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

ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Giáo viên hướng dẫn : ThS. Bùi Thị Vụ

Sinh viên : Bùi Thị Hoàng Anh

HẢI PHÒNG - 2015

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

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ Cr^{6+} TRONG NƯỚC THẢI BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ LÁ THÔNG

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

Giáo viên hướng dẫn : ThS. BùiThị Vụ
Sinh viên : Bùi Thị Hoàng Anh

HẢI PHÒNG - 2015

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên : Bùi Thị Hoàng Anh Mã SV: 1112301017

Lớp : MT1501 Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: " Nghiên cứu khả năng xử lý Cr^{6+} trong nước bằng thải của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lá thông "

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 lá thông
- Đánh giá khả năng hấp phụ crom của vật liệu hấp phụ
- Tìm các yếu tố tối ưu cho quá trình hấp phụ crom của vật liệu hấp phụ

……..

……..

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

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

……..

……..

……..

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

Phòng thí nghiệm F204 Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

……..

……..

……..

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên: Bùi Thị Vụ

Học hàm, học vị: Thạc sĩ

Cơ quan công tác: Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ khóa luận

……

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 28 tháng 4 năm 2015

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 25 tháng 5 năm 2015

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN	Đã giao nhiệm vụ ĐTTN
Sinh viên	*Người hướng dẫn*
Bùi Thị Hoàng Anh	ThS. Bùi Thị Vụ

Hải Phòng, ngày tháng năm 2015

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGƯT *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 đề tài tốt nghiệm 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 6 năm 2015

Cán bộ hướng dẫn

(Họ tên và chữ ký)

PHIẾU NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA NGƯỜI CHẤM PHẢN BIỆN

1. Đánh giá chất lượng đề tài tốt nghiệp về các mặt thu thập và phân tích số liệu ban đầu, cơ sở lý luận chọn phương án tối ưu, cách tính toán chất lượng thuyết minh và bản vẽ, giá trị lý luận và thực tiễn đề tài.

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

   ……

2. Cho điểm của cán bộ phản biện (ghi cả số và chữ).

   ……

   ……

   ……

Hải Phòng, ngày … tháng … năm 2015

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình học tập và hoàn thành luận văn này, em đã nhận được sự hướng dẫn, giúp đỡ quý báu của các thầy cô, các anh chị và các bạn. Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc em xin được bày tỏ lời cảm ơn chân thành tới Ban Giám hiệu, Phòng Đào tạo Trường Đại học Dân lập Hải Phòng đã tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình học tập.

Xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo trong khoa Môi trường, những người đã trực tiếp giảng dạy, truyền đạt lại cho em những kiến thức bổ trợ vô cùng có ích trong những năm học vừa qua.

Em xin chân thành cảm ơn cô giáo ThS. Bùi Thị Vụ, người trực tiếp hướng dẫn đề tài. Trong quá trình làm khóa luận, cô đã tận tình hướng dẫn em thực hiện đề tài, giúp em giải quyết các vấn đề nảy sinh trong quá trình làm khóa luận và hoàn thành khóa luận đúng định hướng ban đầu.

Hải Phòng, ngày … tháng 6 năm 2015

Sinh viên

Bùi Thị Hoàng Anh

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Cr^{6+} 33
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 0.5mm 37
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 1mm 38
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr6+ đối với kích thước vật liệu 2mm 39
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Cr^{6+} 41
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+} 42
Bảng 3.6. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Cr^{6+} 44
Bảng 3.7: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr^{6+}của vật liệu trong điều kiện động 47

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.....23
Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f.....24
Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.....25
Hình 1.4. Sự phụ thuộc lgq vào lgC_f.....25
Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn Cr^{6+}.....34
Hình 2.2 . Quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ từ lá thông.....34
Hình 3.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 0.5mm.....38
Hình 3.2. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 1mm.....39
Hình 3.3. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+}đối với kích thước vật liệu 2mm.....40
Hình 3.4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+}.....41
Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phụ Cr^{6+}.....43
Hình 3.6. Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng Cf của Cr6+ trong dung dịch.....45
Hình 3.7. Sự phụ thuộc của của C_f/q vào C_f.....46
Hình 3.8: Nồng độ đầu ra của ion Cr^{6+} trong nước thải theo phương pháp hấp phụ động trên cột.....47
Hình 3.9: Hiệu suất hấp phụCr^{6+} của vật liệu trong điều kiện động.....48

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN 3
1.1.Tổng quan về ô nhiễm nước 3
1.1.1. Các tác nhân gây ô nhiễm môi trường nước 3
1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng 5
1.1.3. Một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng 6
1.2. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người 9
1.2.1. Ảnh hưởng của kim loại nặng đối với môi trường 9
1.2.2. Ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến môi sức khỏe con người 10
1.3. Đại cương về Crom 13
1.3.1. Sự phân bố Crom trong môi trường 13
1.3.2. Độc tính của Crom 14
1.4. Một số phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước 16
1.4.1. Phương pháp kết tủa hóa học 16
1.4.2. Phương pháp trao đổi ion 17
1.4.3.Phương pháp điện hóa 17
1.4.4. Phương pháp oxy hóa khử 18
1.4.5. Phương pháp sinh học 18
1.5.Xử lý kim loại nặng trong nước bằng phương pháp hấp phụ 18
1.5.1. Hiện tượng hấp phụ 18
1.5.2. Động học hấp phụ 20
1.5.3. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ 21
1.5.4.Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ 21
1.5.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp 26
1.5.6. Quá trình hấp phụ động trên cột 26
1.6. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ có nguồn gốc sinh học 27
1.6.1. Một số hướng nghiên cứu sử dụng phụ phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ 27

1.6.2. Vật liệu hấp phụ từ lá thông.....28
CHƯƠNG 2. MỤC ĐÍCH, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 31
2.1. Mục đích nghiên cứu.....31
2.2. Nội dung nghiên cứu.....31
2.3. Phương pháp nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.....31
2.3.1. Dụng cụ và hóa chất.....31
2.3.2. Phương pháp xác định Cr^{6+} 32
2.3.3. Phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ từ lá thông.....34
2.3.4. Phương pháp nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr^{6+} *bằng vật liệu chế tạo từ lá thông* 35
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 37
3.1. Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của liều lượng và kích thước vật liệu đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+} 37
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+}.....40
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hiệu suất hấp phụ sắt 42
3.4. Khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Cr^{6+} 44
3.5. Khả năng hấp phụ Cr^{6+} của vật liệu trong điều kiện động.....46
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 49
TÀI LIỆU THAM KHẢO 50

MỞ ĐẦU

Nước là một tài nguyên vô tận, giữ một vai trò quan trọng trong quá trình hình thành và phát triển sinh quyển. Không thể có sự sống khi không có nước. Nước đóng vai trò quan trọng trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và đời sống.

Ngày nay, cùng với sự phát triển kinh tế, khoa học kỹ thuật và cuộc sống của con người được nâng cao thì nhu cầu về nước ngày càng nhiều, nhưng sự ô nhiễm môi trường nước xảy ra ngày một nghiêm trọng hơn. Hầu hết nước thải sinh hoạt cũng như nước thải công nghiệp không được xử lý mà được thải trực tiếp vào môi trường, gây ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước mặt, nước ngầm, tác động xấu đến đời sống và ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe cộng đồng. Đặc biệt là ô nhiễm các kim loại nặng, những kim loại này có liên quan trực tiếp đến biến đổi gen, ung thư, cũng như ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường ngay cả ở hàm lượng nhỏ (ví dụ Cr)

Ô nhiễm môi trường đang là vấn đề rất được quan tâm hiện nay. Công cuộc công nghiệp hoá đi kèm với tình trạng ô nhiễm ngày càng tăng. Trong đó, ô nhiễm do kim loại nặng thải ra từ các ngành công nghiệp là mối đe dọa đối với sức khoẻ con người và sự an toàn của hệ sinh thái.Việc loại trừ các thành phần chứa kim loại nặng độc hại ra khỏi các nguồn nước, đặc biệt là nước thải công nghiệp là một trong những mục tiêu môi trường quan trọng cần phải giải quyết hiện nay.

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học… Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi. Với mục tiêu là tìm kiếm vật liệu có sẵn trong tự nhiên, rẻ tiền, dễ kiếm, có thể tái tạo được để hấp phụ, loại bỏ kim loại nặng trong nước là vấn đề em lựa chọn. Một trong những vật liệu được sử dụng để hấp phụ kim loại đang được nhiều nhà khoa học quan tâm là vật liệu có nguồn gốc sinh học.

Lá thông là vật liệu có nguồn gốc sinh học, rẻ tiền, dễ kiếm và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, việc nghiên cứu và sử dụng chúng vào chế tạo vật liệu hấp phụ nhằm ứng dụng trong xử lý nước thải còn ít được quan tâm. Chính vì những lý do trên, em đã tiến hành nghiên cứu đề tài: ***"Nghiên cứu khả năng xử lý Cr^{6+} trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ lá thông"***.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1.Tổng quan về ô nhiễm nước [1] [8]

Ô nhiễm nước là sự thay đổi theo chiều xấu đi các tính chất vật lý – hoá học – sinh học của nước, với sự xuất hiện các chất lạ ở thể lỏng, rắn làm cho nguồn nước trở nên độc hại với con người và sinh vật. Làm giảm độ đa dạng sinh học trong nước.

1.1.1. Các tác nhân gây ô nhiễm môi trường nước

Các chất gây ô nhiễm khi đi vào môi trường nước, dưới tác động của các yếu tố tự nhiên, tồn lưu và tác động đến môi trường. Có nhiều tác nhân gây ô nhiễm, tuy nhiên trong nghiên cứu người ta chia thành những nhóm cơ bản sau :

a. Các ion vô cơ hòa tan

Nhiều ion vô cơ có nồng độ rất cao trong nước tự nhiên, đặc biệt là trong nước biển. Trong nước thải đô thị luôn chứa một lượng lớn các ion Cl^-, SO_4^{2-}, $PO4^{3-}$, Na^+, K^+. Trong nước thải công nghiệp, ngoài các ion kể trên còn có thể có các chất vô cơ có độc tính rất cao như các hợp chất của Hg, Pb, Cd, As, Sb, Cr, F...

- Các chất dinh dưỡng (N,P)
- Sunlfat (SO_4^{2-})
- Clorua (Cl^-)
- Các kim loại nặng

b. Các chất hữu cơ

- Các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học (các chất tiêu thụ oxi)

Cacbonhidrat, protein, chất béo… thường có mặt trong nước thải sinh hoạt, nước thải đô thị, nước thải công nghiệp chế biến thực phẩm là các chất hữu cơ dễ bị phân huỷ sinh học. Trong nước thải sinh hoạt, có khoảng 60-80% lượng chất hữu cơ thuộc loại dễ bị phân huỷ sinh học

- Các chất hữu cơ bền vững (không bị phân hủy sinh học)

Các chất hữu cơ có độc tính cao thường là các chất bền vững, khó bị vi sinh vật phân huỷ trong môi trường. Một số chất hữu cơ có khả năng tồn lưu lâu dài

trong môi trường và tích luỹ sinh học trong cơ thể sinh vật. Do có khả năng tích luỹ sinh học, nên chúng có thể thâm nhập vào chuỗi thức ăn và từ đó đi vào cơ thể con người.

c. Dầu mỡ và các sản phẩm của dầu mỏ

Dầu mỡ là chất khó tan trong nước, nhưng tan được trong các dung môi hữu cơ. Dầu mỡ có thành phần hóa học rất phức tạp. Dầu thô có chứa hàng ngàn các phân tử khác nhau, nhưng phần lớn là các Hidro cacbon có số cacbon từ 2 đến 26. Trong dầu thô còn có các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, kim loại. Các loại dầu nhiên liệu sau tinh chế (dầu DO2, FO) và một số sản phẩm dầu mỡ khác còn chứa các chất độc như PAHs, PCBs,…Do đó, dầu mỡ thường có độc tính cao và tương đối bền trong môi trường nước. Độc tính và tác động của dầu mỡ đến hệ sinh thái nước không giống nhau mà phụ thuộc vào loại dầu mỡ.

d. Các chất có màu

Nước nguyên chất không có màu, nhưng nước trong tự nhiên thường có màu do các chất có mặt trong nước như:

- Các chất hữu cơ do xác thực vật bị phân hủy sắt và mangan dạng keo hoặc dạng hòa tan, các chất thải công nghiệp.

- Các chất thải công nghiệp (phẩm màu, crom, tannin, lignin…)

Ngoài các tác hại có thể có của các chất gây màu trong nước, nước có màu còn được xem là không đạt tiêu chuẩn về mặt cảm quan, gây trở ngại cho nhiều mục đích khác nhau.

e. Các chất gây mùi vị

Cũng như các chất gây màu, các chất gây mùi vị có thể gây hại cho đời sống động thực vật và làm giảm chất lượng nước về mặt cảm quan.

f.Các vi sinh vật gây bệnh

Nhiều vi sinh vật gây bệnh có mặt trong nước gây tác hại cho mục đích sử dụng nước sinh hoạt. Các sinh vật này có thể truyền hay gây bệnh cho người. Các sinh vật gây bệnh này vốn không bắt nguồn từ nước, chúng cần có vật chủ để sống

ký sinh, phát triển và sinh sản. Một số các sinh vật gây bệnh có thể sống một thời gian khá dài trong nước và là nguy cơ truyền bệnh tiềm tàng. Các sinh vật này là :

- Vi khuẩn
- Vi rút
- Động vật đơn bào
- Giun sán

1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng

Trong thập niên 60, ô nhiễm nước lục địa và đại dương gia tăng với nhịp độ đáng lo ngại. Hiện nay, do sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghiệp, nông nghiệp, dịch vụ dẫn tới nguồn nước đang bị ô nhiễm bởi các nguồn khác nhau và ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường, sức khỏe con người. Đặc biệt vấn đề ô nhiễm kim loại nặng đang là một trong những vấn đề cấp thiết, gây ảnh hưởng lớn tới đời sống, sức khỏe và sinh hoạt của người dân. Hiện tượng nước bị ô nhiễm kim loại nặng thường gặp trong các lưu vực nước gần các khu công nghiệp, các thành phố lớn và khu vực khai thác khoáng sản. Ô nhiễm kim loại nặng biểu hiện ở nồng độ cao của các kim loại nặng trong nước. Trong một số trường hợp, xuất hiện hiện tượng chết hàng loạt cá và thuỷ sinh vật. Ô nhiễm nước bởi kim loại nặng có tác động tiêu cực tới môi trường sống của sinh vật và con người. Kim loại nặng tích luỹ theo chuỗi thức ăn thâm nhập vào cơ thể người.

