tích hoặc pecmatit trong những điều kiện khắc nghiệt. Các zeolit này có độ kém bền, độ tinh khiết luôn có xu hướng chuyển sang các pha khác bền hơn như analcime. Có hơn 40 loại zeolit tự nhiên nhưng chỉ có một số ít mới có khả năng ứng dụng thực tế làm chất hấp phụ như ferierit, chabazit, analcime, mordenit và cũng chỉ phù hợp khi sử dụng với số lượng lớn, không cần độ tinh khiết cao.

❖ Zeolit tổng hợp

Zeolit tổng hợp được điều chế bằng cách dựa vào những điều kiện tương tự như trong tự nhiên, cho đến nay có hơn 200 chủng loại zeolit tổng hợp, tiêu biểu như zeolit A, Faujazit (X,Y), họ ZSM-5.

Các Zeolit tổng hợp đã khắc phục được những hạn chế của zeolit tự nhiên, với những ưu điểm vượt trội, tiêu biểu là:

- + Cấu trúc đồng đều, tinh khiết, đa dạng về chủng loại.
- + Điều chỉnh được kích thước hạt, kích thước lỗ xốp, thay đổi tỉ lệ Si/Al tăng diện tích bề mặt.
- + Có độ bền cơ, độ bền nhiệt lớn hơn nhiều các zeolit tự nhiên, đáp ứng tốt nhu cầu công nghiệp.

b. Phân loại theo đường kính mao quản

Việc phân loại Zeolit yheo thành phần hóa học dựa vào tỷ số Si/Al. Đây được coi là một đặc trưng quan trọng, có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc và tính chất hóa lý của Zeolit. Theo cách phân loại này Zeolit được chia thành 5 loại.

- Zeolit có hàm lượng Silic thấp, tỉ lệ Si/Al là 1,5 – 5. Nhóm này gồm các Zeolit A, X, P1.
- Zeolit có hàm lượng Silic trung bình, tỉ lệ Si/Al = 1,5 – 5. Thuộc nhóm này có các Zeolit Y, chabazit, mordenit. Chúng có độ bền nhiệt cao, kích thước mao quản tương đối đồng đều.
- Zeolit có hàm lượng Silic cao, tỉ lệ Si/Al > 10. Thuộc nhóm này có ZSM-5, ZSM-11.
- Zeolit biến tính: zeolit sau khi tổng hợp được biến tính để thay đổi thành phần hóa học. Ví dụ như phương pháp loại Al hay phương pháp trao đổi ion với H^+ hoặc kim loại đa hóa trị.

c. Phân loại theo hướng không gian của các kênh hình thành cấu trúc mao quản.

Dựa theo hướng không gian của các kênh hình thành mao quản, người ta chia Zeolit làm 3 loại.

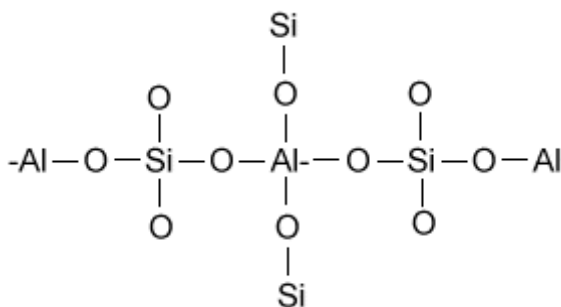
- Zeolit có hệ thống mao quản một chiều như Analcim, ZSM-22
- Zeolit có hệ thống mao quản hai chiều như Mordenit, ZSM-5

- Zeolit có hệ thống mao quản ba chiều như Zeolit X, Y

1.4.1.3. Cấu trúc tinh thể Zeolit

Cấu trúc zeolit là cấu trúc không gian ba chiều được hình thành từ các đơn vị sơ cấp là các tứ diện TO_4 (T: Al, Si). Các tứ diện SiO_4 và AlO_4 liên kết với nhau qua nguyên tử oxy. Trong cấu trúc Zeolit không tồn tại liên kết Al–O–Al mà chỉ có dạng liên kết Si–O–Si và Si–O–Al nên tỉ lệ Si/Al ≥ 1 . Trong mỗi tứ diện TO_4 , có 4 ion O^{2-} bao quanh một cation T và mỗi tứ diện liên kết với 4 tứ diện quanh nó bằng cách ghép chung các nguyên tử oxy ở đỉnh. Khác với tứ diện SiO_4 trung hoà điện, trong tứ diện AlO_4^- , Al có hoá trị 3 nhưng có số phối trí 4 nên tứ diện này còn thừa một điện tích âm. Vì vậy, khung mạng zeolit tạo ra mang điện tích âm và cần được bù trừ bởi các cation kim loại M^{n+} nằm ngoài mạng. Các cation M^{n+} này thường là cation kim loại thuộc nhóm I và II trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học

Sự liên kết các tứ diện TO_4 theo một trật tự nhất định sẽ tạo thành các đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU (Secondary Building Unit) khác nhau. Các SBU lại kết hợp với nhau tạo nên các họ zeolit với 85 loại cấu trúc thuộc 7 nhóm và các hệ thống mao quản khác nhau.



Hình 1.6. Cấu trúc cơ bản của Zeolit

1.4.1.4. Các tính chất cơ bản của Zeolit

a. Tính chất vật lý

Zeolit tổng hợp từ các kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ, thường không màu. Màu chỉ xuất hiện khi zeolit chứa kim loại chuyển tiếp ở dạng tạp chất hoặc trao đổi cation. Khi nung, các zeolit ngậm nước đều bị thoát nước. Nhiều loại

zeolit hoàn toàn bị mất nước cấu trúc giữa các phân tử khi nung ở $400 \div 600^{\circ}\text{C}$, tạo nên hệ thống mao quản rỗng và bề mặt phụ thuộc vào từng kiểu cấu trúc mao quản.

Zeolit là loại vật liệu có tính bền nhiệt rất cao. Tính bền nhiệt phụ thuộc vào tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ và bản chất của cation trao đổi. Khi tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tăng thì tính bền nhiệt tăng. Đây là tính chất quan trọng của zeolit khi ứng dụng chúng làm chất xúc tác.

b. Tính chất hóa học

❖ Tính chất trao đổi ion

Zeolit được tạo thành là do Al thay thế một số nguyên tử Si trong mạng lưới tinh thể của Silic oxit kết tinh. Vì nguyên tử Al hoá trị ba thay thế cho nguyên tử Si hoá trị bốn, nên mạng lưới zeolit có dư điện tích âm. Số điện tích âm bằng số nguyên tử Al trong mạng lưới. Để đảm bảo tính trung hoà điện tích, zeolit cần có ion dương để bù trừ điện tích âm dư đó. Trong tự nhiên hay ở dạng tổng hợp ban đầu, những cation này thường là cation của kim loại kiềm (Na^+ , K^+) hoặc kim loại kiềm thổ (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Những cation này nằm ngoài mạng lưới tinh thể zeolit nên dễ dàng tham gia vào quá trình trao đổi với các cation.

Sự trao đổi cation trong zeolit được thực hiện do trong cấu trúc của chúng có các tứ diện AlO_4^- . Bởi vậy, khi zeolit có đường kính mao quản lớn hơn kích thước của cation trao đổi thì tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của zeolit có ảnh hưởng rất lớn đến dung lượng trao đổi. Thông thường, các zeolit có tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ càng thấp thì khả năng trao đổi cation càng cao và ngược lại. Dung lượng trao đổi cation (CEC) của một số zeolit phụ thuộc vào tỷ số $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Bên cạnh dung lượng trao đổi, vận tốc trao đổi cation cũng phụ thuộc mạnh vào đường kính mao quản và kích thước của các cation. Vận tốc trao đổi càng lớn khi kích thước cation trao đổi càng nhỏ và đường kính mao quản của zeolit càng lớn. Khi cation trao đổi có kích thước lớn hơn đường kính mao quản của zeolit thì sự trao đổi có thể diễn ra chậm trên bề mặt zeolit.

Những zeolit có tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thấp, từ $2 \div 6$ thì không bền trong môi trường axit có $\text{pH} \leq 4$. Các zeolit A, X, Y ít có khả năng trao đổi cation trong môi

trường axit vì chúng sẽ bị phá vỡ một phần cấu trúc, đặc biệt zeolit A sẽ bị phá vỡ hoàn toàn cấu trúc trong môi trường có axit mạnh. Do vậy mà quá trình trao đổi cation tốt nhất là thực hiện trong môi trường kiềm.

