

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



ISO 9001:2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Nguyễn Thị Thùy Trang
Giảng viên hướng dẫn : ThS. Phạm Thị Minh Thúy

HẢI PHÒNG - 2016

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

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ SẮT TRONG NƯỚC BẰNG
VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ BÃ MÍA**

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

**Sinh viên : Nguyễn Thị Thùy Trang
Giảng viên hướng dẫn : ThS. Phạm Thị Minh Thúy**

HẢI PHÒNG - 2016

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Nguyễn Thị Thùy Trang

Mã SV: 1212301018

Lớp: MT1601

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu xử lý sắt trong nước bằng vật liệu hấp phụ
chế tạo từ bã mía.

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 bã mía
- Tìm các yếu tố tối ưu cho quá trình hấp phụ sắt của vật liệu hấp phụ.

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

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

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

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

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp

Phòng thí nghiệm F203 Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

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

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ tên: Phạm Thị Minh Thúy

Học hàm, học vị: Thạc sỹ

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

Nội dung hướng dẫn: *Nghiên cứu xử lý sắt trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía.*

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ tên:

Học hàm, học vị:

Cơ quan công tác:.....

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

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

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Nguyễn Thị Thùy Trang

ThS. Phạm Thị Minh Thúy

Hải Phòng, ngày tháng 7 năm 2016

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGƯT. TRẦN HỮU NGHỊ

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

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

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

.....

.....

.....

.....

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

- Đạt yêu cầu của một khóa luận tốt nghiệp

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

Hải Phòng, ngày 8 tháng 7 năm 2016

Cán bộ hướng dẫn

(Họ tên và chữ ký)

ThS. Phạm Thị Minh Thúy

LỜI CẢM ƠN

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

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

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

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

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, tháng 7 năm 2016

Sinh viên

Nguyễn Thị Thùy Trang

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	2
1.1. Nước và sự ô nhiễm nguồn nước bởi các kim loại nặng	2
<i>1.1.1. Vai trò của nước.</i>	2
<i>1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng.</i>	2
<i>1.1.3. Một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng.</i>	4
<i>1.1.3.1. Hoạt động khai thác mỏ</i>	4
<i>1.1.3.2. Công nghiệp mạ</i>	5
<i>1.1.3.3. Công nghiệp sản xuất các hợp chất vô cơ</i>	6
<i>1.1.3.4. Quá trình sản xuất sơn, mực và thuốc nhuộm</i>	6
<i>1.1.3.5. Công nghiệp luyện kim</i>	6
1.1.4. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT)]	7
<i>1.1.4.1. Phạm vi điều chỉnh</i>	7
<i>1.1.4.2. Đối tượng áp dụng</i>	7
<i>1.1.4.3. Giải thích thuật ngữ</i>	7
<i>1.1.4.4. Quy định kỹ thuật</i>	7
1.2. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người 11	
1.2.1. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường	11
1.2.2. Ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người	12
<i>1.2.2.1. Ảnh hưởng của Chì]</i>	12
<i>1.2.2.2. Ảnh hưởng của Crom</i>	14
<i>1.2.2.3. Ảnh hưởng của Cadimium</i>	15
<i>1.2.2.4. Ảnh hưởng của Kẽm]</i>	16
<i>1.2.2.5. Ảnh hưởng của Đồng</i>	18
<i>1.2.2.6. Ảnh hưởng của Mangan</i>	19

1.2.2.7. Ảnh hưởng của Niken	20
1.2.2.8. Ảnh hưởng của Sắt	21
1.3. Một số phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng.....	23
1.3.1. Phương pháp kết tủa	23
1.3.2. Phương pháp trao đổi ion	23
1.3.3. Phương pháp điện hóa	24
1.3.4. Phương pháp oxy hóa khử.....	24
1.3.5. Phương pháp sinh học	24
1.3.6. Phương pháp hấp phụ	25
1.3.6.1. Hiện tượng hấp phụ.....	25
1.3.6.2. Hấp phụ trong môi trường nước.	26
1.3.6.3. Động học hấp phụ.	27
1.3.6.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ.	27
1.4. Một số phương pháp định lượng kim loại.	32
1.4.1. Phương pháp thể tích	32
1.4.2. Phương pháp trắc quang	33
1.4.2.1. Nguyên tắc	33
1.4.2.2. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang.....	34
1.5. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ.....	35
1.5.1. Một số hướng nghiên cứu sử dụng phụ phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ	35
1.5.2. Giới thiệu về bã mía	36
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....	39
2.1. Dụng cụ và hóa chất	39
2.1.1. Dụng cụ.....	39
2.1.2. Hóa chất.....	39
2.2. Phương pháp xác định sắt	39
2.2.1. Nguyên tắc	39
2.2.2. Trình tự phân tích	40