Những thảm họa môi trường do sự ô nhiễm bởi các kim loại nặng mà con người phải gánh chịu. Căn bệnh ItaiItai của người dân sống ở khu vực sông Tisu (1912 - 1926) do bị nhiễm độc Cadimium. Thảm họa Minatama xảy ra ở thành phố Minatama (thuộc tỉnh Kumamoto, phía tây đảo Kyushu, cực nam Nhật Bản). Một số triệu chứng thần kinh như: tay chân run, mất cảm giác, mất thăng bằng, mất phối hợp cử động, tầm nhìn mắt bị giới hạn. Nếu mẹ bị nhiễm độc lúc có thai, phát triển của não thai nhi bị ảnh hưởng và trẻ sơ sinh có thể bị những chứng giống như liệt não, bị điếc, bị mù hoặc đầu quá nhỏ, lớn lên thì tâm trí phát triển chậm. Mãi đến năm 1968, Chính phủ Nhật Bản mới chính thức tuyên bố: căn bệnh này do Công ty Chisso gây ra vì đã làm ô nhiễm môi trường. Các nhà máy hóa chất của

Công ty này đã thải ra quá nhiều lượng thủy ngân hữu cơ độc hại làm cho cá bị nhiễm độc. Khi ăn cá, thủy ngân hữu cơ xâm nhập vào cơ thể con người, chúng sẽ tấn công vào cơ quan thần kinh trung ương, gây nên căn bệnh mà các nhà y học gọi là bệnh Minamata.

Hiện nay ở Việt Nam, nhà nước đã ban hành nhiều chính sách pháp luật về bảo vệ môi trường, nhưng thực tế tình trạng ô nhiễm nước là một vấn đề đáng lo ngại. Ở các thành phố lớn, cụm công nghiệp tập trung có rất nhiều các cơ sở sản xuất, nhà máy, xí nghiệp đang gây ô nhiễm môi trường do không có công trình và thiết bị xử lý hoặc có nhưng không xử lý vì lý do lợi nhuận. Theo đánh giá của các công trình nghiên cứu thì hầu hết các sông, hồ ở các tỉnh, thành phố như Hà Nội, Thành phố Hồ Chí Minh, khu vực Bình Dương, Đồng Nai, Thái Nguyên nồng độ kim loại nặng 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, ở Thành phố Hồ Chí Minh là sông Sài Gòn, kênh Nhiêu Lộc,.. Ở Thái Nguyên ô nhiễm sông Cầu, Bình Dương ô nhiễm kênh Ba Bò, sông Đồng Nai. Ở Hải Phòng, ô nhiễm nặng ở khu nhà máy Xi măng, nhà máy Thủy Tinh và Sắt tráng men…Nước sông bị ô nhiễm ảnh hưởng đến môi trường sống của các sinh vật thủy sinh và sức khỏe của con người. Vì vậy, việc xử lý nước thải ngay tại các nhà máy, xí nghiệp, xử lý tập trung trong khu công nhiệp là điều rất 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

a. 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.

Nhiều kim loại có giá trị được khai thác có chứa sunphit mà khi tiếp xúc với oxy và nước sẽ tạo ra axit sunphuric. Hậu quả đối với môi trường nước do ô nhiễm bởi dòng thải axit hoặc các nguyên tố vết độc hại có thể cực kỳ tai hại. Các kim

loại nặng, có thể chỉ một hàm lượng nhỏ cũng có thể gây ra những nguy hiểm đối với sức khỏe con người và đời sống thủy sinh

Các kết quả nghiên cứu của Viện Y học lao động và vệ sinh môi trường năm 2009 cho thấy môi trường các khu vực khai thác, chế biến kim loại màu ở phía Bắc nước ta như mỏ chì - kẽm Lang Hích, mỏ chì - kẽm 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...

b. Công nghiệp mạ

Nước thải ngành xi mạ kim loại nói chung và mạ điện nói riêng có chứa hàm lượng cao các muối vô cơ của kim loại nặng. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy, với nồng độ đủ lớn, sinh vật có thể bị chết hoặc thoái hóa, với nồng độ nhỏ có thể gây ngộ độc mãn tính hoặc tích tụ sinh học, ảnh hưởng đến sự sống của sinh vật về lâu về dài

Các quá trình xử lý bề mặt kim loại đều sử dụng nước để làm sạch bề mặt và sử dụng hóa chất ở dạng dung dịch để tẩy rửa, mạ bóng, sơn phủ,... Từ những quá trình này, nước thải sinh ra chứa nhiều chất gây ô nhiễm như rỉ sắt, kim loại nặng, dầu mỡ, xút, axit, các chất tẩy rửa, vv... Tuỳ theo kim loại của lớp mạ mà nguồn ô nhiễm chính có thể là đồng, kẽm, Crom hoặc Niken và cũng tuỳ thuộc vào loại muối kim loại sử dụng mà nước thải có chứa các độc tố khác như xianua, muối sunphat, Cromat, Amonium. Sản phẩm trước khi đưa vào mạ cần xử lý sạch bề mặt tạo điều kiện dễ bám và phủ đều dung dịch mạ. Cạo rỉ, cạo lớp sơn, mạ bằng phương pháp khô hay phương pháp ướt. Nếu dùng nước để rửa thì nước thải chứa rỉ sắt, các tạp chất, dầu mỡ

c. Công nghiệp sản xuất các hợp chất vô cơ

Các kim loại nặng được thải ra ở hầu hết các quá trình sản xuất các hợp chất vô cơ như quá trình sản xuất xút – Clo, HF, $NiSO_4$, $CuSO_4$… Trước đây thủy ngân được thải ra với một lượng lớn trong quá trình sản xuất xút - Clo vì công nghệ sản xuất xút - Clo sử dụng điện cực là 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 390 mg/l được

phát hiện trong nước từ một nhà máy sản xuất $NiSO_4$. 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 điều hoàn toàn có thể xảy ra.

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

Công nghiệp sản xuất sơn, mực và thuốc nhuộm sử dụng hóa chất có chứa kim loại nặng Cadimium. 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, vàng, màu cam, màu xanh lá cây và được sử dụng là tác nhân nhuộm màu cho vật liệu da, dệt và sản phẩm plastic. Các kim loại nặng bao gồm antimoan, asen, bari, và seleni, các kim loại này được cho ra là gây ra các ảnh hưởng tiêu cực lên sức khỏe con người. Các kim loại này gắn liền với xơ tổng hợp (có thể tìm thấy trong các chất kháng khuẩn plastic, mực in, sơn và vật liệu chuyển 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 ngoài môi trường làm ô nhiễm sông ngòi, chết các sinh vật thủy sinh, ảnh hưởng đến kinh tế và sức khỏe của con người quanh khu vực phát thải. Vì vậy, việc xử lý nước thải sơn, mực, thuốc nhuộm là vô cùng cấp thiết.

e. Công nghiệp luyện kim

Trong luyện kim, một lượng lớn hóa chất độc hại như: CN^-, NH_4^+, SO_3^{2-} ở các xưởng, lò cao, lò khử trực tiếp được thải ra môi trường đã làm ô nhiễm nặng cho nguồn nước. Nước thải chứa thành phần tạp chất của quặng và kim loại luyện, mang đặc tính của dung dịch hòa tan có lẫn tạp chất ở dạng tan, lơ lửng và kim loại

Nước thải trong luyện kim màu là do nước rửa trong khâu tuyển quặng, chứa các tạp chất vô cơ có hàm lượng chất rắn lơ lửng cao . Nguồn thứ hai là nước rửa sản phẩm và lắng, gạn lọc sản phẩm, thường mang tính axit và có chứa thành phần kim loại cần luyện cũng như một số chất hòa tan do hòa tan quặng như asen,flour,...

Nước làm sạch khí và làm nguội xỉ của các phương pháp hỏa luyện chứa bụi kim loại và một số khí bị hấp phụ như trong lò khí cao của luyện kim đen

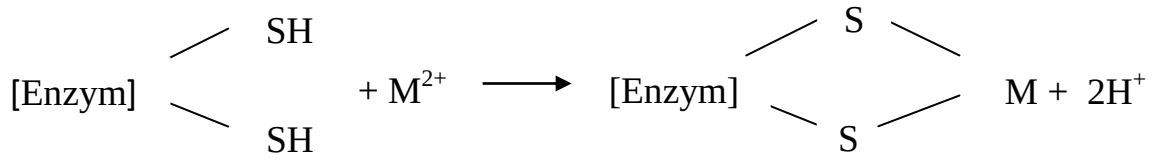
1.2. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người [12]

1.2.1. Ảnh hưởng của kim loại nặng đối với môi trường

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

Kim loại nặng trong nước làm ô nhiễm cây trồng khi các cây trồng này được tưới bằng nguồn nước có chứa kim loại nặng hoặc đất trồng cây bị ô nhiễm bởi nguồn nước có chứa kim loại nặng đi qua nó. Do đó kim loại nặng trong môi trường nước có thể đi vào cơ thể con người thông qua con đường ăn uống. Khi đó, chúng sẽ tác động đến các quá trình sinh hoá và trong nhiều trường hợp dẫn đến những hậu quả nghiêm trọng.

Về mặt sinh hóa, các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm –SH – và nhóm – SCH_3 – 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.



Ô nhiễm kim loại nặng làm suy thoái nguồn tài nguyên nước mặt, nước ngầm, đất, gây độc cho môi trường sống của động vật thủy sinh và thực vật, ảnh

hưởng trực tiếp lên cơ thể sinh vật gây chết sinh vật), gây mất mĩ quan

1.2.2. Ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến môi sức khỏe con người

a. Ảnh hưởng của Chì [1][6]

Con người tiếp xúc và ngộ độc chì từ các nguồn: dùng xăng pha chì, sơn có chì, ống chì trong hệ thống cấp nước, các quá trình khai mỏ, luyện chì và các chất đốt có chì. Các nguồn khác phát thải chì bao gồm các đường hàn trong bình đựng thức ăn, men sứ gốm, acquy, pin và đồ mỹ phẩm...

Chì đặc biệt độc hại đối với não và thận, hệ thống sinh sản và hệ thống tim mạch của con người. Khi bị nhiễm độc chì sẽ ảnh hưởng có hại tới chức năng của trí óc, thận, gây vô sinh, sẩy thai và tăng huyết áp. Đặc biệt chì là mối nguy hại đối với trẻ em. Ở tuổi trung niên nhiễm độc chì sẽ làm cho huyết áp tăng gây nhiều rủi ro về bệnh tim mạch. Khác với các hoá chất tác động lên sức khoẻ khi ở nồng độ thấp còn chưa chắc chắn, việc nhiễm chì mặc dù ở mức thấp cũng sẽ bị ngộ độc cao. Dù mức chì 10μg/dl là mốc giới hạn có ảnh hưởng đến sức khoẻ, nhiều nhà khoa học không cho là ở mức thấp hơn là không có hại đến cơ thể con người. Một số nghiên cứu đã phát hiện ra tác hại đối với trẻ em khi mức chì trong máu mới từ 5 - 10μg/dl.

Sự thâm nhiễm chì vào cơ thể con từ rất sớm ở tuần thứ 20 của thai kì và tiếp diễn suốt thời kì mang thai. Trẻ em có mức hấp thụ chì cao gấp 3-4 lần người lớn. Pb tích tụ ở xương, cản trở chuyển hóa canxi bằng cách trực tiếp hay gián tiếp thông qua kìm hãm sự chuyển hóa vitamin D. Chì gây độc cả cơ quan thần kinh trung ương lẫn thần kinh ngoại biên. Chì còn tác động lên hệ thống enzyme, đặc biệt enzyme vận chuyển hidro gây nên một số rối loạn cơ thể, trong đó chủ yếu là rối loạn bộ phận tạo huyết (tủy xương). Tùy theo mức độ nhiễm độc có thể gây ra những tai biến như đau bụng chì, đường viền đen Burton ở lợi, đau khớp, viêm thận, cao huyết áp vĩnh viễn, liệt, tai biến não, và có thể gây tử vong.

b. Ảnh hưởng của Cadimium [1][9]

Cadimium là một trong rất ít nguyên tố không có ích lợi gì cho cơ thể con người và được cho là không cần thiết cho sự sống.

Cadimium xâm nhập vào cơ thể người qua con đường hô hấp, thực phẩm. Theo nhiều nghiên cứu thì người hút thuốc lá có nguy cơ bị nhiễm Cadimium. Cadimium xâm nhập vào cơ thể được tích tụ ở thận và xương, gây nhiễu một số hoạt động của một số enzyme, gây tăng huyết áp, ung thư phổi, thủng vách ngăn mũi, làm rối loạn chức năng thận, phá hủy tủy xương, gây ảnh hưởng đến nội tiết, máu, tim mạch.

Hít thở phải bụi có chứa Cadimium nhanh chóng dẫn đến các vấn đề đối với hệ hô hấp và thận, có thể dẫn đến tử vong (thông thường là do hỏng thận). Nuốt phải một lượng nhỏ Cadimium có thể phát sinh ngộ độc tức thì và tổn thương gan, thận. Các hợp chất chứa Cadimium cũng là các chất gây ung thư. Ngộ độc Cadimium là nguyên nhân của bệnh itai-itai (tức "đau đau" trong tiếng Nhật). Ngoài tổn thương thận, người bệnh còn chịu các chứng loãng xương và nhuyễn xương.