Nhờ tính chất này mà người ta có thể đưa vào trong cấu trúc của zeolit các cation có tính chất xúc tác như : Cu, Co, Fe, Mn, cho phản ứng oxy hoá ... hay trao đổi với các cation chuyển sang dạng H^+ cho các phản ứng cần xúc tác axit....

b. Tính chất hấp phụ

Zeolit có một hệ thống các kênh rãnh hình thành liên tục trong tinh thể, tạo nên các mao quản rất bé và các cửa lỗ mao quản là các vòng cấu tạo đặc biệt do oxy tạo nên. Các mao quản trong zeolit có kích thước phân tử và rất đồng đều làm cho zeolit có khả năng hấp phụ chọn lọc cao. Ngoài ra, do có tính chất phân cực, zeolit có khả năng hấp phụ một lượng rất lớn các chất bị hấp phụ, chứa đầy trong hệ thống kênh rãnh và các khoang. Như vậy, tính chất hấp phụ chọn lọc của zeolit xuất phát từ hai yếu tố chính:

+ Kích thước cửa sổ mao quản của zeolit chỉ cho phép lọt qua những phân tử có hình dạng, kích thước phù hợp.

+ Năng lượng tương tác giữa trường tĩnh điện của zeolit với các phân tử có momen lưỡng cực. Điều này liên quan đến độ phân cực của bề mặt và của các chất bị hấp phụ. Bề mặt càng phân cực hấp phụ càng tốt chất phân cực và ngược lại.

Khả năng hấp phụ của zeolit không những chỉ phụ thuộc vào bản chất của phân tử chất bị hấp phụ và hệ thống mao quản của zeolit mà còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như áp suất, nhiệt độ, bản chất của mỗi loại zeolit... Sự hấp phụ trên zeolit còn phụ thuộc vào nhiệt độ và chế độ hoạt hoá zeolit. Mục đích của việc hoạt hoá là loại nước hấp phụ trên bề mặt zeolit để làm tăng độ hấp phụ, nhưng nếu hoạt hoá ở nhiệt độ cao quá thì có thể dẫn tới sự phá vỡ cấu trúc tinh thể zeolit. Với zeolit A, X, Y ... dung lượng hấp phụ H_2O ở 2 ÷ 4 mmHg đạt khoảng 20 ÷ 30%

1.4.2. Ứng dụng Zeolit trong xử lý nước thải

Do bề mặt riêng lớn của các Zeolit tự nhiên như Mordenit, Clenoptilonit nên khả năng “ giữ bẩn” của Zeolit là lớn, Clenoptilonit có thể lọc không những hạt

huyền phù lớn mà cả hạt keo có nguồn gốc Vô cơ và hữu cơ- Clenoptilonit có thể lọc được nước có độ đục cao $\approx 30 - 70$ mg/l hoặc có thể tới 52mg/l. Ngoài ra còn có thể lọc vi khuẩn.

Khả năng trao đổi ion cao kết hợp với ái lực lựa chọn đối với các cation làm cho Zeolit rất thích hợp trong việc xử lý nước thải. Zeolit tự nhiên rất có hiệu quả trong các hệ thống xử lý nước thải công nghiệp và thành phố. Dưới đây là danh sách những cation kim loại có thể bị loại ra khỏi nước thải bằng zeolit: Cu^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Al^{2+} , Cs^{2+} , Sr^{2+} .

1.4.3. Ứng dụng Zeolite hấp phụ xử lý thủy ngân trong nước

Các nhà nghiên cứu tại trường đại học Los Andes ở Colombia đã nghiên cứu khả năng loại bỏ thủy ngân của hai vật liệu là chất xúc tác FCC và Zeolit NaY. Diện tích bề mặt của Zeolit là $773 \text{ m}^2/\text{g}$ và của chất xúc tác FCC là $135 \text{ m}^2/\text{g}$. Hàng loạt các thí nghiệm được thực hiện để đánh giá khả năng hấp phụ của Hg^{2+} trong dung dịch đối với hai loại vật liệu này. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ Hg^{2+} tối đa của chất xúc tác FCC là $1,8561 \text{ mg/g}$ và của zeolit là $2,6845 \text{ mg/g}$. Đường cân bằng đẳng nhiệt được mô tả bằng mô hình Langmuir và Freundlich tuyến tính. Sau khi đã hấp phụ thủy ngân, họ tiến hành giải hấp và thu lại được diện tích bề mặt của Zeolit và chất xúc tác FCC tương ứng là $675 \text{ m}^2/\text{g}$, $87 \text{ m}^2/\text{g}$. Khả năng hấp phụ Hg^{2+} của vật liệu có sự thay đổi theo nhiệt độ. Tại nhiệt độ $25,4^\circ \text{C}$ thì khả năng hấp phụ Hg^{2+} giảm xuống, cụ thể là khả năng hấp phụ của FCC và Zeolit NaY lần lượt là $1,4671 \text{ mg/g}$; $1,0946 \text{ mg/g}$ (giảm 59,2%). Khi tăng nhiệt độ lên 35°C , khả năng hấp phụ Hg^{2+} của FCC giảm 9,33% nhưng Zeolit NaY tăng 54,7%. Có thể kết luận rằng khả năng hấp phụ Hg^{2+} của Zeolit NaY tăng theo nhiệt độ [11]

Vernon Somerset và cộng sự đã nghiên cứu việc sử dụng các Zeolit tổng hợp từ tro bay. Hàng loạt các thí nghiệm được thực hiện nhằm khảo sát khả năng loại bỏ ion Hg^{2+} trong nước của Zeolit tổng hợp. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng liều lượng tổng hợp Zeolit lên 5 – 20 g/l vào nước thải chứa thủy ngân trong quá trình xử lý thì nồng độ thủy ngân đã giảm từ $0,47 \text{ mg/kg}$ còn $0,17$

mg/kg tại pH = ¼ 4,5. Hiệu quả làm giảm nồng độ thủy ngân trong nước thải là 30%. [12]

A. Chojnacki và cộng sự đã nghiên cứu về việc áp dụng các Zeolit tự nhiên từ nhóm Clinoptilolite để loại bỏ thủy ngân từ các chất thải trong công nghiệp luyện đồng và nhà máy lọc dầu. Kết quả thu được cho thấy tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu là 1,21 meq/g. [13]

Ronald Frank Ambrosini và cộng sự đã nghiên cứu quá trình hấp phụ hơi thủy ngân từ các dòng khí khi tiếp xúc với vật liệu Zeolit có chứa lưu huỳnh bên trong các rây phân tử. Quy trình loại bỏ hơi thủy ngân từ các dòng khí được tiến hành bằng việc cung cấp một dòng khí có chứa hơi nước và chứa ít nhất là 0,02 µg hơi thủy ngân trong một mét khối khí, dòng khí có nhiệt độ từ 40 – 100 °C đi qua một khu vực hấp phụ có chứa lưới lọc tinh thể Zeolit có tỷ lệ SiO₂/Al₂O₃ = 2- 20. Trong rây phân tử Zeolit có chứa ít nhất 0,5% nguyên tố lưu huỳnh.[14]

Vào năm 2012, Nida M. Salem, A. Ahamad và AKL M. Awwad đã nghiên cứu hiệu quả của việc sử dụng Zeolit Tuff để loại bỏ thủy ngân trong dung dịch nước. Trong nghiên cứu này, tiến hành xác định những ảnh hưởng của chất hấp phụ ban đầu, pH và nhiệt độ. Kết quả thu được là khi tăng nhiệt độ từ 20 – 40 °C thì hiệu suất xử lý thủy ngân (II) là từ 70,04 – 98,89% với nồng độ thủy ngân ban đầu là 40 mg/l ở pH=9, thời gian tối ưu 60 phút.[15]

1.5. Một số vật liệu hấp phụ khác thường dùng để xử lý thủy ngân trong nước

K.P. Lisha và các cộng sự đã nghiên cứu và tổng hợp mangan dioxid nano bằng cách khử kalipemanganat bằng rượu etylic để ứng dụng trong xử lý ion thủy ngân trong dung dịch. Hàng loạt các thí nghiệm được thực hiện để đánh giá khả năng hấp phụ của Hg²⁺ trong dung dịch đối với loại vật liệu này. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ Hg²⁺ lên vật liệu mangan dioxid nano nhanh và hiệu quả hơn. Khả năng hấp phụ Hg²⁺ của vật liệu có sự thay đổi theo pH. Khi pH trong khoảng từ 6 – 9 cho hiệu suất xử lý ion thủy ngân là tối ưu. Xem xét đến những khó khăn trong việc xử lý vật liệu nano ra khỏi môi trường nước, các tác giả đã nghiên cứu việc cố định mangan dioxid nano lên Al₂O₃ và composit, kết quả nghiên cứu đã

chứng minh được đó là vật liệu hấp phụ hiệu quả Hg^{2+} từ nước thải sản xuất Xut - Clo.[16]

Vật liệu Silica–dithizone (Sil-dtz) được Antonio R. Cestari và các cộng sự nghiên cứu và tổng hợp để hấp phụ Hg^{2+} trong dung dịch tại pH = 6. Tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến thời gian cân bằng của quá trình hấp phụ Hg^{2+} lên vật liệu và thấy rằng nhiệt độ $45^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ là nhiệt độ tối ưu cho quá trình hấp phụ. Ở khoảng nhiệt độ này, Hg^{2+} đã tạo phức với Dithizone trên bề mặt silica với tỷ lệ là 1:1.[17]