2.3. Xây dựng đường chuẩn của sắt.....	40
2.4. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã mía	41
2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ.....	41
2.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ.	41
<i>2.6.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.</i>	<i>41</i>
<i>2.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ ...</i>	<i>42</i>
<i>2.6.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu</i>	<i>42</i>
<i>2.6.4. Sự phụ thuộc tải trọng vào nồng độ cân bằng.....</i>	<i>42</i>
<i>2.6.5. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu hấp phụ</i>	<i>43</i>
<i>2.6.5.1. Khảo sát khả năng giải hấp</i>	<i>43</i>
<i>2.6.5.2. Khảo sát khả năng tái sinh.....</i>	<i>43</i>
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	44
3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ.....	44
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt	44
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt.....	45
3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt	47
3.5. Khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt	48
3.6. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp, tái sinh vật liệu hấp phụ.....	50
KẾT LUẬN	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO	52

DANH MỤC BẢNG

<i>Bảng 1.1. Giá trị giới hạn nồng độ chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp</i>	<i>15</i>
<i>Bảng 1.2. Hệ số K_q của nguồn tiếp nhận nước thải là sông, suối, kênh, mương, khe,</i>	<i>16</i>
<i>Bảng 1.3. Hệ số K_q của hồ, ao, đầm</i>	<i>17</i>
<i>Bảng 1.4. Thành phần hoá học của bã mía</i>	<i>44</i>
<i>Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn sắt</i>	<i>47</i>
<i>Bảng 3.1. Các thông số hấp phụ của nguyên liệu và các vật liệu hấp phụ</i>	<i>51</i>
<i>Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ sắt</i>	<i>52</i>
<i>Bảng 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt</i>	<i>53</i>
<i>Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt</i>	<i>54</i>
<i>Bảng 3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt</i>	<i>55</i>
<i>Bảng 3.6. Kết quả hấp phụ sắt bằng vật liệu hấp phụ</i>	<i>57</i>
<i>Bảng 3.7. Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng HNO_3 1M</i>	<i>57</i>
<i>Bảng 3.8. Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ</i>	<i>57</i>

DANH MỤC HÌNH

<i>Hình 1.1. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</i>	<i>36</i>
<i>Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f.....</i>	<i>37</i>
<i>Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</i>	<i>38</i>
<i>Hình 1.4. Sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$.....</i>	<i>38</i>
<i>Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn sắt</i>	<i>48</i>
<i>Hình 3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt</i>	<i>52</i>
<i>Hình 3.2. . Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt.....</i>	<i>53</i>
<i>Hình 3.3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt</i>	<i>55</i>
<i>Hình 3.4. Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f của Fe^{3+} trong dung dịch</i>	<i>56</i>
<i>Hình 3.5. Sự phụ thuộc của C_f/q vào nồng độ cân bằng C_f.....</i>	<i>56</i>

MỞ ĐẦU

Hiện nay, thực trạng ô nhiễm môi trường đang được toàn xã hội quan tâm. Ở Việt Nam nước thải đang được tồn tại ở hầu hết các cơ sở sản xuất chỉ được xử lý sơ bộ hay thậm chí là được xả thải trực tiếp ra môi trường. Hậu quả đã làm môi trường nước kể cả nước mặt và nước ngầm ở các khu vực đang bị ô nhiễm rất nghiêm trọng. Do vậy, bên cạnh việc nâng cao ý thức của con người, cũng như xiết chặt công tác quản lý môi trường thì việc tìm ra phương pháp nhằm loại bỏ các ion kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ độc hại ra khỏi môi trường nước có ý nghĩa hết sức to lớn.

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

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

Chính vì vậy, trong luận văn này em chọn đề tài: ***“Nghiên cứu xử lý sắt trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía”***.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

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

1.1.1. Vai trò của nước.

Nước là một thành phần cơ bản và vô cùng quan trọng đối với môi trường sống mà sự có mặt của nó làm nên một quyển trên trái đất đó là thủy quyển. Thủy quyển bao gồm toàn bộ các dạng chứa nước trên hành tinh của chúng ta. Đó là: đại dương, biển, hay sông, hồ, suối, các tảng băng và nước ngầm .v.v.