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

c. Ảnh hưởng của Kẽm [6][10]

Mặc dù kẽm là vi chất cần thiết cho sức khỏe, tuy nhiên nếu hàm lượng kẽm vượt quá mức cần thiết sẽ có hại cho sức khỏe. Hấp thụ quá nhiều kẽm làm ngăn chặn sự hấp thu đồng và sắt. Ion kẽm tự do trong dung dịch là chất có độc tính cao đối với thực vật, động vật không xương sống và thậm chí là cả động vật có xương sống. Mô hình hoạt động của ion tự do đã được công bố trong một số ấn phẩm cho thấy chỉ một lượng nhỏ mol ion kẽm tự do cũng giết đi một số sinh vật.

Ion kẽm tự do là một axít Lewis mạnh đến mức có thể ăn mòn. Nuốt đồng xu 1 cent của Mỹ năm 1982 (97,5% kẽm) có thể làm hỏng niêm mạc dạ dày do khả năng hòa tan cao của các ion kẽm trong dịch vị.

Hàm lượng kẽm vượt quá 500 ppm trong đất gây rối cho khả năng hấp thụ các kim loại cần thiết khác của thực vật, như sắt và mangan. Có những tình huống gọi là sự run kẽm hay ớn lạnh kẽm sinh ra do hít phải các dạng bột ôxít kẽm nguyên chất.

d. Ảnh hưởng của Đồng [1]

Đồng là nguyên tố vi lượng rất cần thiết cho các loài động, thực vật bậc cao. Đồng được tìm thấy trong một số loại enzym, enzym chứa Cu - Zn superoxid dismutas trong đó Cu là kim loại trung tâm của chất chuyên chở ôxy hemocyanin. Máu của cua móng ngựa (cua vua) *Limulus polyphemus* sử dụng đồng thay vì sắt để chuyên chở ôxy. .Đồng được vận chuyển chủ yếu trong máu bởi protein trong huyết tương gọi là ceruloplasmin. Đồng được hấp thụ trong ruột non và được vận chuyển tới gan bằng liên kết với albumin.

Một bệnh gọi là bệnh Wilson sinh ra bởi các cơ thể mà đồng bị giữ lại, mà không tiết ra bởi gan vào trong mật. Căn bệnh này, nếu không được điều trị, có thể dẫn tới các tổn thương não và gan.

Người ta cho rằng kẽm và đồng là cạnh tranh về phương diện hấp thụ trong bộ máy tiêu hóa vì thế việc ăn uống dư thừa một chất này sẽ làm thiếu hụt chất kia.

Các nghiên cứu cũng cho thấy một số người mắc bệnh về thần kinh như bệnh schizophrenia có nồng độ đồng cao hơn trong cơ thể. Tuy nhiên, hiện vẫn chưa rõ mối liên quan của đồng với bệnh này như thế nào (là do cơ thể cố gắng tích lũy đồng để chống lại bệnh hay nồng độ cao của đồng là do căn bệnh này gây ra).

e. Ảnh hưởng của Mangan [1]

Mangan là nguyên tố vi lượng trong cơ thể sống. Ion mangan là chất hoạt hoá một số enzim xúc tiến một số quá trình tạo chất diệp lục, tạo máu và sản xuất

kháng thể nâng cao sức đề kháng của cơ thể. Sự tiếp xúc nhiều với bụi mangan làm suy nhược hệ thần kinh và tuyến giáp trạng.

f. Ảnh hưởng của Niken [1][6][9]

Niken vào cơ thể chủ yếu qua con đường hô hấp, nó gây triệu trứng khó chịu, buồn nôn, đau đầu; nếu tiếp xúc nhiều sẽ ảnh hưởng đến phổi, hệ thần kinh trung ương, gan, thận và có thể sẽ gây ra các chứng bệnh kinh niên.

Niken có thể gây ra các bệnh về da, tăng khả năng mắc bệnh ung thư đường hô hấp,… Khi bị nhiễm độc niken, các enzim mất hoạt tính, cản trở quá trình tổng hợp protein của cơ thể. Nếu da tiếp xúc lâu dài với niken sẽ gây ra hiện tượng viêm da, xuất hiện dị ứng ở một số người.

1.3. Đại cương về Crom

1.3.1. Sự phân bố Crom trong môi trường

Crom là nguyên tố thuộc chu kì 4, nhóm VIB. Crom có khối lượng nguyên tử là 51,996 đvC. Crom có số thứ tự 24 trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Cấu hình electron của Crom là: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

Crom có hóa trị từ 1 đến 6. Crom là nguyên tố phổ biến thứ 21 trong vỏ Trái Đất. Khối lượng trung bình của Crôm trong vỏ trái đất là 122ppm, trong đất sự có mặt của Crom dao động từ 11-22ppm, trong nước mặt Crôm có khoảng 1ppb và trong nước ngầm khoảng 100ppb.

Crom tìm thấy trước tiên ở dạng quặng Crom sắt ($FeO.Cr_2O_3$). Nó được sử dụng trong luyện kim, mạ điện hoặc các chất nhuộm màu và thuộc da ... Gần một nửa quặng cromit trên thế giới được khai thác tại Nam Phi, bên cạnh đó Kazakhstan, Ấn Độ và Thổ Nhĩ Kỳ cũng là các khu vực sản xuất đáng kể. Các trầm tích cromit chưa khai thác nhiều, nhưng về mặt địa lý chỉ tập trung tại Ka-zakhstan và miền nam châu Phi.

Trong nước tự nhiên Crôm tồn tại ở dạng là Cr(III) và Cr(VI)

- Cr(III) thường tồn tại ở dạng $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$ và $Cr(OH)_4^{-}$
- Cr(VI) thường tồn tại ở dạng CrO_4^{2-} và $Cr_2O_7^{2-}$

Crom là nguyên tố vi lượng không cần thiết lắm cho cây trồng nhưng nó lại là nguyên tố cần thiết cho động vật ở một giới hạn nhất định, nếu hàm lượng của nó vượt quá giới hạn nhất định nó sẽ gây độc hại. Crôm đã được tìm thấy trong RNA của một vài sinh vật với một khối lượng nhỏ. Sự vắng mặt của Crôm trong sinh vật có thể dẫn tới sự suy giảm độ bền protein liên hợp. Nhưng nếu vượt quá giới hạn cho phép Crom lại gây độc với động vật

Các hợp chất của crom được tìm thấy trong môi trường do bào mòn các đá chứa crom và có thể được cung cấp từ nguồn núi lửa. Nồng độ trong đất nằm trong khoảng 1 đến 3000 mg/kg, trong nước từ 5 đến 800µg/l, và trong sông và hồ từ 26µg/l đến 5,2 mg/l. Gần một nửa quặng cromit trên thế giới được khai thác tại Nam Phi, bên cạnh đó Kazakhstan, Ấn Độ và Thổ Nhĩ Kỳ cũng là các khu vực sản xuất đáng kể. Các trầm tích cromit chưa khai thác có nhiều, nhưng về mặt địa lý chỉ tập trung tại Kazakhstan và miền nam châu Phi.

Mối quan hệ giữa Cr(III) và Cr(VI) phụ thuộc chủ yếu vào pH và các đặc điểm ôxy hóa của vị trí quặng nhưng trong hầu hết các trường hợp Cr(III) là loại chủ yếu, mặc dù ở một vài nơi nước ngầm có thể chứa tới 39µg trong tổng crom với 30µg là Cr(VI).

1.3.2. Độc tính của Crom

Crom có đặc tính lý học (bền ở nhiệt độ cao, khó oxi hóa, cứng và tạo màu tốt...) nên nó ngày được sử dụng rộng rãi. Vì vậy mà tác hại của nó gây ra ngày càng nhiều. Kết quả nghiên cứu cho thấy Cr(VI) dù chỉ với một lượng nhỏ cũng là nguyên nhân chính gây tác hại nghề nghiệp. Crom là nguyên tố được xếp vào nhóm gây bệnh ung thư. Crom thường tồn tại ở hai dạng chính là Cr hóa trị +3 và +6. Trong đó Cr(VI) độc hơn Cr(III). Nồng độ Crom trong nước uống thường phải thấp hơn 0,02ppm.

Sự hấp phụ của Crom vào cơ thể con người tùy thuộc vào trạng thái oxi hóa của nó. Cr(VI) hấp phụ qua dạ dày, ruột nhiều hơn Cr(III) và có thể thấm qua màng tế bào. Nếu Cr(III) chỉ hấp thu 1% thì lượng hấp thu của Cr(VI) lên tới 50%. Tỷ lệ hấp thu qua phổi không xác định được, mặc dù một lượng đáng kể đọng lại

phổi và phổi là một trong những bộ phận chứa nhiều Crom nhất. Cr(VI) dễ gây viêm loét da, xuất hiện mụn cơm, viêm gan, ung thư phổi.

Crom xâm nhập vào cơ thể theo ba con đường: hô hấp, tiêu hóa và khi tiếp xúc trực. Qua nghiên cứu, người ta thấy Crom có vai trò sinh học như chuyển hóa glucozo, tuy nhiên với hàm lượng cao Crom làm kết tủa protein, các axit nucleic, gây ức chế hệ thống men cơ bản. Dù xâm nhập vào cơ thể theo bất kì con đường nào Crom cũng được hòa tan vào trong máu ở nồng độ 0,001ppm, sau đó chúng được chuyển vào hồng cầu và hòa tan trong hồng cầu nhanh 10-20 lần, từ hồng cầu Crom chuyển vào các tổ chức phụ tạng, được giữ lại ở phổi, xương, thận, gan, phần còn lại được chuyển qua nước tiểu.

Crom chủ yếu gây ra các bệnh ngoài da, ở tất cả các ngành nghề mà các công việc phải tiếp xúc như hít thở phải Crom hoặc hợp chất của Crom.

Crom kích thích niêm mạc, sinh ngứa mũi, hắt hơi, chảy nước mũi, nước mắt, niêm mạc mũi bị sưng đỏ và có tia máu, về sau có thể thủng vành mũi.

Khi Crom xâm nhập theo đường hô hấp dễ dẫn đến bệnh viêm yết hầu, viêm phế quản, viêm thanh quản do niêm mạc bị kích thích. Khi da tiếp xúc trực tiếp vào dung dịch Cr(VI), chỗ tiếp xúc dễ bị nổi phồng và loét sâu, có thể bị loét đến xương. Nhiễm độc Crom lâu năm có thể bị ung thư phổi và ung thư gan.

Những công việc có thể gây nhiễm độc Crom như: luyện kim, sản xuất nến, sáp, thuốc nhuộm, chất tẩy rửa, thuốc nổ, pháo, diêm, xi măng, đồ gốm, bột màu, thủy tinh, chế tạo ắc quy, mạ kẽm, mạ điện và mạ Crom...

Nước thải sinh hoạt có thể chứa lượng Crom lên tới 0,7ppm. Cr(VI) dù chỉ một lượng nhỏ cũng có thể gây ngộ độc đối với con người. Nếu Crom có nồng độ lớn hơn giá trị 0,1mg/l gây rối loạn sức khỏe như nôn mửa. Khi xâm nhập vào cơ thể nó liên kết với các nhóm –SH- trong enzym và làm mất hoạt tính của enzym gây ra rất nhiều bệnh đối với con người.

Tóm lại, hàm lượng lớn các kim loại nặng nói chung và Crom nói riêng đều ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Chính vì vậy, việc xác định hàm lượng Crom là cần thiết để đánh giá mức độ ô nhiễm nguồn nước. Từ đó, có biện

pháp xử lý thích hợp, đảm bảo có nước sạch cho sinh hoạt, cho sản xuất và làm trong sạch môi trường.

1.4. Một số phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước

Có rất nhiều phương pháp để xử lý nước thải chứa kim loại nặng như các phương pháp hóa học, hóa lý hay sinh học, Song kim loại nặng thường là phát sinh ra từ các nguồn nhất định do vậy cách tốt nhất là ta xử lý ngay tại nguồn gây ô nhiễm. Tại các nhà máy mà nước thải có chứa hàm lượng kim loại nặng vượt quá tiêu chuẩn cho phép thì có thể áp dụng quá trình xử lý nhằm loại bỏ kim loại nặng trước khi thải vào môi trường.

1.4.1. Phương pháp kết tủa hóa học [8]

Cơ chế của quá trình này là thêm vào nước thải các hóa chất để làm kết tủa các chất hòa tan trong nước thải hoặc chất rắn lơ lửng, ở độ pH thích hợp sẽ tạo thành hợp chất kết tủa và được tách ra khỏi nước thải bằng phương pháp lắng.

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

Nếu trong nước thải có nhiều kim loại nặng thì càng thuận tiện cho quá trình kết tủa vì ở giá trị pH nhất định độ hòa tan của kim loại trong dung dịch có mặt các kim loại khác sẽ giảm, cơ sở có thể do một hay đồng thời cả 3 nguyên nhân sau:

- Tạo thành cùng chất kết tủa.
- Hấp thụ các hydroxit khó kết tủa vào bề mặt của các bông hydroxit dễ kết tủa.
- Tạo thành hệ nghèo năng lượng trong mạng hydroxit do chúng bị phá hủy bằng các ion kim loại.

Đối với phương pháp kết tủa kim loại thì pH đóng vai rò rất quan trọng. Khi xử lý cần chọn tác nhân trung hòa và điều chỉnh pH phù hợp. Phương pháp kết tủa hóa học rẻ tiền ứng dụng rộng nhưng hiệu quả không cao, phụ thuộc nhiều yếu tố (t°, pH, bản chất kim loại).

1.4.2. Phương pháp trao đổi ion [3][8]

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

$$RmB + mA \leftrightarrow mRA + B$$

Phản ứng xảy ra cho tới khi cân bằng được thiết lập.

Đặc tính của trao đổi ion:

- Sản phẩm không hòa tan trong điều kiện bình thường.
- Sự thay đổi trạng thái của trao đổi ion không làm phân hủy cấu trúc vật liệu.