P. Miretzky và cộng sự đã tổng quan các công trình nghiên cứu về khả năng loại bỏ Hg^{2+} từ Chitosan và dẫn xuất của nó. Chitosan thu được bằng việc tách muối kiềm đã được deacetylation của chitin. Khả năng hấp phụ của chitosan phụ thuộc vào nguồn gốc của polysaccharide, và vào điều kiện thực nghiệm, để xác định mức độ deacetylation. Để tăng độ bền của Chitosan người ta tạo liên kết ngang với glutaraldehyde hoặc epichlorohydrin với tỷ lệ khác nhau.[18]

Vào năm 2006, Changmei Sun và các cộng sự đã công bố một loại vật liệu mới có khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} trong dung dịch. Đó là một loại nhựa dạng phức càng cua, chứa S, N và O (kí hiệu là PSME–EDA). Nhựa này được tổng hợp từ vật liệu: poly(2-hydroxyethylmercaptomethylstyrene) (PSME) và diethanolamine (EDA). Cấu trúc của nó được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích FTIR, SEM, XRD. Khả năng hấp phụ của nhựa này được nghiên cứu đối với ion thủy ngân. Tải trọng hấp phụ cực đại của PSME–EDA là: 1,1 mmol/g đối với ion Hg^{2+} 2M ở nhiệt độ 25°C . Nghiên cứu này cũng đã khảo sát được một vài yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ như: nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ. Kết quả cho thấy, sự hấp phụ được điều khiển bởi màng khuếch tán chất lỏng, khi tăng nhiệt độ thì khả năng hấp phụ của vật liệu tăng lên. Các giá trị ΔG , ΔH và ΔS ở nhiệt độ 25°C tương ứng là: $-7,99 \text{ kJmol}^{-1}$; $22,5 \text{ kJmol}^{-1}$ và $34,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Nhựa PSME–EDA được nghiên cứu các đặc trưng trên phổ X-ray hoặc phổ XPS [19].

Hiện nay, còn xuất hiện một số loại vật liệu hấp phụ hơi thủy ngân khác như: Sắt (III) oxit (Fe_2O_3), Sắt (III) oxit (Fe_2O_3) trên nền TiO_2 , FeS_2 , H_2S trên nền sắt.

Masaki Ozaki và các cộng sự đã nghiên cứu vật liệu mang H_2S trên nền sắt, các tác giả đã đề xuất cơ chế hấp phụ là do Hg^0 phản ứng với H_2S nền sắt tạo thành HgS . Do nồng độ thủy ngân ra là rất thấp (cỡ ppb) nên các nhà khoa học đã nghiên cứu thiết kế một loại thiết bị bay hơi trực tiếp thủy ngân kim loại và hấp phụ hơi thủy ngân với quy mô phòng thí nghiệm. Cả quá trình bay hơi và hấp phụ thủy ngân được giữ cố định ở nhiệt độ $80^{\circ}C$. Các tác giả đã tiến hành thí nghiệm nghiên cứu bản chất liên kết của thủy ngân với vật liệu. Kết quả thấy rằng chúng tạo liên kết bền tương tự HgS và khả năng tạo liên kết phụ thuộc vào từng loại vật liệu và từng điều kiện phản ứng [20].

Z.Li và các cộng sự thuộc trường Đại học Michigan đã nghiên cứu sự hấp phụ thủy ngân trên vật liệu than hoạt tính từ tro bay thấy rằng lượng thủy ngân hấp phụ tối ưu là 91% tổng lượng thủy ngân bị hấp phụ ở nhiệt độ $400^{\circ}C$ trong 4h với lưu lượng dòng vào là 100ml/phút – 800ml/phút với hàm lượng thủy ngân có từ $0.001mg/m^3 - 0.003mg/m^3$ [21].

Nhóm nghiên cứu Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Alan E. Bland, Roddie R. Judkins cho rằng, có thể hấp phụ hơi thủy ngân bằng vật liệu hấp phụ thủy ngân trên nền can xi, petroleum coke, zeolit, tro bay và các loại than được xử lý hoá học khác. Các tác giả đã đưa ra phương pháp ADA sử dụng chất hấp phụ để thu hồi và tách loại thủy ngân từ khí đốt nhiên liệu. Phương pháp này được dựa trên khả năng của các kim loại quý có thể hấp phụ liên tục một lượng lớn thủy ngân trong khí đốt nhiên liệu và giải hấp thủy ngân khi tăng nhiệt độ các khí đốt nhiên liệu này lên vài trăm độ [22].

Chương II: THỰC NGHIỆM

2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

- ❖ Mục tiêu của đề tài: đánh giá dung lượng hấp phụ ion Hg trong môi trường nước của vật liệu Zeolit biến tính.
- ❖ Nội dung nghiên cứu:
 - Khảo sát khả năng hấp phụ ion thủy ngân của vật liệu Zeolit biến tính bằng dung dịch Brom tại các nồng độ khác nhau và lựa chọn nồng độ ngâm tẩm thích hợp.
 - Khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} của vật liệu.
 - Chụp phổ SEM đối với vật liệu để xác định đặc trưng của vật liệu. Trên cơ sở đó giải thích quá trình hấp phụ xảy ra trên vật liệu Zeolit.

2.2. Nguyên vật liệu và hóa chất sử dụng

2.2.1. Nguyên vật liệu

Zeolit được sử dụng trong thí nghiệm có thành phần là $1NaO:1Al_2O_3:2.8SiO_2 \cdot xH_2O$, kích thước hạt 1 - 2 mm, độ bền cơ học 3,5 – 4,5 kg, độ hấp phụ nước 28%.



Hình 2.1. Vật liệu Zeolit

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

a. Hóa chất, thuốc thử

- Nước cất đề ion hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.
- Dung dịch Brom tại các nồng độ 0,1% ; 0,2% ; 0,3% ; 0,4% ; 0,5%

Dung dịch Brom ban đầu có nồng độ 99%, tiến hành pha thành các dải nồng độ như ở trên, theo bảng sau

Bảng 2.1. Cách pha dải dung dịch Brom biết trước nồng độ

STT	Nồng độ C%	Thể tích hút (ml)	Định mức (ml)
1	0,1	0,5	500
2	0,2	1	500
3	0,3	1,5	500
4	0,4	2	500
5	0,5	2,5	500

- HCl 1N, NaOH 1N, HNO₃ 1:1

- Dung dịch EDTA (Ethylendiamin Tetraacetic Acid) với các nồng độ 0,001M; 0,005M; 0,01M; 0,05M; 0,1M.

EDTA được sử dụng trong thí nghiệm này có công thức hóa học là C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂.2H₂O (Disodium EDTA), dạng bột, màu trắng, tan trong nước, có xuất xứ Trung Quốc.

Tiến hành pha các dải nồng độ theo bảng sau:

Bảng 2.2. Cách pha dung dịch EDTA

STT	Nồng độ C _M	m _{EDTA} (g)	V _{dd} (ml)
1	0,001	2,36	100
2	0,005	1,18	100
3	0,01	0,236	100
4	0,05	0,118	100
5	0,1	0,0236	100

- SnCl_2 10% : hòa tan 10g SnCl_2 với 20ml dung dịch HCl đặc, định mức trong bình định mức 100ml
- Dung dịch HgCl_2 2000mg/l gốc : cân chính xác 2,7080g HgCl_2 khan bằng cân phân tích. Pha HgCl_2 trong 20ml dung dịch HCl 10%. Sau đó định mức bằng nước cất đến 1000ml.
- Dung dịch HgCl_2 50mg/l: Dùng pipet lấy chính xác 25ml dung dịch HgCl_2 2000mg/l, định mức bằng nước cất đến 1000ml.
- Dung dịch thủy ngân tiêu chuẩn: Chuẩn bị một dãy chuẩn từ $1\mu\text{g/l}$ đến $8\mu\text{g/l}$ bằng cách pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc. Dãy chuẩn này được chuẩn bị hàng ngày trước khi phân tích.
- Dung dịch Kali pemanganat 50g/l: Hòa tan 50g Kali pemanganat vào nước, pha loãng thành 1 lít. Pha chế dung dịch này cần cẩn thận để tránh các hạt không tan hoặc tạo huyền phù. Chứa dung dịch trong bình thủy tinh màu tối có nút thủy tinh.

b. Dụng cụ và thiết bị

❖ Cân phân tích, cân kỹ thuật

- Cân phân tích: model AFA 210 LC – hãng Adam – Anh, khối lượng cân tối đa là 210g, độ chính xác 0,0001g.

❖ Tủ hút, tủ sấy, lò nung

- Tủ sấy: hãng sản xuất Shellab – USA, phạm vi nhiệt độ từ 40°C – 240°C , nguồn điện 220 – 230V/ 50 – 60Hz.

- Lò nung: model EFL 11/6B – UK, nhiệt độ nung tối đa 1100°C , nhiệt độ hoạt động liên tục 1000°C ,

❖ Máy lắc

- ❖ Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh AAS - MVU có giới hạn phát hiện $0,5\mu\text{g/L}$ (AA-6800, Shimadzu, Nhật Bản).