Nước có vai trò vô cùng quan trọng đối với con người cũng như bất cứ sinh vật nào trên trái đất. Nước là nguồn tài nguyên vô cùng quý giá tuy nhiên lại không phải là vô tận. Nước cần cho mọi sự sống và phát triển. Ngoài chức năng tham gia vào chu trình sống, nước còn là chất mang năng lượng (hải triều, thủy năng), chất mang vật liệu và tác nhân điều hoà khí hậu, thực hiện các chu trình tuần hoàn vật chất trong tự nhiên. Có thể nói sự sống của con người và mọi sinh vật trên trái đất phụ thuộc vào nước.

Tài nguyên nước trên thế giới theo tính toán hiện nay là 1,39 tỷ km³, tập trung trong thủy quyển 97,2% (1,35 tỷ km³), còn lại trong khí quyển và thạch quyển. 94% lượng nước là nước mặn, 2% là nước ngọt tập trung trong băng ở hai cực, 0,6% là nước ngầm, còn lại là nước sông ao hồ. Lượng nước trong khí quyển khoảng 0,001%, trong sinh quyển 0,002%, trong sông suối 0,00007% tổng lượng nước trên trái đất. Lượng nước ngọt con người sử dụng xuất phát từ nước mưa (lượng mưa trên trái đất 105.000km³/năm. Lượng nước con người sử dụng trong một năm khoảng 35.000 km³, trong đó 8% cho sinh hoạt, 23% cho công nghiệp và 63% cho hoạt động công nghiệp).

1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng.

Hiện nay, với sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghiệp, nông nghiệp, dịch vụ đã dẫn tới nguồn nước đang bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi các nguồn khác nhau và gây ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường, sức khỏe của con người. Đặc biệt vấn đề ô nhiễm kim loại nặng đang là một trong những vấn đề cấp bách, 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 trong nước. Trong một số trường hợp, đã xuất hiện hiện tượng chết hàng loạt cá và các thủy sinh vật. Ô nhiễm nước bởi kim loại nặng có tác động tiêu cực đến môi trường sống của sinh vật và con người. Kim loại nặng tích lũy theo chuỗi thức ăn thâm nhập vào cơ thể người.

Trong lịch sử đã ghi nhận những thảm họa môi trường do sự ô nhiễm các kim loại nặng mà con người đã phải gánh chịu. Ví dụ như căn bệnh ItaiItai của người dân sống ở khu vực sông Tisu (1912 – 1926) do bị nhiễm độc Cadimium. Hay vụ thảm họa Minamata đã xảy ra ở thành phố Minamata (thuộc tỉnh Kumamoto, phía tây đảo Kyushu, cực nam Nhật Bản) có rất nhiều người dân sống ở đây đã bị mắc bệnh với những biểu hiện như chân tay bị liệt hoặc run lẩy bẩy, tai điếc, mắt mờ, nói lắp bắp, rú lên vì đau đớn và trải qua những cơn co thắt, đã có 106 công dân Minamata chết trong thời gian một thập kỷ và rất nhiều nạn nhân khác trở nên bị mù, điếc hay là mất trí. Nguyên nhân do đã thải ra quá nhiều lượng thủy ngân hữu cơ độc hại làm cho cá bị nhiễm độc. Khi ăn cá, thủy ngân hữu cơ sẽ xâm nhập vào trong cơ thể con người, và chúng sẽ tấn công vào cơ quan thần kinh trung ương, gây nên căn bệnh mà các nhà y học gọi là bệnh Minamata. Hoặc gần đây nhất là sự cố tràn tro xỉ ở nhà máy nhiệt điện than Kingston thuộc Tennessee Valley Authority (Mỹ) đã xảy ra vào ngày 22 tháng 12 năm 2008. Tro nhà máy điện được mô tả là loại hóa chất thải không nguy hiểm, tuy nhiên người ta lại phát hiện ra trong chất thải của nhà máy này có chứa những kim loại nguy hiểm như chì và asen. Những khu vực lấp đầy bùn than hiện đã không còn thích hợp cho sự sống.