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

1.4.3.Phương pháp điện hóa [8]

Tách kim loại bằng cách nhúng các điện cực trong nước thải có chứa kim loại nặng cho dòng điện 1 chiều chạy qua. Ứng dụng sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực kéo dài vào bình điện phân để tạo ra một điện trường định hướng, các ion chuyển động trong điện trường này. Các cation chuyển dịch về catot, các anion chuyển dịch về anot. Khi điện áp đủ lớn, phản ứng sẽ xảy ra ở mặt phân cách chất dung dịch điện cực:

Ở Catot: oxy hóa phát ra các electron: $A^- \rightarrow A + e^-$

Ở Anot: Khử với việc thu các electron: $C^+ + e^- \rightarrow C$

Phương pháp này cho phép tách các ion kim loại ra khỏi nước mà không bổ sung thêm hóa chất, thích hợp với nước thải có nồng độ kim loại cao (trên 1g/l)

Ưu điểm của phương pháp này là nhanh tiện lợi, hiệu quả xử lý cao, ít độc hại nhưng lại tốn kém về điện năng

1.4.4. Phương pháp oxy hóa khử [3][8]

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

$$\text{Khử} \leftrightarrow \text{Oxy hóa}^{n+} + ne^-$$

Khả năng tương tác được đặc trưng bằng thế oxy hóa khử hoặc thế, phụ thuộc vào hoạt tính của hai dạng bị oxy hóa và bị khử.

1.4.5. Phương pháp sinh học [8]

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.

1.5.Xử lý kim loại nặng trong nước bằng phương pháp hấp phụ [3][8]

1.5.1. 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 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 chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất lực tương tác mà người ta phân biệt hai loại hấp phụ là hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

❖ *Hấp phụ vật lý*

Các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion…) ở bề mặt phân chia pha bởi lực liên kết Van Der Walls 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 sự phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt.

❖ *Hấp phụ trong môi trường nước.*

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

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

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH không chỉ dẫn đến sự thay đổi về bản chất 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 hoà, ít bị phân cực. Do đó quá trình hấp phụ trên vật liệu hấp phụ đối với chất hữu cơ chủ yếu theo cơ chế hấp phụ vật lý. Khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên vật liệu hấp phụ phụ thuộc vào: pH của dung dịch, lượng chất hấp phụ, nồng độ chất bị hấp phụ…

1.5.2. Động học hấp phụ

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

♦ Các chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt chất hấp phụ - Giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.

♦ Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản - Giai đoạn khuếch tán màng.

♦ Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ - Giai đoạn khuếch tán vào trong mao quản.

♦ Các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ - Giai đoạn hấp phụ thực sự.

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

1.5.3. 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.

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

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch (l)

m: khối lượng chất hấp phụ (g)

C_i: Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)

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

1.5.4.Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

a. 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 phần 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:

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

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

b. 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:

$m = (C_i – C_f) .V$

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)

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 phần tử chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt chất hấp phụ

- Sự hấp phụ là chọn lọc

- Các phần 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:

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

Trong đó:

C_f: Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t

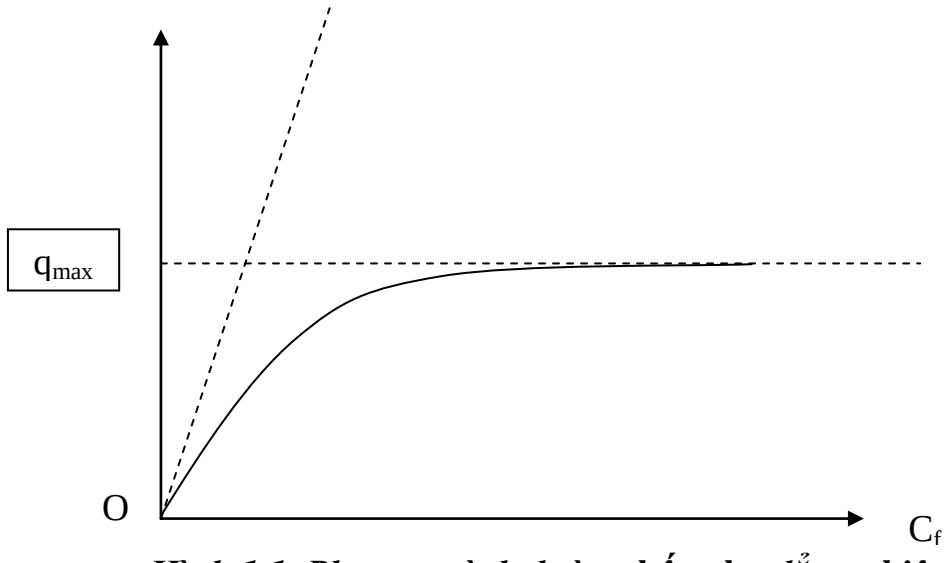
q: Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t

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 $b \cdot C_f << 1$ 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

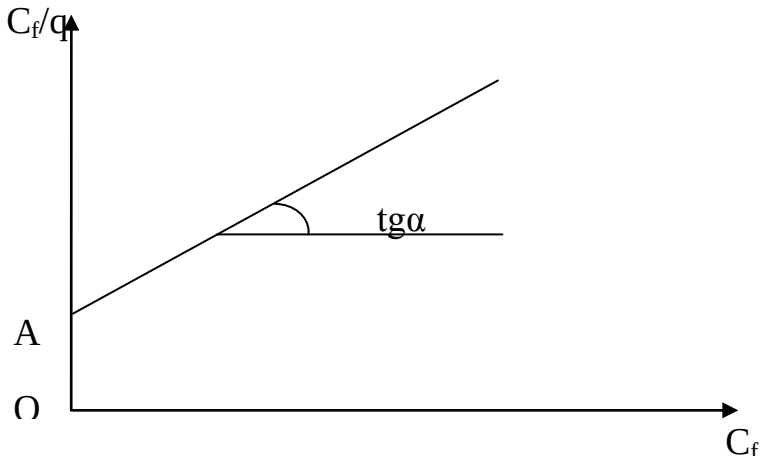


Hình 1.1. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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.

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

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

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

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:

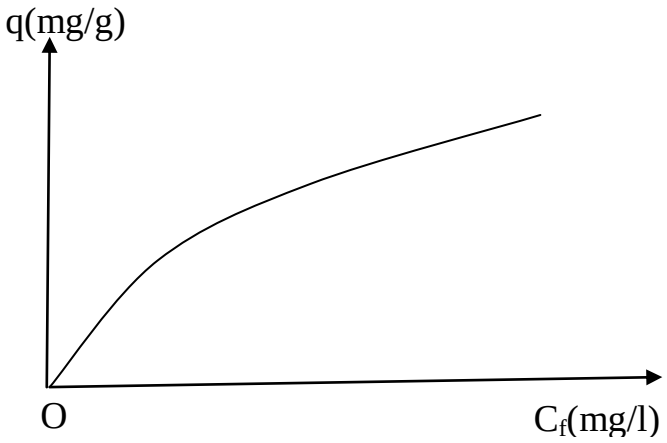
$q = k . C^{1/n}$

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

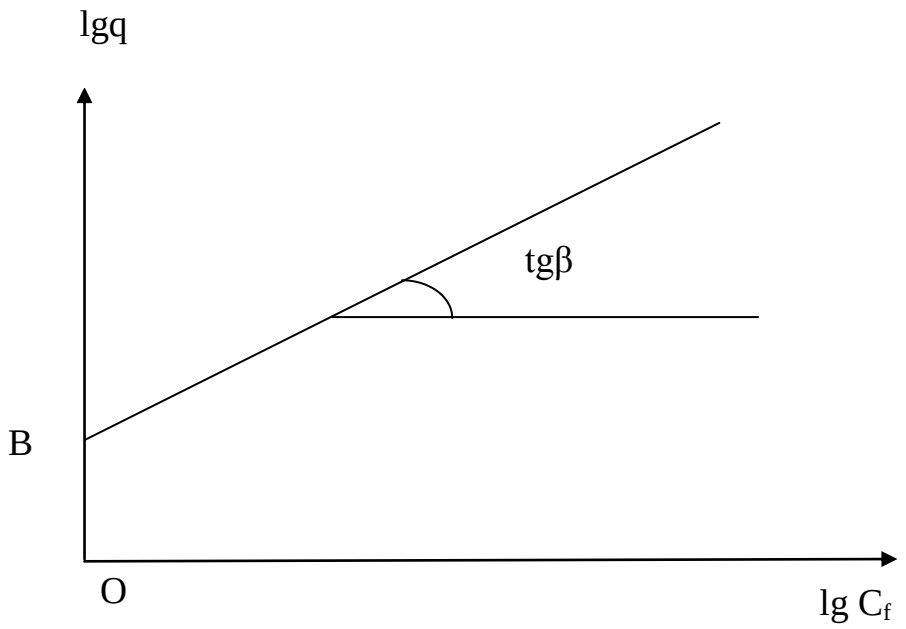


Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

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 lgq vào lgC_f sẽ xác định được các giá trị k, n.



Hình 1.4. Sự phụ thuộc lgq vào lgC_f

Khi đó: $tg\ \beta = 1/n$

$OB = lgk$

1.5.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp

a. Ảnh hưởng của dung môi

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

b.Tính chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ

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

c. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi nhiệt độ tăng sự hấp phụ trong dung dịch giảm. Tuy nhiên đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng làm cho nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ có thể tăng lên. Bên cạnh đó còn phụ thuộc một số yếu tố khác như sự thay đổi pH của dung dịch, bề mặt riêng của chất bị hấp phụ.

1.5.6. Quá trình hấp phụ động trên cột

Cột hấp phụ là một ống bên trong được nhồi chất hấp phụ, ống này được cố định.

Khi cho một dòng khí hoặc chất lỏng đi qua cột hấp phụ thì sau một thời gian cột hấp phụ được chia thành 3 vùng:

+ Vùng 1 (ứng với đầu vào của cột): Chất hấp phụ đã bão hòa và đang ở trạng thái cân bằng. Nồng độ của chất hấp phụ đúng bằng nồng độ ở lối vào.

+ Vùng 2: là vùng chuyển tiếp, tại đây nồng độ chất bị hấp phụ thay đổi từ nồng độ đầu đến giá trị 0, vùng này gọi là vùng chuyển khối (là vùng pha lỏng hay pha khí vận chuyển lên bề mặt chất hấp phụ).

+ Vùng 3 (đầu ra của cột): Tại đây sự hấp phụ chưa xảy ra, nồng độ chất hấp phụ bằng không.

Theo thời gian, vùng hấp phụ dịch chuyển dần theo chiều dài cột hấp phụ. Khi đỉnh của vùng chuyển khối chạm đến cuối cột thì bắt đầu xuất hiện chất bị hấp phụ ở lối ra. Tại thời điểm này, cần dừng hấp phụ để nồng độ chất bị hấp phụ ở lối ra không vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Cột hấp phụ sau đó được giải hấp để thực hiện quá trình hấp phụ tiếp theo. Nếu tiếp tục cho dòng chất cần xử lý qua cột thì nồng độ chất hấp phụ ở lối ra sẽ tăng dần cho tới khi đạt nồng độ ở lối vào.

Chiều dài của vùng chuyển khối là một yếu tố quan trọng trong việc nghiên cứu quá trình hấp phụ động trên cột. Tỷ lệ chiều dài cột hấp phụ với chiều dài vùng chuyển khối giảm thì khả năng hấp phụ của cột cho một chu trình cũng giảm theo và lượng chất hấp phụ cần thiết cho một quá trình phải tăng lên.

1.6. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ có nguồn gốc sinh học

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

a. Vỏ Lạc:

- Được sử dụng để chế tạo than hoạt tính với khả năng tách loại ion Cd (II) rất cao. Chỉ cần hàm lượng than hoạt tính là 0,7 g/l có thể hấp phụ dung dịch hấp phụ chứa Cd (II) nồng độ 20 mg/l. Nếu so sánh với các loại than hoạt tính (dạng viên) có trên thị trường thì khả năng hấp phụ của nó cao gấp 31 lần.

- Một nghiên cứu mới đây của các nhà khoa học khoa công nghệ môi trường, trường đại học Mersin, Thổ Nhĩ Kỳ cho thấy vỏ lạc có thể sử dụng để cải tạo ruộng, lọc các nguồn nước bị ô nhiễm kim loại độc do các nhà máy thải ra, đặc biệt là ở các vùng đất, nguồn nước bị nhiễm ion kim loại và vỏ lạc có thể loại bỏ 95% ion đồng khỏi nước thải công nghiệp.

b. Vỏ đậu tương:

- Có khả năng hấp phụ tốt đối với nhiều ion kim loại nặng như: Cu(II), Zn(II) và các hợp chất hữu cơ. Trong sự so sánh với một số vật liệu tự nhiên khác,

vỏ đậu tương thể hiện khả năng hấp phụ cao hơn, đặc biệt đối với các ion kim loại nặng. Vỏ đậu tương sau khi được xử lý với axit citric thì dung lượng hấp phụ cực đại đối với đồng đạt đến 1,7 m mol/g (ứng với 108 mg/g).

c. 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 ion kim loại nặng như: Cr(III), Ni(II), Cu(II),…. Bên cạnh khả năng tách loại kim loại nặng, bã mía còn thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với dầu.

d. Lõi ngô:

- Nhóm nghiên cứu ở trường đại học North Carolina (Hoa Kì) 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.

e. Xơ dừa và vỏ trấu:

- Là hai phụ phẩm phổ biến của đồng bằng sông Cửu Long ,chúng có khả năng tách một số ion kim loại nặng trong nước như Ni(II), Cd(II) đặc biệt khi chúng được hoạt hóa bằng dung dịch axitcitric bão hòa, có khả năng hấp phụ/trao đổi ion cao ngang bằng nhựa trao đổi ion thông dụng (Cationit..) hoặc Zeolite... Hiệu suất xử lý khá cao khoảng 40% -45% đối với vỏ trấu và 50%-60% với xơ dừa. Khi chúng được hoạt hóa thì khả năng đó tăng đến 30%. Khả năng hấp phụ/trao đổi ion trên của vỏ trấu hoạt hóa thấp hơn so với xơ dừa hoạt hóa

1.6.2. Vật liệu hấp phụ từ lá thông

a. Giới thiệu về lá thông

Các nhà khoa học đã phát hiện một trợ thủ đắc lực trong cuộc chiến chống nước nhiễm bẩn, đó là lá thông với khả năng làm giảm nồng độ kim loại trong nước. Các kim loại nặng như đồng, chì, sắt,v..v… là những chất ô nhiễm phổ biến

trong nước thải nông nghiệp và công nghiệp. Thậm chí với nồng độ rất thấp trong nước ăn, những kim loại này cũng có thể ảnh hưởng xấu tới sức khỏe con người. Điều đáng lo ngại là các kim loại này rất khó phát hiện nếu ở nồng độ thấp. Nghiên cứu cho thấy sử dụng lá thông có khả năng xử lý nguồn nước bị nhiễm Crom khá tốt

Đặc điểm của lá thông:

- Thành phần vật lý

Độ dài: 170-250mm

Đường kính: 0.7-1.31mm

Màu: nâu

- Thành phần hóa học

Lignin: 33.37%

Holocellulose: 38.35%

Tro: 2.71%

Chiết: 15% (trong nước nóng)

Pentosan: 11.57%

b. Cơ chế hấp phụ kim loại của lá thông

Xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ với vật liệu có nguồn gốc sinh vật (biomass) đã được nghiên cứu ứng dụng ở nhiều quốc gia trên thế giới. Phương pháp này thực chất là kỹ thuật hấp phụ sử dụng vật liệu có nguồn gốc biomass làm lớp đệm. Mặc dù còn nhiều ý kiến khác nhau, nhưng cơ chế của quá trình hấp phụ có thể phân thành 2 loại: hấp phụ do tương tác tĩnh điện và hấp phụ nội tại.