Bảng 2.3: Thông số kỹ thuật

STT	Thông số kỹ thuật
Khoảng bước sóng	190 - 900 nm
Đèn catốt rỗng	Khay đèn với 8 vị trí, có thể lắp đồng thời 8 đèn catốt rỗng
Chế độ trắc quang (Photometric mode)	Chế độ ngọn lửa: Optical single beam Chế độ lò graphít: Electrical double beam
Chế độ đèn	Emission, Non-BGC, BGC-D2, BGC-SR and D2
Chế độ hiệu chỉnh tín hiệu nền	High-speed self-reversal method (BGC-SR), high-speed deuterium lamp method (BGC-D2)
Khí đốt	Axetylen - không khí, N ₂ O - không khí...
Khí mang	Argon

- Pipet : 1; 2; 5; 10; 20; 25 mL
- Cốc thủy tinh 100; 250 mL
- Bình tam giác 100; 250 mL
- Bình định mức các loại : 5; 10; 25; 50; 100; 500; 1000 mL
- Phễu thủy tinh, đĩa thủy tinh, giấy lọc.

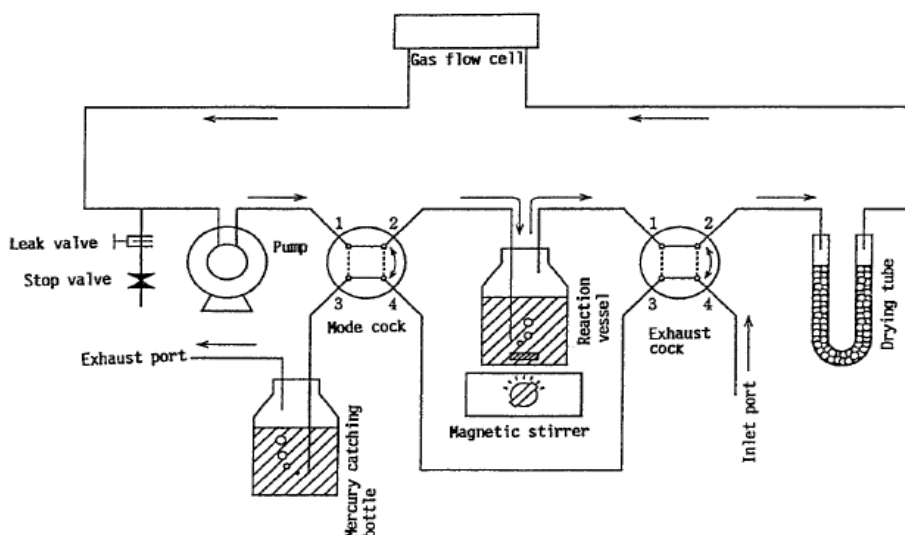
2.3. Phương pháp phân tích sử dụng trong thực nghiệm

2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng Hg

* Nguyên tắc: dựa trên sự hấp thụ chọn lọc các bức xạ cộng hưởng của nguyên tử ở trạng thái tự do của nguyên tố cần xác định. Đầu tiên thực hiện quá trình hoá hơi và nguyên tử hoá mẫu tạo ra các đơn nguyên tử. Điều này được thực hiện ở nhiệt độ cao nhờ nguồn nhiệt là ngọn lửa đèn khí hoặc tác dụng nhiệt của lò graphite. Trong điều kiện nhiệt độ không quá cao (1500- 3000⁰C), đa số các nguyên tử tạo thành ở trạng thái cơ bản. Chiều chùm tia bức xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích qua đám hơi nguyên tử vừa điều chế được. Do các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng nên cường độ của chùm bức xạ đi qua mẫu giảm. Đo

độ hấp thụ quang và căn cứ vào đường chuẩn để xác định hàm lượng nguyên tố có trong mẫu.

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



Hình 2.2. Sơ đồ khối thiết bị phân tích Hg

*Một số thông số chạy máy

Chế độ đo phổ hấp thụ nguyên tử của Hg:

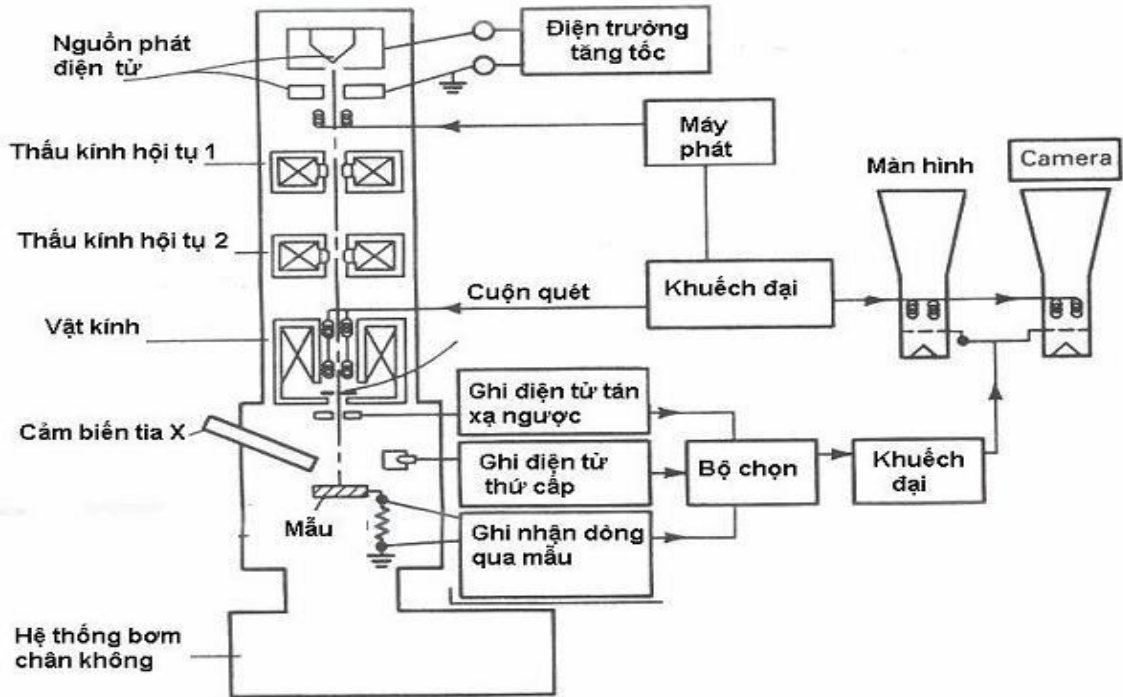
Bước sóng	253,7nm
Cường độ dòng đèn catot rỗng	4,0 mA
Khe sáng	0,5 nm
Chế độ đèn catot rỗng	BGC – D2
Chế độ đo	Bay hơi lạnh
Chiều cao Burner	22 mm

2.3.2. Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

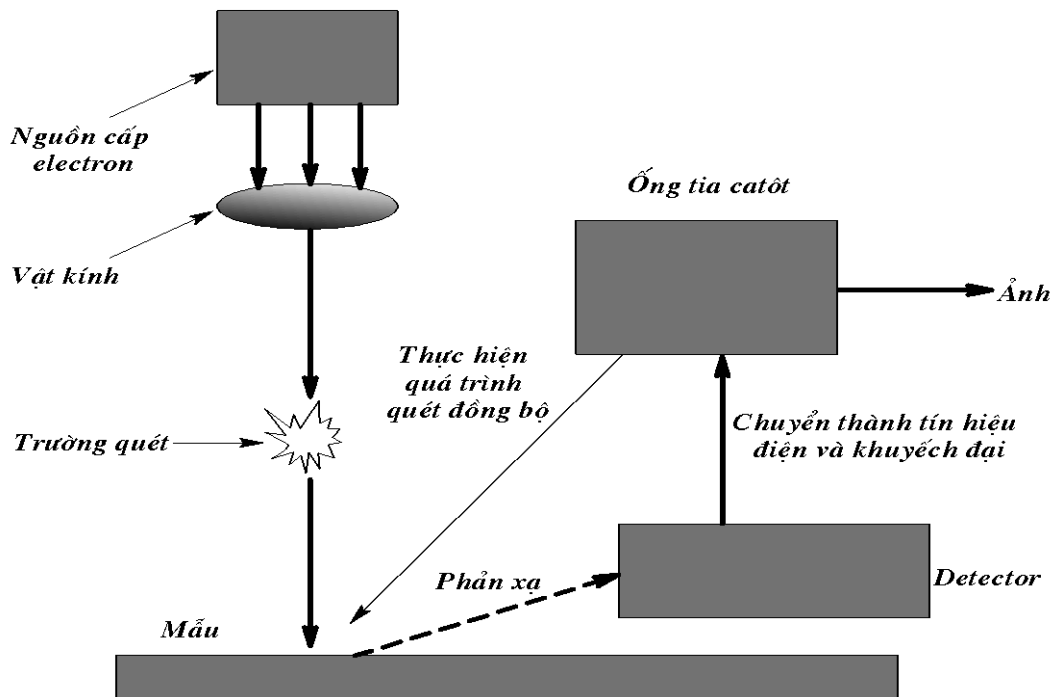
a. SEM

Nhờ khả năng phóng đại, tạo ảnh rõ nét và chi tiết, kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho phép xác định kích thước và hình dạng vật liệu. Phương pháp SEM có thể thu được những ảnh có chất lượng ba chiều cao, có sự rõ nét hơn và không đòi hỏi sự phức tạp trong khâu chuẩn bị mẫu. Tuy nhiên phương pháp này lại cho hình ảnh với độ phóng đại nhỏ hơn TEM. Phương pháp SEM đặc biệt hữu dụng vì nó

cho độ phóng đại có thể thay đổi từ 10 đến 100.000 lần với hình ảnh rõ nét, hiển thị 3 chiều phù hợp cho việc phân tích hình dạng và phân tích cấu trúc.