Hiện nay ở Việt Nam, Nhà nước đã ban hành rất nhiều những chính sách pháp luật về bảo vệ môi trường, tuy nhiên thực tế tình trạng ô nhiễm nước vẫn còn là một vấn đề rất đáng lo ngại. Ở các thành phố lớn, các cụm công nghiệp tập trung có rất nhiều các cơ sở sản xuất, các nhà máy, xí nghiệp đang gây ra tình

trạng ô nhiễm môi trường do không có công trình và thiết bị 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 qua 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 vực 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 con người. Vì vậy, việc xử lý nước thải ngay tại các nhà máy, xí nghiệp, xử lý tập trung trong khu vực công nghiệp 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.

1.1.3.1. Hoạt động khai thác mỏ

Khoa học càng phát triển, thì nhu cầu của con người và xã hội ngày càng được nâng cao dẫn tới sản lượng kim loại do con người khai thác hàng năm càng tăng hay lượng kim loại nặng trong nước thải càng lớn, nảy sinh yêu cầu về xử lý nước thải có chứa kim loại nặng đó.

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

Các kết quả nghiên cứu của Viện Y học lao động và vệ sinh môi trường năm 2009 cho thấy môi trường các khu vực khai thác, chế biến kim loại màu ở phía Bắc nước ta như mỏ chì – kẽm Lang Hích, mỏ chì – kẽm Bản Thi, mỏ mangan Cao Bằng, mỏ thiếc Sơn Dương ... thường có hàm lượng kim loại vượt giới hạn cho phép từ 2 – 10 lần về chì; 1,5 – 5 lần về Asen; 2-15 lần về kẽm...

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

1.1.3.2. Công nghiệp mạ

Nước thải 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. Tùy theo kim loại của lớp mạ mà nguồn ô nhiễm chính có thể là đồng, kẽm, Crom hoặc Niken và cũng tùy thuộc vào loại muối kim loại sử dụng mà nước thải có chứa các độc tố khác nhau như xianua, muối sunphat, Cromat, Amonium.

Trong nước thải thường có khoảng pH thay đổi rất rộng từ axit mạnh (pH = 2 - 3) đến kiềm mạnh (pH = 10 - 11). Các chất hữu cơ thường có rất ít trong nước thải xi mạ, phần đóng góp chính là các chất tạo bóng, chất hoạt động bề mặt ..., nên chỉ số COD, BOD của nước thải mạ điện thường nhỏ và không thuộc đối tượng xử lý.

Đối tượng xử lý chính trong nước thải mạ điện là các ion vô cơ mà đặc biệt là muối kim loại nặng như Crom, Niken, Đồng, Xianua,...

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

Kết quả nghiên cứu gần đây về hiện trạng môi trường ở nước ta cho thấy, hầu hết ở các nhà máy, các cơ sở xi mạ kim loại có quy mô vừa và nhỏ, áp dụng công nghệ cũ và lạc hậu, tập trung chủ yếu tại các thành phố lớn, như Hà Nội, Hải Phòng, Thành phố Hồ Chí Minh, Đồng Nai... Trong quá trình sản xuất, tại các cơ sở này (kể cả các nhà máy quốc doanh hoặc liên doanh với nước ngoài), vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường còn chưa được xem xét đầy đủ hoặc việc xử lý

nước thải khá tốn kém và việc thực thi Luật Bảo vệ môi trường chưa được nghiêm minh.

1.1.3.3. Công nghiệp sản xuất các hợp chất vô cơ

Các kim loại nặng được thải ra ở hầu hết các quá trình sản xuất các hợp chất vô cơ như quá trình sản xuất xút – Clo, HF, NiSO₄, CuSO₄,... Trước đây thủy ngân được thải ra với 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 390mg/l được phát hiện trong nước từ một nhà máy sản xuất NiSO₄. Khi hàm lượng kim loại nặng thải ra cao như vậy nếu không có biện pháp xử lý thích hợp, triệt để thì ô nhiễm nguồn nước là điều hoàn toàn có thể xảy ra.

1.1.3.4. 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.

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 rất cần thiết.

1.1.3.5. Công nghiệp luyện kim

Trong luyện kim, một lượng lớn hóa chất độc hại như: CN⁻, NH₄⁺, S₂O₃²⁻ ở các xưởng, lò cao, lò khử trực tiếp được thải ra môi trường đã làm ô nhiễm nặng cho nguồn nước.