Tương tác tĩnh điện có thể quan sát được từ quá trình hấp phụ các cation kim loại và các anion trên bề mặt hấp phụ. Đối với trường hợp xử lý nước chứa nhiều ion Cr(VI), ở độ pH thấp chúng thường tồn tại trong dung dịch dưới dạng $HCrO_4^-$. Khi đó, nếu bề mặt chất hấp phụ tích điện dương chúng sẽ bị hấp dẫn tĩnh điện và bị khử xuống Cr(III) theo phương trình:

$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- = Cr^{+3} + 4H_2O$

Chế độ hấp phụ nội tại: hấp phụ nội tại là quá trình tương tác bề mặt. Quá

trình hấp phụ các ion kim loại lên bề mặt đều chịu tác động của các tính chất bề mặt của vật liệu hấp phụ như bề mặt riêng, độ rỗng, phân bố lỗ xốp… và sự phân cực. Các chất hấp phụ có nguồn gốc biomass thường chứa xellulose tạo ra bởi các phần tử lặp β-D glucose là thành phần chính của thành tế bào. Nhóm hydroxyl phân cực trên xellulose có khả năng liên kết với ion Cr trong dung dịch. Ngoài ra, trong thành phần của một số thực vật còn có chứa rất nhiều hợp chất hữu cơ, vô cơ khác như hemicellulose, pectins, lignin, chlorophenyl, carotene, anthocyanyn và tanin cũng có khả năng hấp phụ ion kim loại. Để nghiên cứu khả năng hấp phụ của biomass đối với $Cr6^{+}$ các loại vật liệu hấp phụ sử dụng trong nghiên cứu này là lá thông.

Các vật liệu lignocelluloses như mùn cưa, xơ dừa, trấu, vỏ các loại đậu, bã mía…đã được nghiên cứu cho thấy có khả năng tách các kim loại nặng hòa tan trong nước nhờ vào cấu trúc nhiều lỗ xốp. Ngoài ra, nhờ vào thành phần các polymer như xenlulozo, hemixenlulozo, pectin, lignin và protein. Các polymer này có thể hấp phụ nhiều loại chất tan đặc biệt là các ion kim loại hóa trị hai. Các hợp chất polyphenol như tannin, lignin trong gỗ được cho là những thành phần hoạt động có thể hấp phụ các kim loại nặng. Reddad (2002) cho rằng các vị trí anionic phenolic trong lignin có ái lực mạnh đối với các kim loại nặng. Mykola (1999) cũng chứng tỏ rằng các nhóm acid galacturonic trong peptin là những vị trí liên kết mạnh với các cation.

Các nhóm hydroxyl trên xenlulozo cũng đóng một vai trò quan trọng trong khả năng trao đổi ion của các lignocelluloses. Bản thân các nhóm này có khả năng trao đổi yếu vì liên kết OH^{-} ở đây phân cực chưa đủ mạnh. Nhiều biện pháp biến tính đã được công bố như oxy hóa các nhóm hydroxyl thành các nhóm chức acid hoặc sulfo hóa bằng acid sulfuric.

CHƯƠNG 2. MỤC ĐÍCH, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Mục đích nghiên cứu

- Chế tạo vật liệu hấp phụ từ lá thông
- Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ lá thông đối với Cr^{6+} trong môi trường nước.

2.2. Nội dung nghiên cứu

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cr^{6+}của vật liệu hấp phụ từ lá thông
  + Khảo sát ảnh hưởng của cấp hạt vật liệu hấp phụ
  + Khảo sát ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ
  + Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.
  + Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu
  + Sự phụ thuộc tải trọng vào nồng độ cân bằng
- Khả năng hấp phụ Cr^{6+} của vật liệu trong điều kiện động

2.3. Phương pháp nghiên cứu trong phòng thí nghiệm

2.3.1. Dụng cụ và hóa chất

a. Dụng cụ

- Máy lắc June HY – 4
- Cân phân tích Adxenture
- Máy đo quang Hach DR/2010
- Tủ sấy
- Bình định mức: 100ml, 1000ml, 500ml, 50ml
- Bình nón 250 ml
- Buret và pipet các loại
- Phễu lọc và giấy lọc
- Một số dụng cụ phụ trợ khác.

b. Hóa chất

- H_2SO_4 1N

- H_2SO_4 1:1
- H_3PO_4 (85%)
- NaOH 1N
- Dung dịch chuẩn Diphenylcarbazide 0.25%
- Phenol phtalein 0.1%
- Dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$

c. Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm

- Axit H_2SO_4 1N: Rót 28ml H_2SO_4 đặc vào 500ml nước cất, thêm nước cất thành 1l
- Axit H_2SO_4 1:1
- Axit H_3PO_4 đặc 85 %
- Dung dịch NaOH 1N: Hòa tan 10g NaOH trong nước cất thành 1l.
- Dung dịch chuẩn diphenylcarbazite 0.25%: hòa tan 0.25g diphenylcarbazide trong 100ml dung dịch axeton (tỉ lệ 1:1).
- Dung dịch phenol phtalein (0.1%): Hòa tan 0.1g phenol phtalein trong nước cất thành 100ml
- Dung dịch chứa Cr^{6+} sử dụng trong quá trình nghiên cứu:

✓ Dung dịch gốc: Hòa tan 2.8285g $K_2Cr_2O_7$ đã xấy khô ở 105℃, thêm nước thành 1l, 1ml dung dịch này có chứa 1mg Cr^{6+}

✓ Dung dịch 1: Lấy 50ml dung dịch gốc pha loãng bằng nước thành 1000ml, 1ml dung dịch này có nồng độ Cr^{6+} là 50mg/l

✓ Nước cất dùng để pha dung dịch này là nước cất 2 lần.

- Dung dịch chuẩn Cr^{6+}: sử dụng dung dịch gốc được pha ở trên làm dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn xác định Cr^{6+}

2.3.2. Phương pháp xác định Cr^{6+}

a. Nguyên tắc của phương pháp

Cr^{6+} được xác định bằng phương pháp trắc quang dựa trên phản ứng tạo màu của nó với thuốc thử hữu cơ diphenylcacrbazite. Trong môi trường axit, Cr^{6+} tác dụng với diphenylcacrbazite tạo thành hợp chất màu tím đỏ, có độ hấp phụ cực

đại ở bước sóng 540 nm. Độ đậm nhạt của dung dịch tỷ lệ với hàm lượng Cr^{+6} trong dung dịch, dựa vào mật độ quang để xác định lượng Cr^{+6} còn lại.

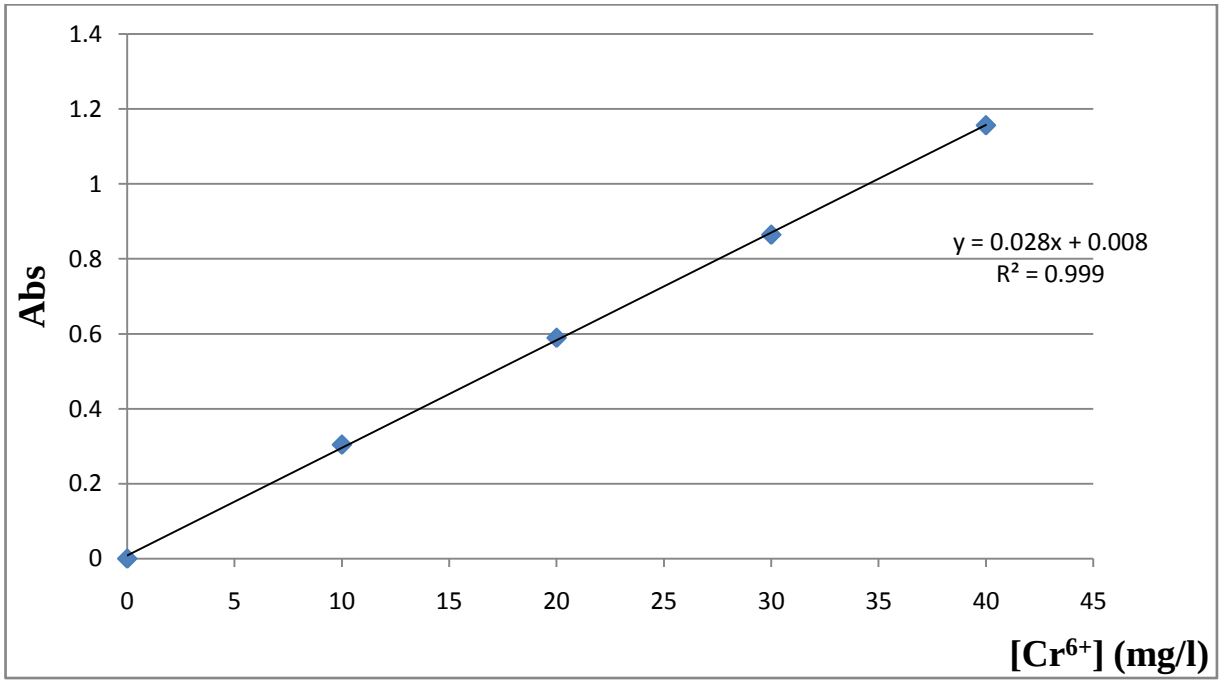
b. Trình tự phân tích

Xây dựng đường chuẩn của Cr^{6+}

Lấy 6 bình định mức có dung tích 100ml, đánh số theo thứ tự từ 1 đến 6. Lấy lần lượt vào mỗi bình dung dịch Cr^{6+} có nồng độ 1000 mg/l như sau: 0; 1; 2; 3; 4; 5 ml. Thêm vào mỗi bình 2 - 3 giọt phenolphtalein, nếu dung dịch có màu hồng thì thêm từng giọt dung dịch H_2SO_4 1N tới khi dung dịch mất màu. Nếu dung dịch không màu thì thêm từng giọt NaOH 1N cho tới khi dung dịch có màu hồng. Sau đó thêm vào mỗi bình 1ml dung dịch H_2SO_4 1:1 và cho tiếp vào 0.2ml H_3PO_4 đặc, 2ml dung dịch diphenylcarbazide 0.25%, thêm nước cất tới vạch định mức 100ml, lắc đều. Để ổn định từ 5 - 10 phút rồi đem đo mật độ quang của dãy dung dịch trên so với mẫu trắng. Kết quả được trình bày trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Cr^{6+}

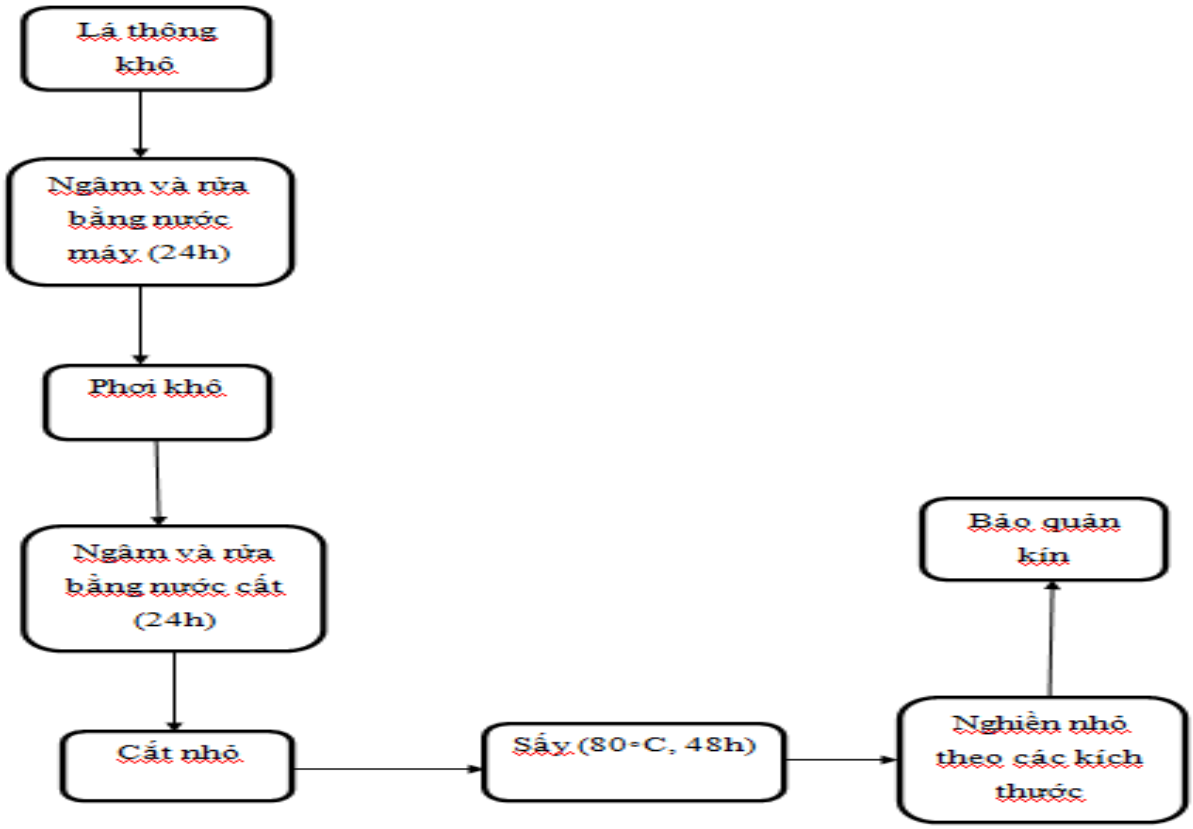
STT	V (ml)	$[Cr^{6+}]$(mg/l)	ABS
1	0	0	0
2	1	10	0.304
3	2	20	0.589
4	3	30	0.864
5	4	40	1.156
6	5	50	1.501



Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn Cr^{6+}

Vậy phương trình đường chuẩn của Cr^{6+} dùng để xác định nồng độ Cr^{6+} có dạng: y = 0.028x-0.008

2.3.3. Phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ từ lá thông



Hình 2.2 . Quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ từ lá thông

Lá thông sử dụng trong quá trình nghiên cứu được lấy từ đồi Thiên Văn thuộc quận Kiến An, Hải Phòng

Lá thông khô được tiến hành ngâm bằng nước sạch trong một ngày, sau đó rửa sạch lá thông bằng nước sạch để loại bỏ hoàn toàn bụi và các chất bẩn bám trên lá thông. Sau khi đã rửa sạch hoàn toàn bằng nước máy tiến hành phơi khô lá thông ngoài trời. Tiếp tục đem lá thông đã được rửa sạch ngâm trong nước cất một ngày, sau đó rửa lại bằng nước cất đến khi nước rửa không có màu nâu đục, thao tác này nhằm loại bỏ màu của lá thông có thể thôi ra gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý sau này.