Hình 2.3. Sơ đồ khối kính hiển vi điện tử quét



Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét

Hình 2.4 là sơ đồ đơn giản của thiết bị SEM, chùm electron từ ống phóng được đi qua một vật kính và được lọc thành một dòng hẹp. Vật kính chứa một số

cuộn dây (cuộn lái electron) được cung cấp với điện thế không đổi, cuộn dây tạo nên một điện từ trường tác động lên chùm electron, từ đó chùm electron sẽ quét lên bề mặt mẫu tạo thành một tường quét. Tín hiệu của cuộn lái cũng được chuyển đến ống Katot để điều chỉnh quá trình quét ảnh trên màn hình đồng bộ với quá trình quét electron trên bề mặt mẫu. Khi chùm e đập vào bề mặt mẫu tạo thành một tập hợp các hạt thứ cấp đi tới Katot, tại đây nó được chuyển thành tín hiệu và được khuếch đại. Tín hiệu được gửi tới ống tia Katot và được quét lên màn hình nên ảnh. Độ nét của ảnh được xác định bởi số hạt thứ cấp vào ống tia Katot, số hạt này lại phụ thuộc vào góc bắn ra của electron khỏi bề mặt mẫu, tức là phụ thuộc vào mức độ lồi lõm của bề mặt. Vì thế ảnh thu được sẽ phản ánh diện mạo của bề mặt vật liệu.

b.EDS

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

2.4. Quy trình biến tính Zeolit bằng dung dịch Brôm

Zeolit được rửa sạch và sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 60°C trong 12 giờ.

Cân chính xác vào mỗi bình tam giác 2g Zeolit, dùng pipet lấy vào mỗi bình 5ml dung dịch Brôm có các nồng độ 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,4%; 0,5%. Sau đó đậy kín bình tam giác để tránh dung môi bay hơi và lắc trên máy lắc trong 5h với tốc độ lắc là 150 vòng/ phút. Lọc và rửa sạch vật liệu bằng nước cất đến pH trung tính và nung trong lò nung tại nhiệt độ 350°C trong vòng 6h.

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

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

Cân 0,5g Zeolit đã được ngâm tẩm tại các nồng độ 0,1%; 0,2%; 0,3%; 0,4%; 0,5% vào 5 bình tam giác 100 mL. Dùng pipet hút chính xác 50ml dung dịch

HgCl₂ vào các bình tam giác, lắc trong vòng 1 giờ với tốc độ lắc là 150 vòng/ phút rồi lọc lấy dung dịch. Sau đó tiến hành phân tích nồng độ thủy ngân còn lại trong dung dịch và tính toán lượng thủy ngân đã bị hấp phụ trên vật liệu.

Zeolit được ngâm tẩm tại nồng độ nào cho tải trọng hấp phụ tốt nhất sẽ được chọn làm vật liệu để khảo sát ảnh hưởng của pH, thời gian và nồng độ thủy ngân ban đầu tới quá trình hấp phụ thủy ngân.

2.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Cân 0,5 g vật liệu cho vào 5 bình tam giác 100 mL sạch, cho tiếp vào mỗi bình 50 ml dung dịch HgCl₂ 50 mg/L. Sau đó tiến hành điều chỉnh pH tại các giá trị pH khác nhau. Dùng NaOH và HCl 1N điều chỉnh pH của dung dịch có giá trị pH lần lượt là 2, 4, 6, 8, 10. Lắc tại nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian 60 phút với tốc độ 150 vòng/ phút. Sau đó xác định lại nồng độ ion Hg²⁺ trong dung dịch và tính toán dung lượng hấp phụ để lựa chọn khoảng pH tối ưu.

2.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Cân 0,5 g vật liệu vào 7 bình tam giác 100 mL, cho lần lượt vào mỗi bình 50 ml dung dịch HgCl₂. Sau đó điều chỉnh pH của dung dịch.

Khảo sát khả năng hấp phụ thủy ngân trên vật liệu với các khoảng thời gian hấp phụ lần lượt là: 10 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút và 240 phút.

Xác định lại nồng độ ion Hg²⁺ trong dung dịch và xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu để lựa chọn thời gian hấp phụ tối ưu.

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

Với giá trị của thời gian hấp phụ và pH của dung dịch HgCl₂ đã lựa chọn, tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg²⁺ của Zeolit tại các nồng độ khác nhau (30; 50; 100; 150; 200; 250; 300 mg/l. Sau khi lắc xong thì lọc lấy dung dịch và xác định hàm lượng ion Hg²⁺ trong dung dịch.

Tiến hành tương tự với vật liệu Zeolit chưa ngâm tẩm để so sánh khả năng hấp phụ giữa vật liệu đã được ngâm tẩm và chưa ngâm tẩm.

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

Lấy 5 bình tam giác, cho vào mỗi bình 0,5g vật liệu và 50mL dung dịch HgCl₂ 50mg/L. Lắc, lọc lấy vật liệu, rửa sạch bằng nước cất.

Cho lần lượt vào 5 bình tam giác 50 ml EDTA với các nồng độ 0,1; 0,5; 1; 2; 5 M. Tiến hành lắc trong 90 phút để giải hấp Hg(II) hấp phụ trên vật liệu. Lọc lấy dung dịch rồi xác định nồng độ Hg²⁺ trong dung dịch.

Tiếp tục cho vật liệu đã giải hấp lần 1 để hấp phụ Hg(II) 50mg/L lần 2, sau đó lại thực hiện quá trình giải hấp như trên để nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu.

Chương III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

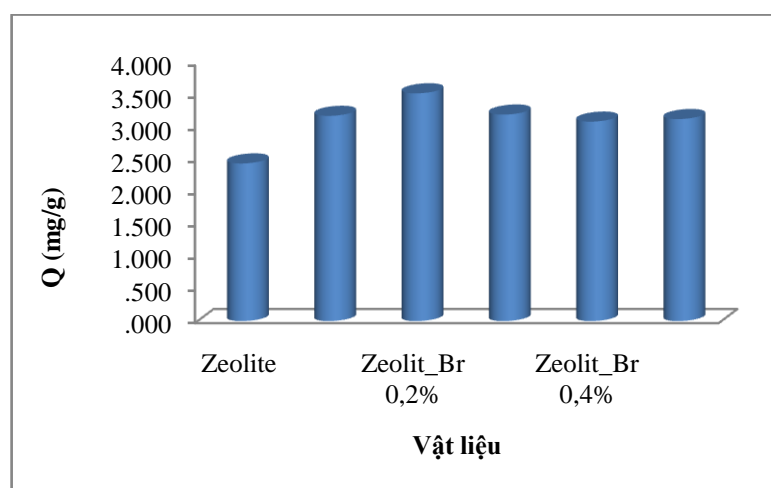
3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Br

Khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} của vật liệu Zeolit biến tính bằng dung dịch Br tại các nồng độ 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 %. Kết quả của quá trình hấp phụ được thể hiện ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Dung lượng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brôm tại các nồng độ khác nhau

Vật liệu	C_o (mg/l)	C_f (mg/l)	Q(mg/g)	Hiệu suất (%)
Zeolit	50	25,5	2,45	49
Zeolit- Br 0,1%	50	18,1	3,19	63,8
Zeolit- Br 0,2 %	50	14,6	3,54	70,8
Zeolit- Br 0,3 %	50	17,9	3,21	64,2
Zeolit- Br 0,4 %	50	19	3,1	62
Zeolit- Br 0,5 %	50	18,6	3,14	62,8



Hình 3.1. Đồ thị khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brôm tại các nồng độ khác nhau