Trong những năm gần đây, có thể thấy tình trạng ô nhiễm nguồn nước ở Việt Nam đang là vấn đề cần giải quyết cấp bách trong quá trình phát triển kinh tế - xã hội. Việc kiểm soát, bảo vệ các nguồn nước, hệ sinh thái là việc làm có ý nghĩa chiến lược. Vì vậy, bên cạnh các biện pháp kiểm soát ô nhiễm với những

chính sách bảo vệ môi trường của Nhà nước thì việc nghiên cứu các phương pháp xử lý ô nhiễm nước hiệu quả, kinh tế là việc làm thiết thực và có ý nghĩa.

1.1.4. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT) [11]

1.1.4.1. Phạm vi điều chỉnh

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

1.1.4.2. Đối tượng áp dụng

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

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

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

1.1.4.3. Giải thích thuật ngữ

Nước thải công nghiệp: là nước thải phát sinh từ quá trình công nghệ của các cơ sở sản xuất, dịch vụ công nghiệp, từ nhà máy xử lý nước thải tập trung có đầu nối nước thải của cơ sở công nghiệp.

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

1.1.4.4. Quy định kỹ thuật

Giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp được tính toán như sau:

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

*Trong đó :

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

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

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

- K_f là hệ số lưu lượng nguồn thải.

*Áp dụng:

- Giá trị tối đa cho phép $C_{\max} = C$

- Không áp dụng hệ số K_q , K_f đối với các thông số: nhiệt độ, pH, màu sắc, coliform, tổng hoạt độ phóng xạ α , tổng hoạt độ phóng xạ β .

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

Bảng 1.1. Giá trị giới hạn nồng độ chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

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

Trong đó:

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

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

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

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

Bảng 1.2. Hệ số K_q của nguồn tiếp nhận nước thải là sông, suối, kênh, mương, khe, rạch

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

Q được tính theo giá trị trung bình lưu lượng dòng chảy của sông, suối, kênh, mương, khe, rạch tiếp nhận nước thải vào 3 tháng khô kiệt nhất trong 3 năm liên tiếp (số liệu của cơ quan khí tượng thủy văn). Trường hợp các sông, suối, kênh, mương, khe, rạch không có số liệu về lưu lượng dòng chảy thì áp dụng giá trị $K_q = 0,9$ hoặc Sở Tài nguyên và Môi trường nơi có nguồn thải chỉ định đơn vị có chức năng phù hợp để xác định lưu lượng trung bình của 3 tháng khô kiệt nhất trong năm là cơ sở chọn hệ thống K_q .

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

Bảng 1.3. Hệ số K_q đối với nguồn tiếp nhận nước thải là hồ, ao, đầm

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

V được tính theo giá trị trung bình dung tích của hồ, ao, đầm tiếp nhận nước thải trong 3 tháng khô kiệt nhất trong 3 năm liên tiếp (số liệu của cơ quan Khí tượng thủy văn). Trường hợp hồ, ao, đầm không có số liệu về dung tích thì áp dụng giá trị $K_q = 0,6$ hoặc Sở Tài nguyên và Môi trường nơi có nguồn thải chỉ định cơ quan chức năng phù hợp để xác định dung tích trung bình 3 tháng khô kiệt nhất trong năm làm cơ sở xác định hệ số K_q .

Đối với nguồn tiếp nhận là vùng nước ven biển không dùng cho mục đích bảo vệ thủy sinh, thể thao và giải trí dưới nước thì lấy hệ số $K_q = 1,3$. Đối với nguồn tiếp nhận nước thải là vùng nước biển ven bờ dùng cho mục đích bảo vệ thủy sinh, thể thao và giải trí dưới nước thì lấy hệ số $K_q = 1$.

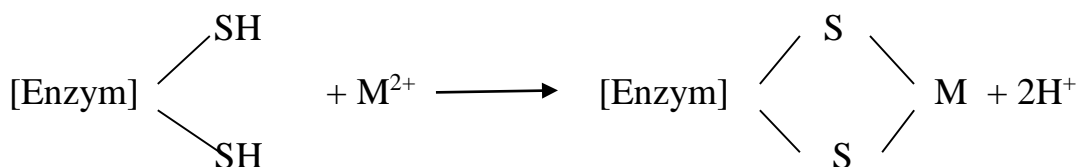
1.2. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người.

1.2.1. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường.

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.