Sau đó đem cắt nhỏ với kích thước vừa phải rồi tiến hành sấy khô ở 80^{o}C, trong 48h, thu được vật liệu, sau đó đem nghiền nhỏ đến các kích thước 0.5mm, 1mm, 2mm. Bảo quản trong lọ thủy tinh đậy kín và sử dụng hạt hút ẩm

2.3.4. Phương pháp nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr^{6+} bằng vật liệu chế tạo từ lá thông

a. Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ (đối với từng cấp hạt thì làm lặp lại thí nghiệm đối với khảo sát này)

- Thay đổi lượng chất hấp phụ là: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0;8; 0,9; 1; 1,1; 1,2g đưa vào 50ml dung dịch
- Dung dịch chứa Cr^{6+} nồng độ 50mg/l
- pH = 3
- Thực hiện lắc trong thời gian 45 phút
- Lắc xong thì đem lọc qua giấy lọc và đem đi phân tích nồng độ Cr^{6+} còn lại

b. Khảo sát ảnh hưởng của pH

- Thay đổi giá trị pH = 2; 3; 4; 5; 6; 7
- Dung dịch chứa Cr^{6+} nồng độ 50mg/l
- Lượng chất hấp phụ thêm vào:1g/50ml
- Thực hiện lắc trong thời gian 45 phút
- Lắc xong thì đem lọc qua giấy lọc và đem đi phân tích nồng độ Cr^{6+} còn lại

c. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

- Thay đổi thời gian hấp phụ từ: 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150 phút
- Dung dịch chứa Cr^{6+} (50mg/l)
- Giá trị pH tối ưu: 4
- Liều chất hấp phụ tối ưu: 1g/50ml
- Lắc xong thì đem lọc qua giấy lọc và đem đi phân tích nồng độ Cr^{6+} còn lại

d. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

- Lấy 50ml dung dịch chứa Cr^{6+} với nồng độ thay đổi: 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400 mg/l.
- Giá trị pH tối ưu: 4
- Liều chất hấp phụ tối ưu: 1g/50ml
- Thời gian hấp phụ tối: 60 phút
- Lắc xong thì đem lọc qua giấy lọc và đem đi phân tích nồng độ Cr^{6+} còn lại

e. Khả năng hấp phụ trên cột động

- Nhồi vào cột động 5.52g vật liệu và tiến hành cho 2400ml dung dịch chứa Cr^{6+} nồng độ 50mg/l chảy qua cột với tốc độ 0.5ml/phút, cứ 300ml dung dịch chảy qua cột tiến hành phân tích lấy mẫu phân tích 1 lần để xác định nồng độ Cr^{6+}
- Điều chỉnh dung dịch Cr^{6+} về điều kiện pH tối ưu là 4

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

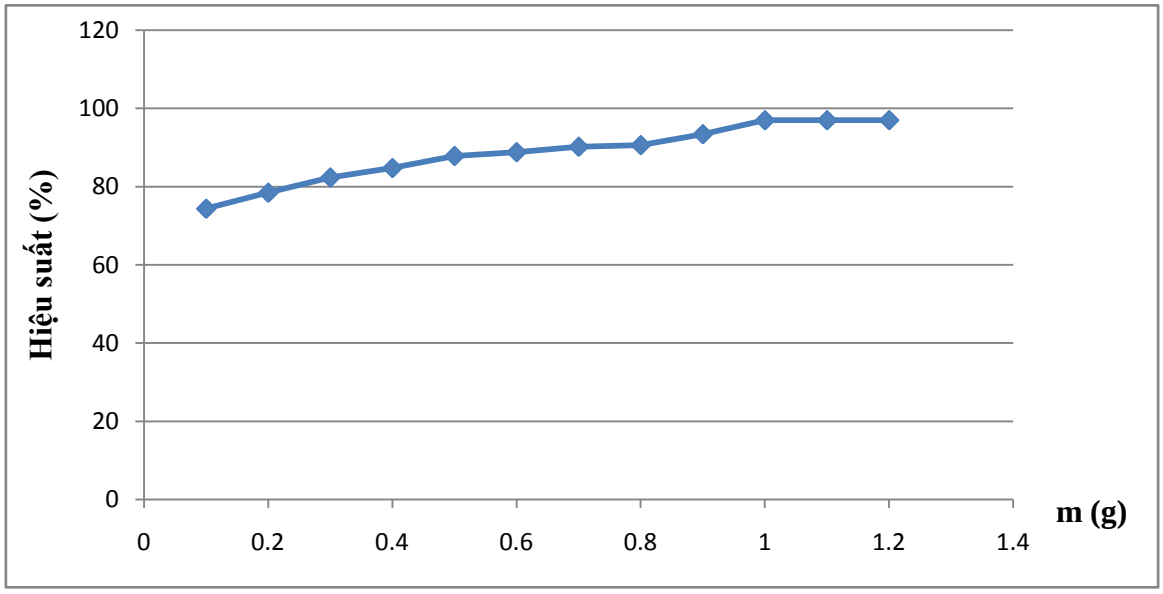
3.1. Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của liều lượng và kích thước vật liệu đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+}

Lượng chất hấp phụ ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất của quá trình hấp phụ. Do đó, nghiên cứu thực hiện khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ trong khoảng từ 0.1-1.2g/50ml dung dịch Cr^{6+} (50mg/l), trong điều kiện pH thực hiện là 3 và thời gian hấp phụ là 45 phút.

Ngoài ra, kích thước của vật liệu hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ nên nghiên cứu đã thực hiện khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đối với từng loại kích thước của vật liệu hấp phụ. Kết quả của quá trình nghiên cứu được thể hiện từ bảng 3.1 và hình 3.1 đến bảng 3.3 và hình 3.3.

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 0.5mm

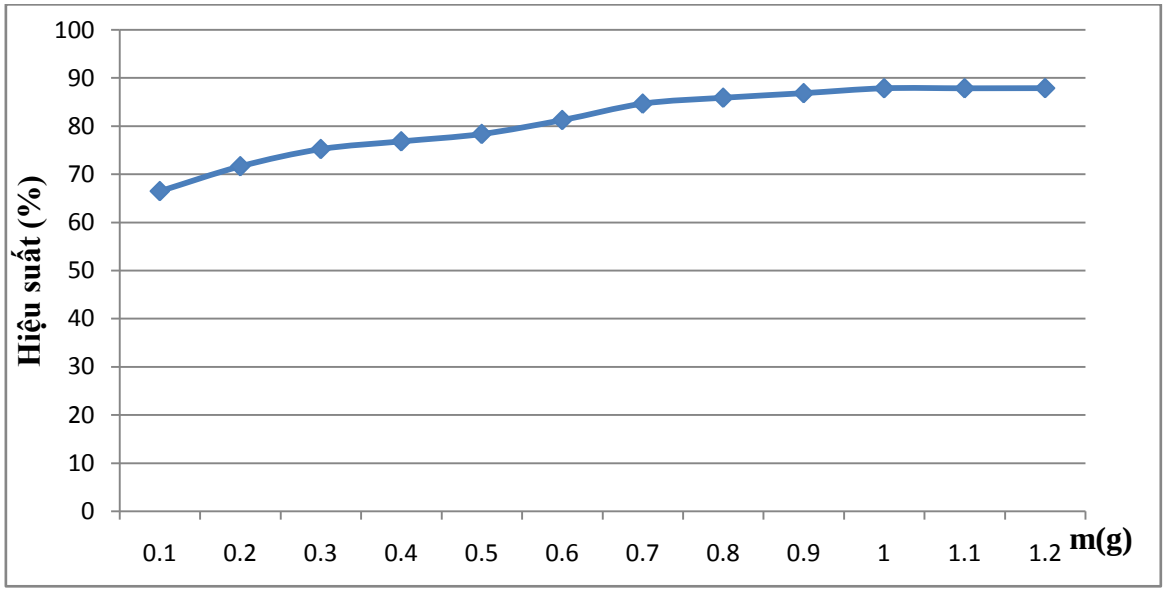
STT	m(g)	C_f (mg/l) dd sau xử lý	Hiệu suất (%)
1	0.1	12.820	74.360
2	0.2	10.780	78.440
3	0.3	8.830	82.340
4	0.4	7.623	84.754
5	0.5	6.082	87.836
6	0.6	5.594	88.812
7	0.7	4.903	90.194
8	0.8	4.692	90.616
9	0.9	3.299	93.402
10	1	1.522	96.956
11	1.1	1.518	96.964
12	1.2	1.507	96.986



Hình 3.1. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 0.5mm

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 1mm

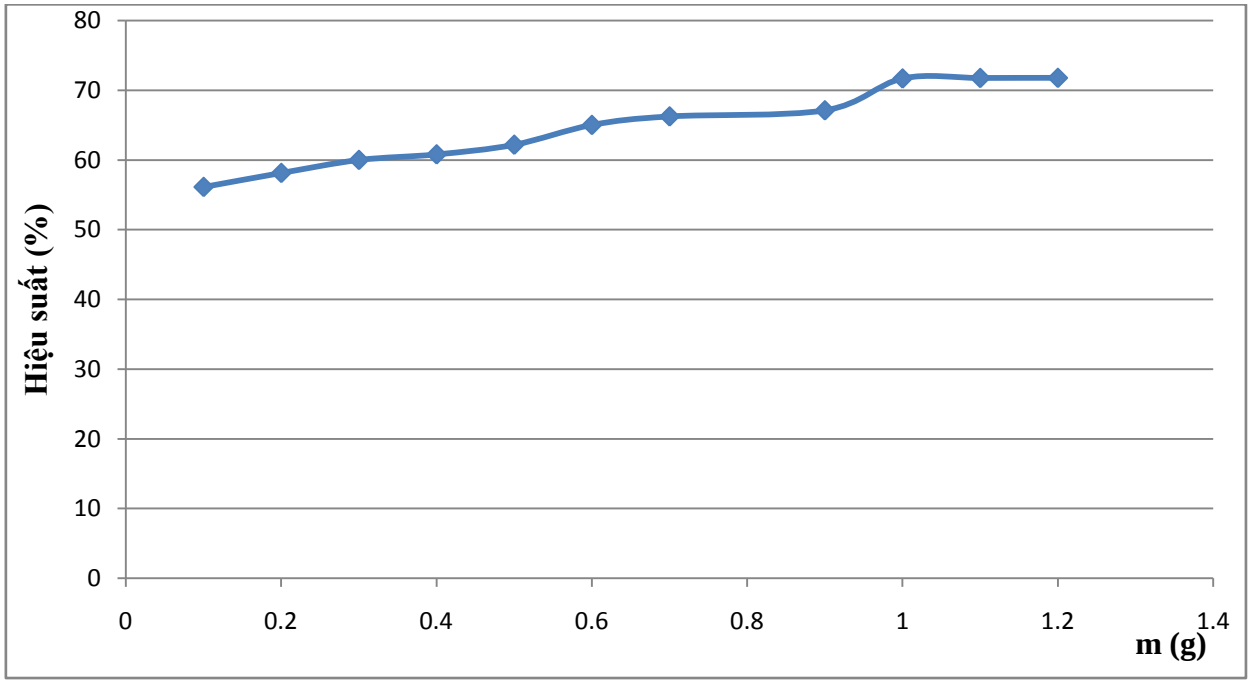
STT	m (g)	C_f (mg/l) dd sau xử lý	Hiệu suất (%)
1	0.1	16.743	66.514
2	0.2	14.161	71.678
3	0.3	12.372	75.256
4	0.4	11.572	76.856
5	0.5	10.801	78.389
6	0.6	9.361	81.278
7	0.7	7.659	84.682
8	0.8	7.042	85.916
9	0.9	6.568	86.864
10	1	6.059	87.882
11	1.1	6.059	87.882
12	1.2	6.045	87.910



Hình 3.2. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 1mm

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 2mm

STT	m (g)	C_f (mg/l) dd sau xử lý	Hiệu suất (%)
1	0.1	21.936	56.128
2	0.2	20.932	58.136
3	0.3	20	60
4	0.4	19.601	60.798
5	0.5	18.91	62.18
6	0.6	18.62	62.76
7	0.7	17.492	65.016
8	0.8	16.881	66.238
9	0.9	16.445	67.11
10	1	14.161	71.678
11	1.1	14.125	71.75
12	1.2	14.117	71.766



Hình 3.3. Ảnh hưởng của liều lượng chất hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cr^{6+} đối với kích thước vật liệu 2mm

Việc tăng hiệu quả hấp phụ của các vật liệu hấp phụ đối với Cr^{6+} là do việc tăng số lượng các vị trí hấp phụ. Tuy nhiên, đến một giá trị nhất định hiệu quả hấp phụ là cực đại thì việc tăng khối lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa.