❖ Nhận xét

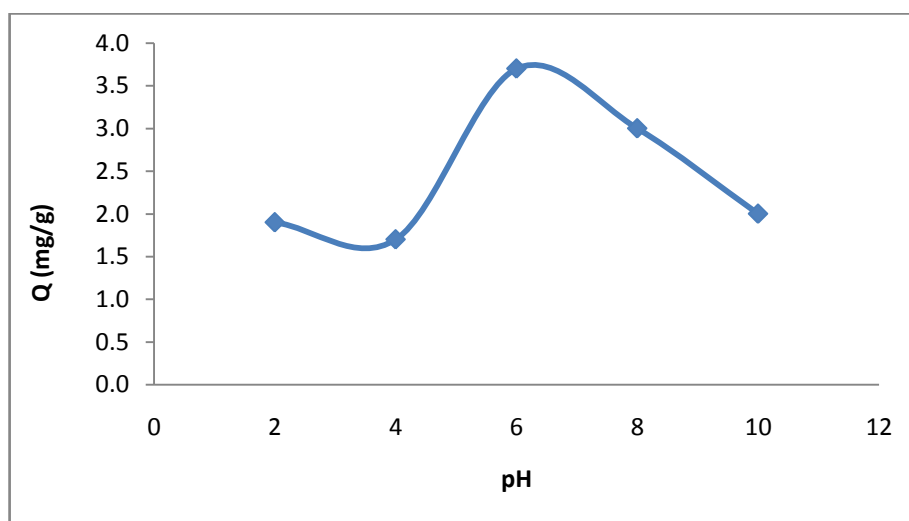
Từ kết quả ở bảng 3.1 cho thấy tải trọng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brôm tại các nồng độ 0,1% - 0,5% có giá trị tương ứng là 3,19; 3,54; 3,21; 3,1; 3,14mg/g cao hơn của Zeolit chưa biến tính(2,45mg/g). Vật liệu biến tính bằng dung dịch Brôm 0,2% có tải trọng hấp phụ lớn nhất (3,54mg/g). Do đó, vật liệu Z-Br 0,2% được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của pH

Khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Br 0,2% với các giá trị pH lần lượt là: 2, 4, 6, 8, 10. Kết quả của quá trình hấp phụ được chỉ ra ở bảng 3.2 :

Bảng 3.2. Dung lượng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Brôm tại các giá trị pH khác nhau

pH	C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	Q (mg/g)	Hiệu suất (%)
2	50	31	1,9	38
4	50	33	1,7	34
6	50	13	3,7	74
8	50	20	3	60
10	50	30	2	40



Hình 3.2. Mối quan hệ giữa tải trọng hấp phụ và pH

❖ Nhận xét

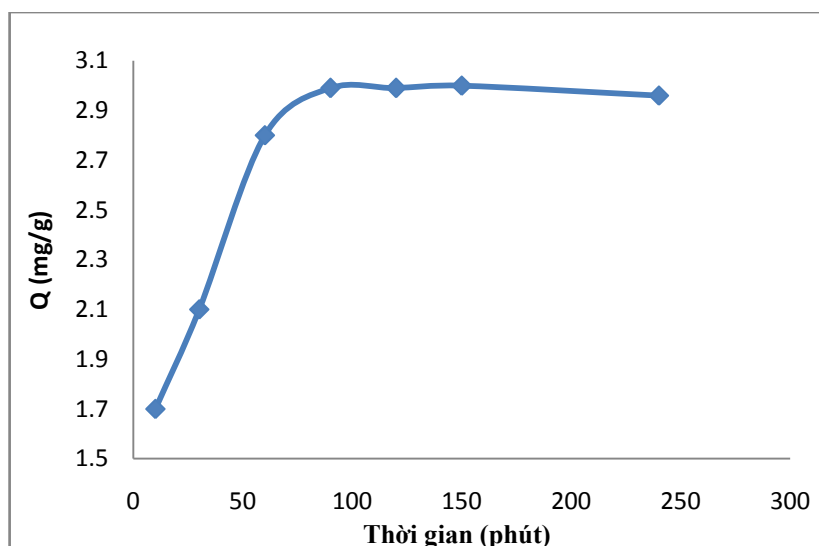
Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của vật liệu được thể hiện trong hình 3.2 cho thấy pH của dung dịch có ảnh hưởng rõ rệt tới quá trình hấp phụ ion Hg^{2+} của Z-Br. Khi thay đổi giá trị pH của dung dịch thì độ hấp phụ của dung dịch cũng thay đổi. Giá trị của pH từ 2 – 4 và từ 6 – 10 thì độ hấp phụ giảm, giá trị pH tại 6 cho độ hấp phụ là tối ưu nhất.

3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian

Khảo sát khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} của Zeolit biến tính bằng dung dịch Br 0,2% với pH của dung dịch là 6, tại các khoảng thời gian lần lượt là: 10, 30, 60, 90, 120, 150, 240 . Kết quả của quá trình hấp phụ được chỉ ra ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu Zeolit được biến tính bằng dung dịch Br 0,2%

Thời gian (phút)	C_0 (mg/mL)	C_f (mg/mL)	Q (mg/g)	Hiệu suất (%)
10	50	33	1,7	34
30	50	29	2,1	42
60	50	22	2,8	56
90	50	20,1	2,99	59,8
120	50	20,1	2,99	59,8
150	50	20	3	60
240	50	20,4	2,96	59,2



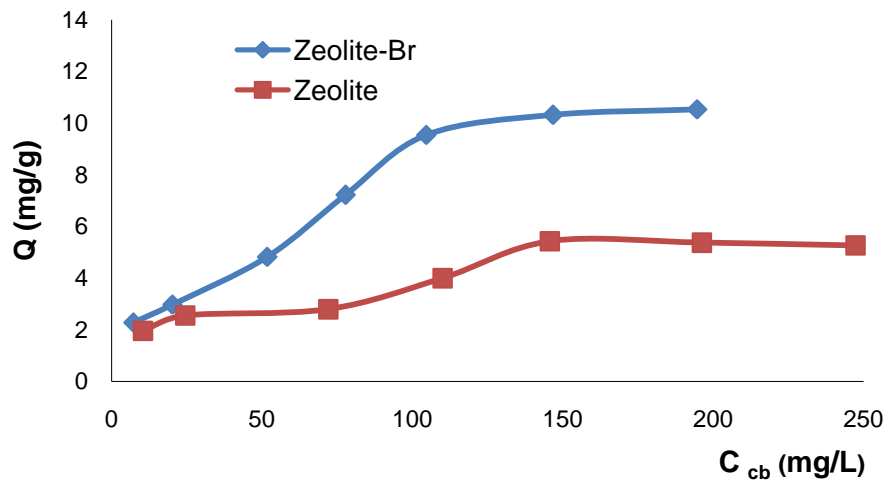
Hình 3.3. Mối quan hệ giữa tải trọng hấp phụ và thời gian

❖ Nhận xét

Kết quả khảo sát thể hiện trong hình 3.3 cho thấy tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu tăng dần theo thời gian, sau đó không thay đổi ở các giá trị thời gian 90 phút, 120 phút, 150 phút, 240 phút. Do đó thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu là 90 phút, ta chọn thời gian hấp phụ tối ưu là 90 phút.

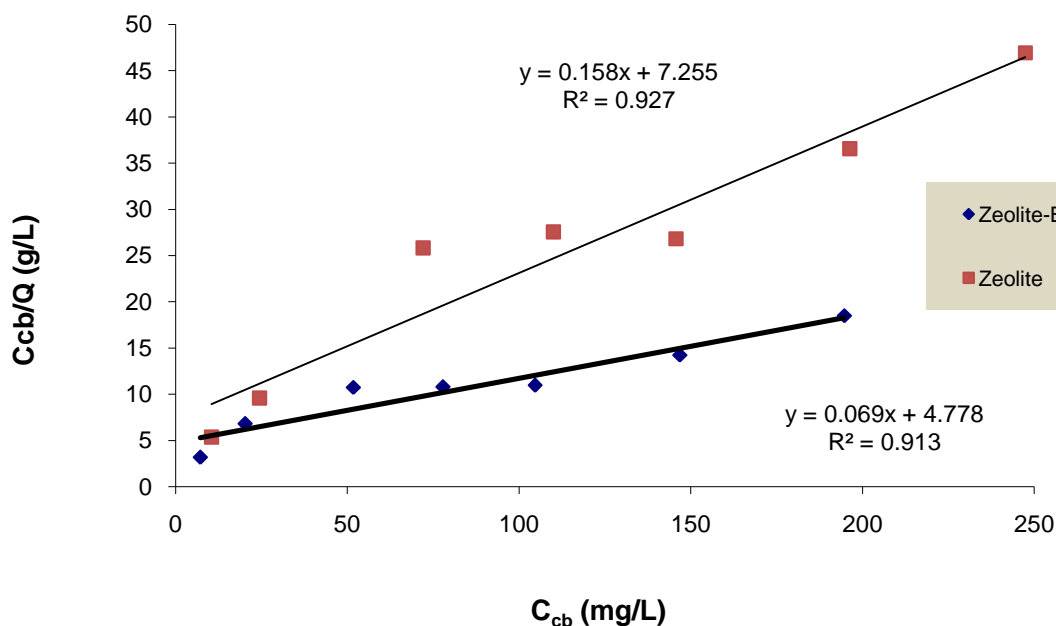
3.2. Đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu

Tiến hành khảo sát nồng độ đầu với pH = 6 và thời gian hấp phụ là 90 phút của vật liệu Zeolit được biến tính bằng dung dịch Br 0,2% và vật liệu chưa ngâm tẩm.