Các kim loại xâm nhập vào cơ thể thông qua các chu trình thức ăn. Khi đó, chúng sẽ tác động đến quá trình sinh hóa và trong nhiều trường hợp sẽ 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 làm – SCH₃ – của các enzym trong cơ thể. Vì vậy các enzym bị mất hoạt tính làm cản trở quá trình tổng hợp protein của cơ thể.



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

1.2.2.1. Ảnh hưởng của Chì [1][6]

* Tính chất và sự phân bố Chì trong môi trường

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

Chì kim loại có tồn tại trong tự nhiên nhưng ít gặp. Chì thường được tìm thấy ở dạng quặng cùng với kẽm, bạc và đồng (phổ biến nhất), được thu hồi cùng với các kim loại này. Khoáng chì chủ yếu là galena (PbS), trong đó chì chiếm 86,6% khối lượng. Các dạng khoáng chì khác như cerussite (PbCO₃) và anglesite (PbSO₄).

* Độc tính của chì

Rủi ro ngộ độc chì thay đổi rất lớn phụ thuộc vào nơi sinh trú và làm việc. Ở thành phố Băng Cốc, thành phố Mexico và Jakarta phạm vi tiếp xúc chì rất lớn do việc gia tăng sử dụng xe động cơ. Tuy vậy có thành phố Chicogo và

Washington tiếp xúc với chì phần lớn do hàm lượng chì thoát ra từ sơn trong nội thất. Nói chung 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 phát thải chì bao gồm các đường hàn trong bình đựng thức ăn, men gốm sứ, 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, sảy 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 hóa chất tác động lên sức khỏe 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 chỉ là 10 μ g/dl.

Gần đây nhiều phát hiện nguồn nhiễm độc chì từ xăng dầu pha chì chiếm vị trí quan trọng. Mặc dù lượng chì trong xăng dầu pha chì chỉ chiếm 2,2% tổng lượng chì sử dụng, xăng có chì vẫn là lớn nhất của tất cả phát thải trong vùng đô thị. Ước tính khoảng 90% sản lượng chì phát thải vào khí quyển do dùng xăng pha chì, số dân của hơn 100 nước bị uy hiếp bởi không khí bị ô nhiễm chì. Bên cạnh việc ngộ độc chì cấp tính đối với sức khỏe thông qua việc hít thở, các phát thải chì từ các xe có động cơ cũng có thể tích tụ trong đất, gây nhiễm độc nước uống và đi vào chuỗi thức ăn.

Việc tái tạo các acquy, pin cũng là nguồn quan trọng gây nhiễm độc chì. Trên thế giới có tới 63% các nhà máy acquy, pin dùng chì. Ở Jamaica trẻ em sống gần nơi nấu chì có mức chì trong máu cao hơn 3 lần so với nơi khác. Năm 1991, sự bùng nổ ô nhiễm chì ở Trinidad và Tobago đã làm cho đất bị nhiễm chì bởi các chất thải từ tái tạo acquy, pin. Mức chì trong máu của trẻ em trong vùng thay đổi từ 17 đến 235 μ g/dl với mức trung bình 72,1 μ g/dl.

Đồ gốm sứ tráng men có chì, thuốc nhuộm có chì trong đồ chơi của trẻ em cũng là nguồn gây ra nhiễm độc chì. Gần 30% dân Mehico dùng gốm sứ tráng men thường xuyên có nguy cơ nhiễm chì từ nguồn duy nhất này. Hợp kim hàn

chì trong các thùng nhôm cũng đặt ra rủi ro lớn và ở Honduras, các nghiên cứu cho thấy các cặn chì trong các thùng chứa thức ăn đạt từ 13 đến 14,8 mg/kg cao hơn mức quy định của WHO.

Các thông tin dữ liệu từ các khu vực trên thế giới đã khẳng định ô nhiễm chì và nhiễm độc chì là một hiểm họa của môi trường ảnh hưởng đặc biệt tới sức khỏe của thế hệ trẻ, tương lai giống nòi, cần được đặc biệt quan tâm trong chiến lược môi trường và sức khỏe của đất nước.