Các kích thước vật liệu được khảo sát là 0.5mm, 1mm, 2mm. Ta thấy rằng hiệu quả hấp phụ giảm khi tăng kích thước vật liệu hấp phụ do diện tích bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ với Cr^{6+} giảm, do đó hiệu suất hấp phụ của kích thước 0.5mm là cao nhất

Khối lượng và kích thước vật liệu hấp phụ tối ưu: 1g và 0.5mm.

3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+}

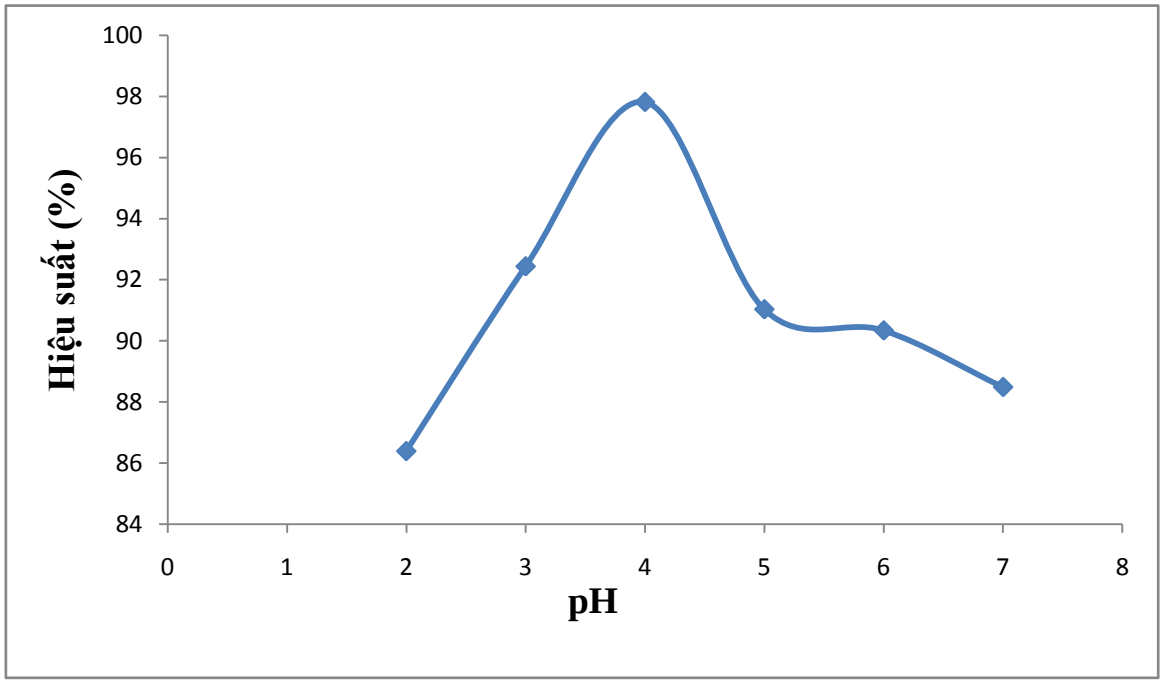
Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của vật liệu là pH. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ của vật liệu được tiến hành trong thời gian khoảng 45 phút, nồng độ dung dịch Cr^{6+} là 50mg/l (lấy50ml), với khối lượng vật liệu hấp phụ là 1g (kích thước 0.5mm), pH được điều chỉnh thay đổi từ 2 đến 7.

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu chịu ảnh hưởng của yếu tố pH được thể hiện ở bảng 3.4

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Cr^{6+}

STT	pH	C_f (mg/l) dd sau xử lý	Hiệu suất (%)
2	2	6.805	86.39
3	3	3.782	92.436
4	4	1.093	97.814
5	5	4.484	91.032
6	6	4.89	90.34
7	7	5.756	88.488

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



Hình 3.4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+}

Nhận xét:

Từ kết quả thu được từ bảng 3.4 và hình 3.4: Khi pH tăng thì khả năng hấp phụ Cr^{6+} của vật liệu tăng (hiệu suất quá trình xử lý tăng). Trong khoảng pH khảo sát, thì hiệu suất tăng đều từ pH = 2 (86.39%) đến pH = 4 (93.348%). Điều đó được giải thích: trong môi trường axit mạnh, các phần tử của cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ được tích điện dương và bởi vậy lực tương tác là lực đẩy tĩnh điện.

Hơn nữa, khi pH giảm, nồng độ H^+ trong dung dịch lớn sẽ cạnh tranh với cation kim loại trong quá trình hấp phụ, kết quả là làm giảm sự hấp phụ cation kim loại. Tương tự khi pH tăng, nồng độ H^+ giảm, trong khi nồng độ cation kim loại gần như không đổi nên sự hấp phụ cation kim loại sẽ thuận lợi hơn. Do ở pH thấp (pH=3-4) các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ bị proton hóa sẽ mang điện tích dương đồng thời Cr^{6+} chủ yếu tồn tại ở dạng phức anion $HCrO_4^-$ ở khoảng pH này. Do vậy, quá trình hấp phụ xảy ra là do ái lực tĩnh điện xảy ra giữa chất hấp phụ tích điện dương và anion $HCrO_4^-$ điện âm. Ngược lại, việc giảm hiệu suất hấp phụ khi tăng pH (pH>4) là do sự cạnh tranh của nhóm ion Cr^{6+} và ion OH- vì khi pH tăng thì nồng độ ion OH- trong nước cũng càng nhiều. Vì vậy chỉ thực hiện khảo sát đến pH = 7.

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hiệu suất hấp phụ sắt

Quá trình khảo sát được tiến hành trong điều kiện:

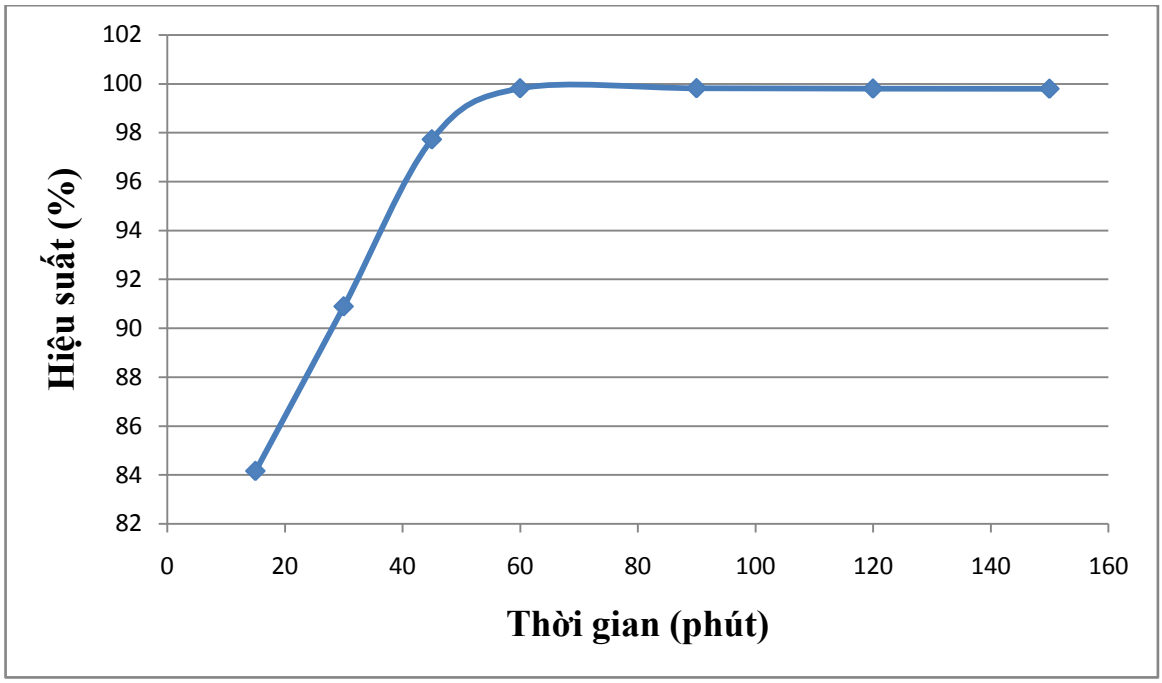
- Vật liệu hấp phụ có kích thước 0.5mm
- Khối lượng vật liệu là 1g
- Nồng độ dung dịch Cr^{6+} là 50mg/l: 50ml dung dịch
- pH = 4
- Thời gian hấp phụ thay đổi trong khoảng 15 đến 150 phút

Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.5

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ Cr^{6+}

STT	Thời gian	C_f (mg/l) dd sau xử lý	Hiệu suất (%)
1	15	7.918	84.164
2	30	4.554	90.892
3	45	1.140	97.72
4	60	0.096	99.808
5	90	0.094	99.812
6	120	0.102	99.796
7	150	0.105	99.79

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ Cr^{6+} trong dung dịch theo thời gian hấp phụ:



Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phụ Cr^{6+}

Nhận xét:

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất của quá trình hấp phụ tăng theo thời gian hấp phụ và tăng nhanh từ 15 đến từ 60 phút. Tại thời gian 120 phút và 150 phút hiệu suất giảm, do quá trình hấp phụ là quá trình thuận nghịch, nên khi vật liệu hấp hụ đã đạt trạng thái cân bằng thì có thể xảy ra quá trình nhả hấp phụ. Điều này được giải thích như sau:

Theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt, các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại. Liên quan đến yếu tố thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, thời gian ngắn thì chưa đủ để các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ được "lấp đầy" bởi Cr^{6+}. Ngược lại, khi thời gian dài thì lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ cũng càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại vào nước càng lớn, nên hiệu quả hấp phụ gần như không tăng và dần đạt về trạng thái cân bằng. Do đó, thời gian tiếp xúc 60 phút được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo

3.4. Khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Cr^{6+}

Khảo sát sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của vật liệu được tiến hành trong điều kiện pH = 4, khối lượng vật liệu hấp phụ là 1g, thể tích dung dịch Cr^{6+} là 50ml, thời gian hấp phụ là 60 phút, nồng độ dung dịch Cr^{6+} khác nhau là 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400 mg/l.

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ của vật liệu hấp phụ vào hàm lượng ion kim loại Cr^{6+} được trình bày ở bảng 3.6

Kết quả mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được trình bày trên đồ thị hình 3.7. Từ đồ thị xác định được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại q_{max} của vật liệu hấp phụ đối với Cr^{6+}.

Bảng 3.6. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Cr^{6+}

STT	C_i (mg/l)	C_f (mg/l) dd sau xử lý	Tải trọng hấp phụ q (mg/g)	C_f/q
1	50	0.0171	1.664	0.0103
2	100	0.0653	4.996735	0.0131
3	150	0.1298	7.49351	0.0173
4	200	0.217	9.98915	0.0217
5	250	0.3805	12.480975	0.0304
6	300	0.662	14.0669	0.0471
7	350	1.4380	17.4281	0.0825
8	400	2.2653	19.886735	0.1139

Trong đó:

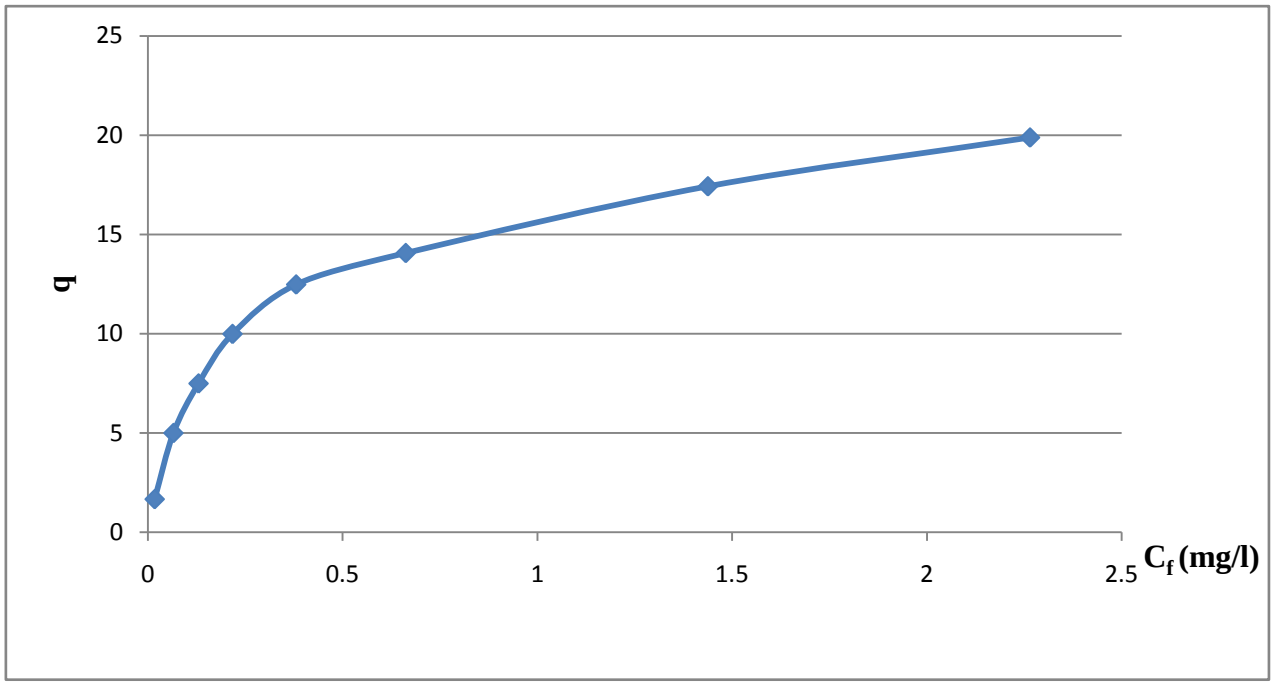
C_i: là nồng độ Cr^{6+} trong dung dịch trước hấp phụ (mg/l)