Hình 3.4. Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa C_{cb} và Q

Từ hình 3.4 cho thấy tải trọng hấp phụ của vật liệu tăng khi tăng nồng độ Hg ban đầu.



Hình 3.5. Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa C_{cb} và C_{cb}/Q

Giả thiết quá trình hấp phụ Hg(II) của vật liệu phù hợp với phương trình Langmuir và sử dụng phương trình Langmuir để xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.

Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu tính theo công thức: $Q_{max} = 1/ta$

Tải trọng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir của vật liệu Zeolit là $1/0,158 = 6,329$ (mg/g), của Zeolit-Br là $1/0,069 = 14,493$ (mg/g)

3.3. Đánh giá khả năng giải hấp Hg(II) của vật liệu

Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp lần 1 của vật liệu được thể hiện trong bảng 3.4

Bảng 3.4. Kết quả giải hấp Hg²⁺ trên vật liệu bằng dung dịch EDTA (lần 1)

TT	Nồng độ dung dịch giải hấp (M)	Hiệu suất giải hấp (%)
1	0,1	98.32
2	0,05	91.20
3	0,01	83.34
4	0,005	83.58
5	0,001	71.05

Khi nồng độ dung dịch EDTA là 0,1M thì lượng Hg^{2+} hấp phụ trên vật liệu được giải hấp gần như hoàn toàn (98,32%).

Để đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu đã hấp phụ, tiến hành quá trình hấp phụ và giải hấp như trên. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.5.

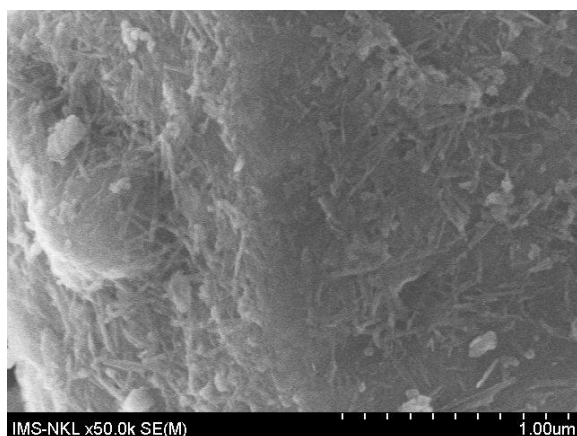
Bảng 3.5. Kết quả giải hấp Hg^{2+} trên vật liệu bằng dung dịch EDTA (lần 2, 3)

TT	Nồng độ dung dịch giải hấp (M)	Hiệu suất giải hấp lần 2 (%)	Hiệu suất giải hấp lần 3 (%)
1	0,1	90.59	90.69
2	0,05	83.98	81.22
3	0,01	71.92	80.06
4	0,005	68.96	66.60
5	0,001	59.28	43.00

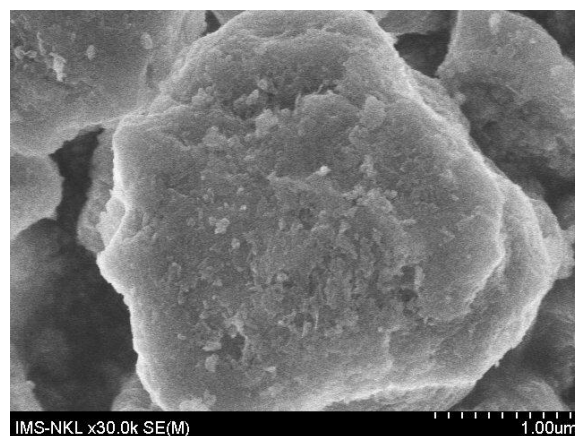
Từ bảng 3.5 cho thấy với dung dịch EDTA 0,1M, hiệu suất giải hấp lần 2 vẫn rất cao (90,59%). Hiệu suất giải hấp lần 3 (90,69%) gần tương đương với hiệu suất giải hấp lần 2. Điều này cho thấy khả năng tái sử dụng của vật liệu chế tạo là rất cao.

3.4. Đánh giá đặc trưng của vật liệu

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



Hình 3.6. Zeolit chưa biến tính



Hình 3.7. Zeolit biến tính

Từ hình 3.6 và hình 3.7 có thể nhận thấy quá trình biến tính đã làm thay đổi bề mặt của vật liệu.

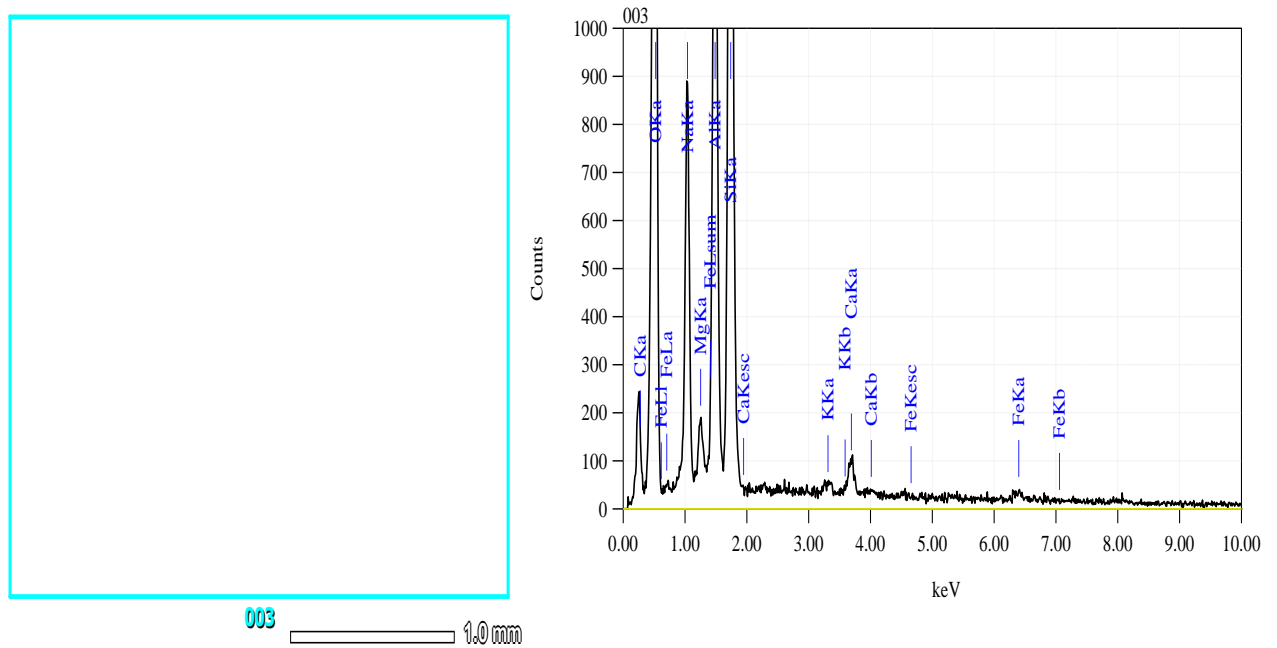
3.4.2. Đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua dữ liệu EDS

Thành phần vật liệu có sự thay đổi đối với Zeolit ban đầu, Zeolit biến tính và Zeolit đã qua hấp phụ

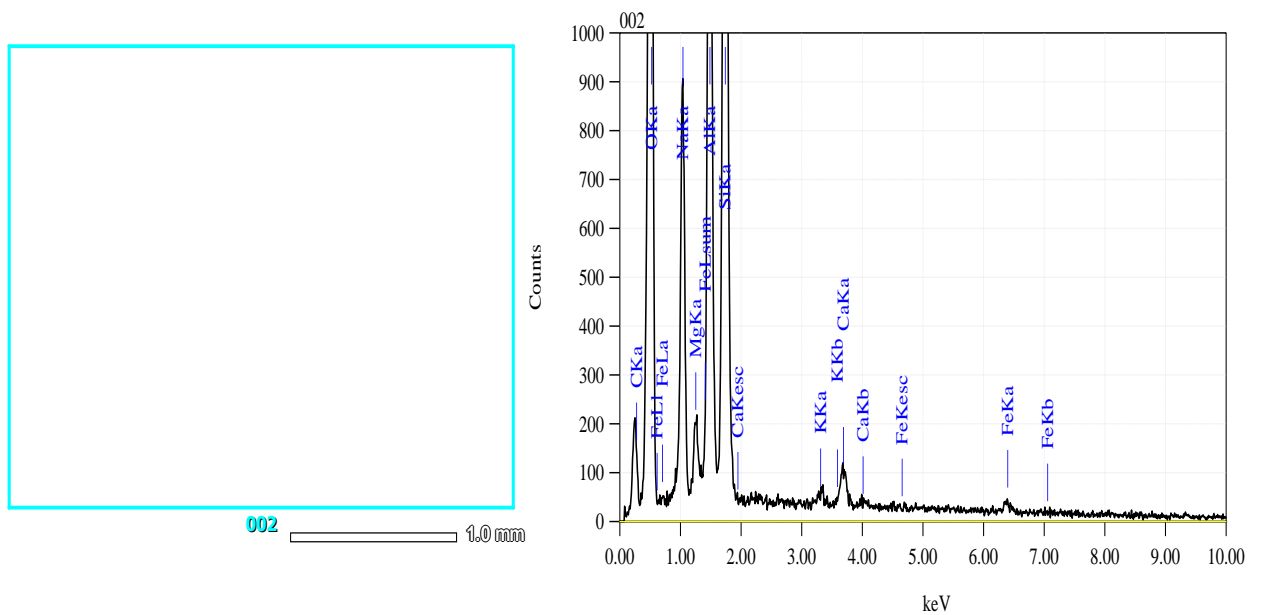
Bảng 3.6. Thành phần vật liệu Zeolit ban đầu, Zeolit đã qua ngâm tẩm và Zeolit đã hấp phụ Hg.