C_f: là nồng độ Cr^{6+} trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l)

q: là tải trọng hấp phụ (mg/g). q = khối lượng chất bị hấp phụ (mg): khối lượng VLHP (g)

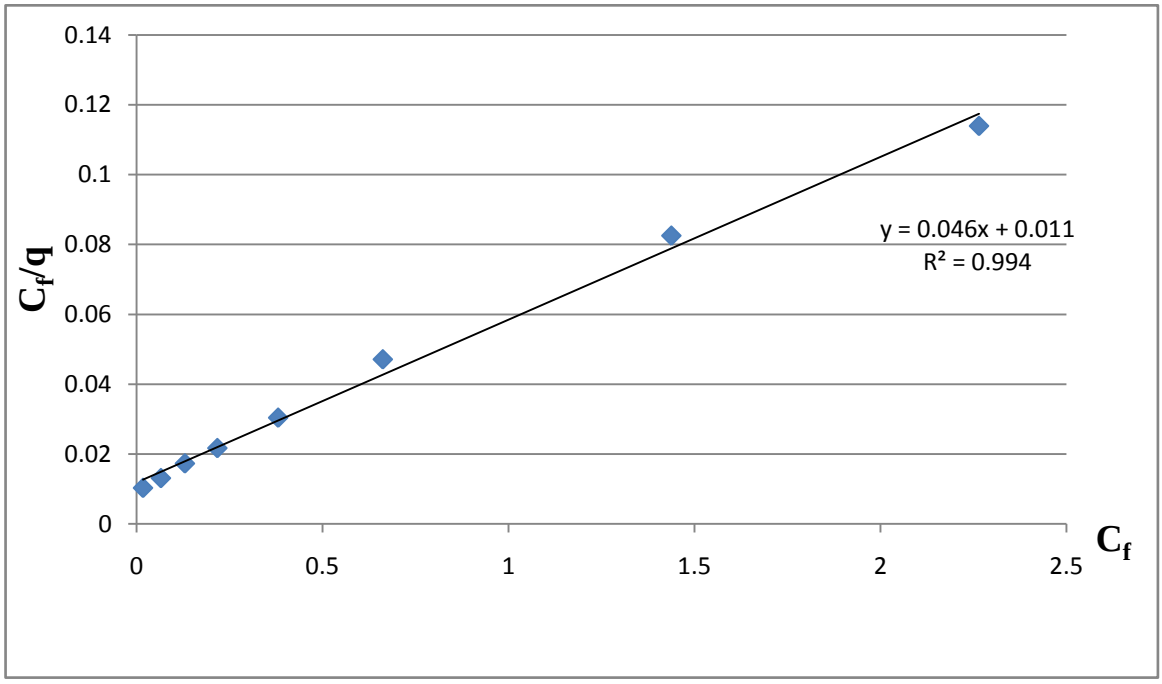
Khối lượng chất bị hấp phụ (mg) = (C_i – C_f) x thể tích dung dịch đem hấp phụ (ml) x 10^{-3}

Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ nồng độ cân bằng C_f của Cr^{6+}.



Hình 3.6. Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f của Cr^{6+} trong dung dịch.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ đầu của dung dịch Cr^{6+} tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C_f/q vào C theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho vật liệu hấp phụ được mô tả như hình 3.7



***Hình 3.7. Sự phụ thuộc của* của C_f/q vào C_f**

Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f được mô tả theo phương trình:

$$y = 0.046 + 0.011 \quad (*)$$

Tức là phương trình $\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_m} . C_f + \frac{1}{q_m . b}$ được mô tả dưới dạng phương trình (*) (trong đó y là C_f/q và x là C_f). Từ phương trình đường thẳng (*) ta tính b và q_m :

$1/q_m = 0.046$, suy ra $q_m = 21.739$ mg/g và b = 4.1818

Nhận xét:

Các kết quả khảo sát cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ mô tả tốt số liệu thực nghiệm, điều này được thể hiện qua chỉ số hồi quy R^2.

Tải trọng hấp phụ cực đại q_{max} tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ đối với Cr^{6+} là 21.739 mg/g.

3.5. Khả năng hấp phụ Cr^{6+} của vật liệu trong điều kiện động

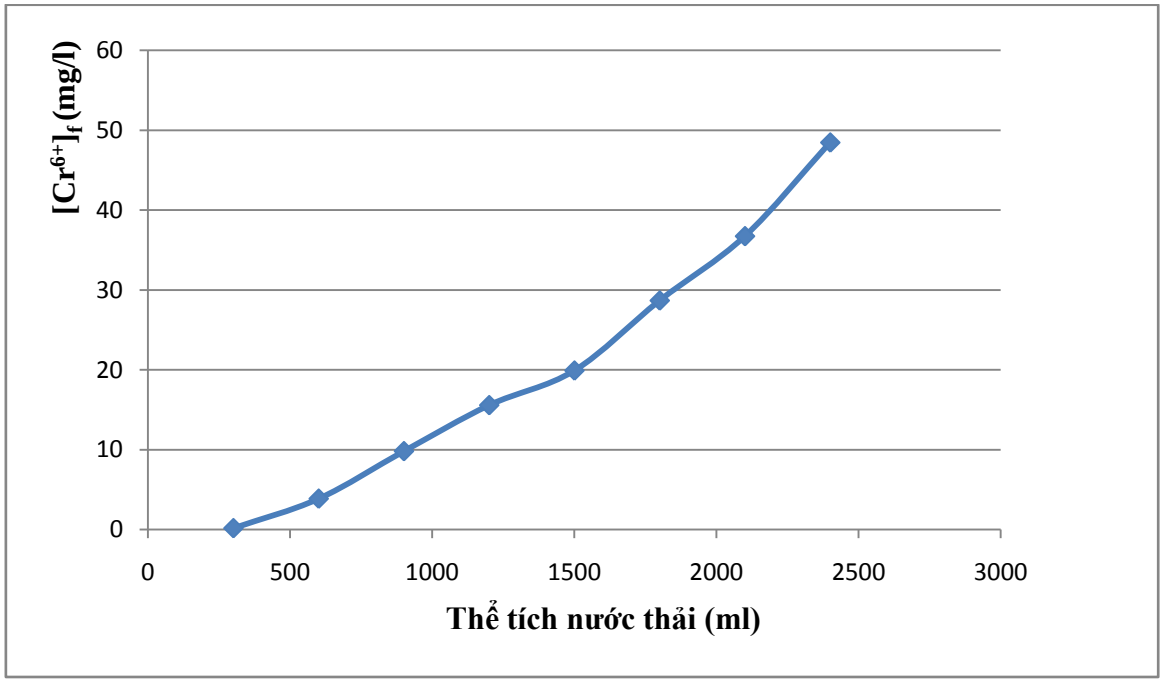
Nhồi vào cột động 5.52g vật liệu và tiến hành cho chảy dung dịch chứa Cr^{6+} (50mg/l) qua cột với tốc độ 0.5ml/phút, cứ 300ml dung dịch chảy qua cột thì tiến hành lấy mẫu phân tích 1 lần để xác định nồng độ Cr^{6+} còn lại.

Điều chỉnh dung dịch Cr^{6+} về điều kiện pH tối ưu là 4

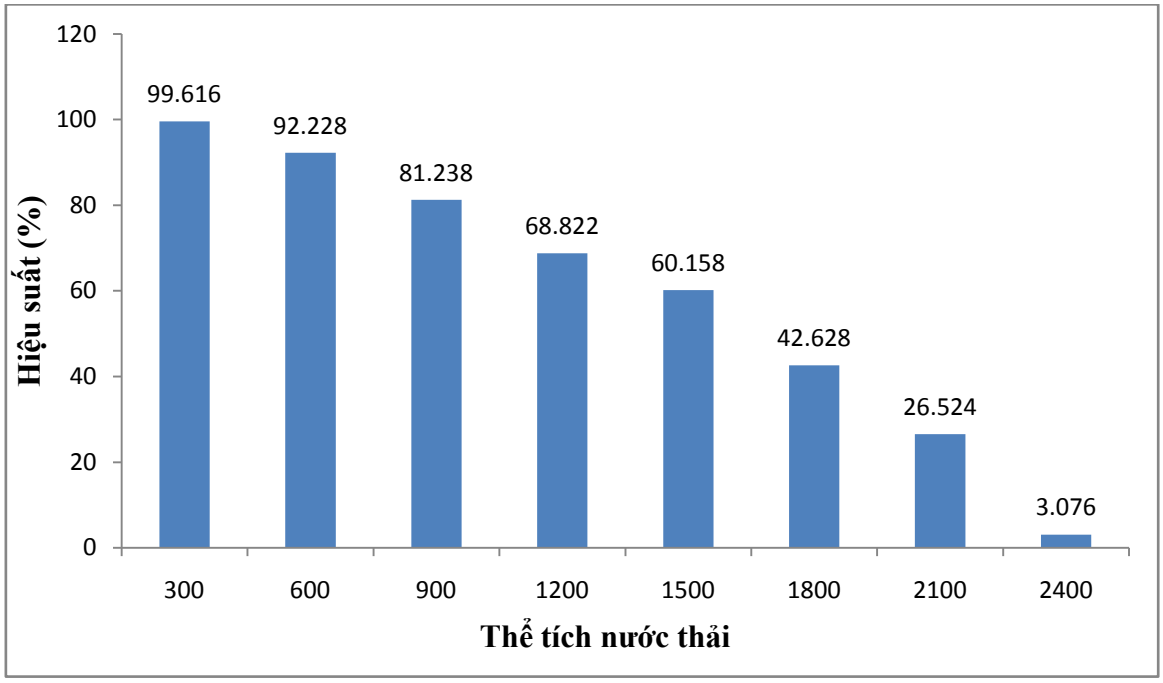
Kết quả thử nghiệm của quá trình tách loại ion Cr^{6+} trong nước thải bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ lá thông theo phương pháp hấp phụ động trên cột được trình bày ở bảng 3.7

Bảng 3.7: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr^{6+} của vật liệu trong điều kiện động

STT	Thể tích nước thải (ml)	$[Cr^{6+}]_i$ (mg/l)	$[Cr^{6+}]_f$ (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	300	50	0.193	99.616
2	600	50	3.886	92.228
3	900	50	9.831	81.238
4	1200	50	15.589	68.822
5	1500	50	19.921	60.158
6	1800	50	28.686	42.628
7	2100	50	36.738	26.524
8	2400	50	48.462	3.076



Hình 3.8: Nồng độ đầu ra của ion Cr^{6+} trong nước thải theo phương pháp hấp phụ động trên cột



Hình 3.9: Hiệu suất hấp phụCr^{6+} của vật liệu trong điều kiện động

Nhận xét:

Các kết quả cho thấy vật liệu hấp phụ có khả năng xử lý 300ml dung dịch Cr^{6+} nồng độ 50mg/l, cho dung dịch đầu ra thấp (0.193 mg/l)

So sánh với hiệu suất xử lý ở điều kiện tĩnh (99.808%), ở điều kiện động hiệu suất xử lý cũng tương đối cao, đạt 99.616%

Cột vẫn còn khả năng xử lý sau khi 2400ml dung dịch nước thải có chứa Cr^{6+} chạy qua (3.076%)

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Qua quá trình thực hiện đề tài khóa luận **:** **"**Nghiên cứu khả năng xử lý Cr^{6+} trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ lá thông", đã thu được một số kết quả như sau:

1. Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ lá thông

2. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ đối với ion Cr^{6+}. Kết quả cho thấy rằng lá thông có khả năng xử lý Cr^{6+} rất tốt

3. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu theo pH, kết quả cho thấy pH tối ưu cho quá trình hấp phụ ion Cr^{6+} là pH = 4.

4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Cr^{6+}. Kết quả thực nghiệm cho thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu là 60 phút.

5. Mô tả quá trình hấp phụ của vật liệu đối với ion Cr^{6+} theo mô hình Langmuir và thu được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại là q_{max} = 21.739 (mg/g).

6. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động với nồng độ đầu vào là 50mg/l, kết quả cho thấy với 1g vật liệu có khả năng xử lý được 300ml dung dịch Cr^{6+} trong nước với nồng độ đầu ra là 0.193mg/l, hiệu suất xử lý Cr^{6+} tương đối tốt như ở điều kiện tĩnh.

2. Kiến nghị

Do còn nhiều hạn chế về thời gian, điều kiện công nghệ cũng như khả năng nắm bắt của sinh viên nên trong đề tài còn nhiều thiếu sót. Vậy nên em xin đưa ra một số đê xuất cho các nghiên cứu tiếp theo:

- Tiếp tục nghiên cứu khả năng giải hấp để tái sinh vật liệu
- Nghiên cứu khả năng xử lý kim loại khác bằng lá thông
- Ứng dụng lá thông để xử lý kim loại nặng đối với mẫu nước thải trong thực tế.

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, *Hóa học phân tích, phần III: 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. Hoàng Nhâm, *Hóa vô cơ tập 3*, Nhà xuất bản giáo dục Hà Nội, 2001.

7. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế, *Giáo trình hóa lý tập 2*, Nhà xuất bản giáo dục, 2004.

8. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, *Giáo trình công nghệ xử lí nước thải*, Nhà xuất bản Khoa học và kĩ thuật, Hà Nội, 2002.

9. Trịnh Thị Thanh, *Độc học, môi trường và sức khỏe con người*, Nhà xuất bản Đại Học quốc gia Hà Nội, 2001 .

10. Nguyễn Đức Vận, *Hóa vô cơ tập 2: Các kim loại điển hình*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2004.

11. Nguyễn Ngọc Khang, *Nghiên cứu xử lý nước ô nhiễm bằng khoáng diatomit biến tính*, Luận án tiến sĩ hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2001.

12. Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kĩ thuật xử lý nước thải*, NXB thống kê Hà Nội, 2002.

13. **Hội nghị Toàn Cầu 6-10 August, 2014, Lon Don**, http://en.wikipedia.org/wiki/Banana_peel

14. Tiêu chuẩn Việt Nam 2011

15. M. Nameni, et al (2008), Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int. J. Environ. Sci. Tech