Vật liệu	C (%)	O (%)	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)	Hg (%)
Zeolit	4,00	48,12	9,48	1,43	14,14	20,76	0,29	1,14	0,64	
	4,20	48,48	9,25	1,34	14,11	21,01	0,21	0,84	0,56	
	4,00	48,74	9,97	1,21	14,09	20,25	0,23	1,00	0,50	
Zeolit-Br 0,2%	3,70	47,95	9,62	1,45	14,22	21,24	0,19	1,05	0,58	
	3,70	48,18	9,48	1,38	14,28	21,12	0,29	0,92	0,65	
	3,70	48,38	9,64	1,40	14,00	21,24	0,25	1,02	0,37	
Zeolit - Hg	4,67	47,11	8,75	1,64	13,99	20,88	0,31	0,84	0,70	1,13
	4,00	46,80	9,39	1,41	14,19	20,94	0,29	1,06	0,62	1,30
	4,40	47,72	8,90	1,55	13,91	20,86	0,34	0,75	0,43	1,14

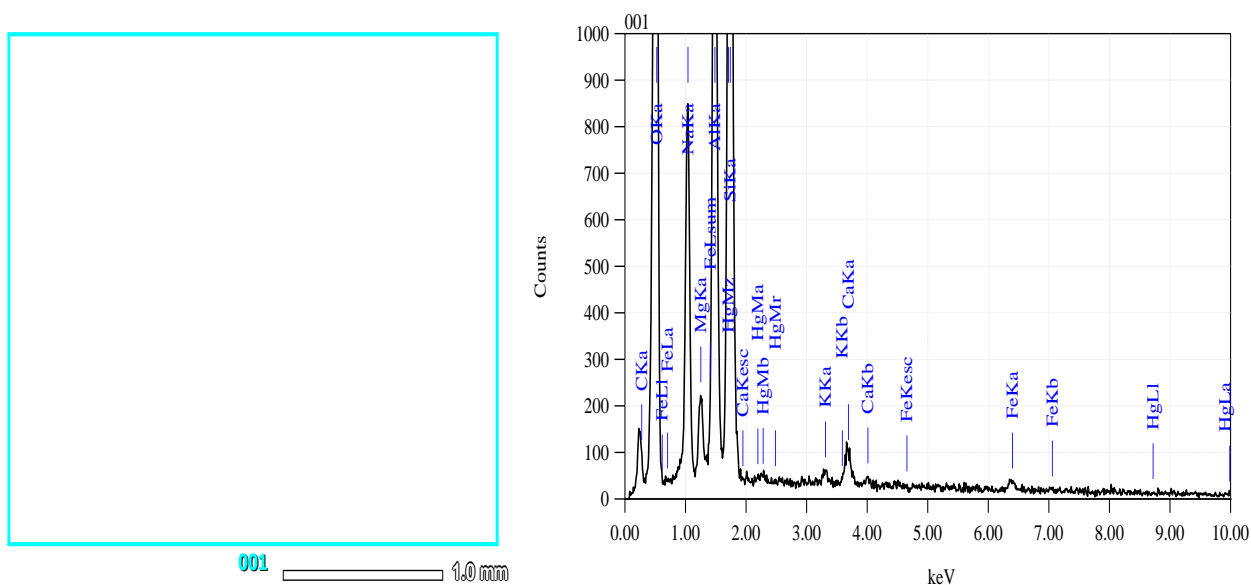
❖ Nhận xét: qua kết quả chụp EDS - chụp thành phần các nguyên tố có trong vật liệu, ta thấy có sự thay đổi về thành phần các nguyên tố trước và sau khi biến tính, đặc biệt là sự xuất hiện của nguyên tố thủy ngân trong vật liệu sau khi hấp phụ.



Hình 3.8. Phổ EDS của Zeolit



Hình 3.9. Phổ EDS của Zeolit biến tính bằng dung dịch Br 0,2%



Hình 3.10. Phổ EDS của Zeolit biến tính bằng dung dịch Br 0,2% đã hấp phụ ion Hg

KẾT LUẬN

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

1. Đưa ra được quy trình biến tính vật liệu Zeolit bằng dung dịch Brôm.
2. Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như nồng độ dung dịch ngâm tẩm, pH, thời gian và lựa chọn được các giá trị tối ưu như: nồng độ dung dịch ngâm tẩm là 0,2%, pH = 6, thời gian là 90 phút
3. Đã khảo sát đánh giá được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu chế tạo là 14,493mg/g và cơ chế hấp phụ của vật liệu có thể tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.
4. Bước đầu đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua các dữ liệu SEM và EDS cho thấy bề mặt của Zeolit đã có sự thay đổi. Từ phổ EDS của Zeolit sau hấp phụ cho thấy sự có mặt của thủy ngân trong thành phần các nguyên tố của vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Các trang bài Việt Nam

- [1]. Hoàng Nhân (năm 1999), Hóa học vô cơ, Tập 3, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
- [3]. <http://www.thiennhien.net/2008/11/10/nguy-co-o-nhiem-thuy-ngan-tu-cac-nganh-san-xuat>
- [4]. “Tình trạng ô nhiễm trên những dòng sông ở Việt Nam” – Viện nghiên cứu môi trường
- [5] “Một số phương pháp xử lý nước ô nhiễm”
[http://www.scribd.com/doc/80857810/30/III-2 phương pháp oxy hoá và khử](http://www.scribd.com/doc/80857810/30/III-2-phuong-phap-oxy-hoa-va-khu)
- [6]. “Xử lý nước thải bằng phương pháp hóa lý” - Chương 3- Bài giảng Kỹ thuật xử lý nước thải – Thạc sỹ Lâm Vĩnh Sơn
- [7]. “Các tính chất cơ bản của Zeolit” – Viện Công nghệ hóa học - <http://congnghehoahoc.wordpress.com>.

Các bài viết nước ngoài

- [2]. Jan H. Mol, Joyce S. Ramsl, Carlos Lietar, and Marc Verloo (2000), “Mercury contamination in Freshwater, Estuarine, and Marine Fishes in Relation to Small-Scale Gold Mining in Suriname, South America”
- [11] J.Juyo, J. Tirano, G. Camargo, J. Moreno – Paján. “ Kinetic Studies on Enhanced Mercury Adsorption in Zeolite NaY and Waste FCC Catalyst”
- [12] Vernon Somerset, Leslie Petrik, Emmanuel Iwoha, (2007). “Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. The removal of mercury and lead ions from wastewater”
- [13] A. Chojnacki, J. Hoffmann, H. Gorecki, K. Chojnacka(2004), “The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale”.
- [14] Ronald Frank Ambrosini và cộng sự, 1978, “Selective adsorption of mercury from gas streams”.

- [15]. Nida M. Salem, A. Ahamad và AKL M. Awwad, 2012, “Chemical Modification of Zeolitic Tuff for Removal of Hg(II) from Water”
- [16]. K.P. Lisha, Shihabudheen M. Maliyekkal, T. Pradeep (2010), “Manganese dioxide nanowhiskers: A potential adsorbent for the removal of Hg(II) from water”, *Chemical Engineering Journal*, 160, pp. 432–439.
- [17]. Arnold Greenberg (1985), “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 16th Edition”, American Public Health Association, Washington, DC, pp. 221.
- [18]. P. Miretzky, A. Fernandez Cirelli (2009) , “Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 10–23.
- [19]. Changmei Sun, Rongjun Qu, Chunnuan Ji, Qun Wang, Chunhua Wang, Yanzhi Sun, Guoxiang Cheng (2006), “A chelating resin containing S, N and O atoms: Synthesis and adsorption properties for Hg(II)”, *European Polymer Journal*, 42, pp. 188–194.
- [20]. P. Miretzky, A. Fernandez Cirelli (2009) , “Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 10–23.
- [21]. Z. Li, X.Sun, J. Luo and J. Y. Hwang (2002), “Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: II. Adsorption Isotherms and Mechanisms”, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 1, pp.79-96.
- [22]. Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Alan E. Bland, Roddie R. Judkins (2007), “Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, pp. 1–11.