1.2.2.2. Ảnh hưởng của Crom [6][9]

* Tính chất và sự phân bố crom trong môi trường

Crom là một kim loại cứng, mặt bóng, màu xám thép với độ bóng cao và nhiệt độ nóng chảy cao. Nó là chất không mùi, không vị và dễ rèn. Các trạng thái oxi hóa phổ biến của crom là +2, +3 và +6, với +3 là ổn định nhất. Các trạng thái +1, +4 và +5 là khá hiếm. Các hợp chất của crom với trạng thái oxi hóa +6 là những chất có tính oxi hóa mạnh. Trong không khí, crom được oxy thụ động hóa, tạo thành một lớp màng mỏng oxit bảo vệ trên bề mặt, ngăn chặn quá trình oxi hóa tiếp theo.

Crom là nguyên tố phổ biến thứ 21 trong vỏ Trái Đất với nồng độ trung bình 100ppm. 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 800 μ g/lit và trong sông và hồ từ 26 μ g/lit đến 5,2 mg/lit. Crom được khai thác dưới dạng quặng cromit (FeCr_2O_4). 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 oxi 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 39 μ g trong tổng crom với 30 μ g là Cr(VI).

*** Độc tính của crom**

Crom kim loại và các hợp chất crom (III) thông thường không được coi là nguy hiểm cho sức khỏe, nhưng các hợp chất crom hóa trị VI lại là độc hại nếu nuốt hoặc hít phải. Liều tử vong của các hợp chất Cr(VI) độc hại là khoảng nửa thìa trà vật liệu đó. Phần lớn các hợp chất Cr(VI) gây thích mắt, da và màng nhầy. Phơi nhiễm kinh niên trước các hợp chất Cr(VI) có thể gây ra tổn thương mắt vĩnh viễn, nếu không được xử lý đúng cách. Cr(VI) được công nhận là tác nhân gây ung thư ở người. Tại Hoa Kỳ, cuộc điều tra của Erin Brockovich về việc xả crom hóa trị VI vào nguồn nước sinh hoạt là cốt truyện của bộ phim điện ảnh cùng tên.

Tổ chức y tế thế giới (WHO) khuyến cáo hàm lượng cho phép tối đa của crom (VI) trong nước uống là 0,05 mg/lit.

Do các hợp chất của crom đã từng được sử dụng trong thuốc nhuộm và sơn cũng như trong thuộc da, nên các hợp chất này thông thường hay được tìm thấy trong đất và nước ngầm tại các khu vực công nghiệp đã bị bỏ hoang. Các loại sơn lót chứa crom hóa trị VI vẫn còn được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng sửa chữa lại tàu vũ trụ và ô tô.

1.2.2.3. Ảnh hưởng của Cadimium [1][9]*** Tính chất và sự phân bố của Cadimium trong môi trường**

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

Các quặng chứa Cadimium rất hiếm và khi phát hiện thấy thì chúng chỉ có một lượng rất nhỏ. Greenockit (CdS) là khoáng chất duy nhất của Cadimium có tầm quan trọng, gần như thường xuyên liên kết với sphalerit (ZnS). Do vậy, Cadimium được sản xuất chủ yếu như là một phụ phẩm từ việc khai thác, nấu chảy, tinh luyện các quặng sulfua kẽm và ở mức độ thấp hơn là từ quặng chì và

đồng. Một lượng nhỏ Cadimium (khoảng 10% mức tiêu thụ) được sản xuất từ các nguồn thứ cấp, chủ yếu từ bụi sinh ra khi tái chế phế thải sắt và thép.

*** Độc tính của Cadimium**

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

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 là “đau đau” trong tiếng Nhật). Ngoài tổn thương thận, người bệnh còn phải 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.

1.2.2.4. Ảnh hưởng của Kẽm [6][10]

*** Tính chất và sự phân bố của kẽm trong môi trường**

Kẽm có màu trắng xanh, óng ả và nghịch từ, mặc dù hầu hết kẽm phẩm cấp thương mại có màu xám xỉ. Nó nhẹ hơn sắt và có tính chất tinh thể lục phương. Kẽm là kim loại cứng và giòn ở hầu hết các nhiệt độ nhưng trở nên dễ uốn từ 100°C đến 150°C. Trên 210°C, kẽm giòn trở lại và có thể được tán nhỏ bằng lực.

Kẽm dẫn điện khá. So với các kim loại khác, kẽm có độ nóng chảy 419,5°C và điểm sôi tương đối thấp 907°C. Điểm sôi của nó là một trong số những điểm sôi thấp nhất của kim loại chuyển tiếp, chỉ cao hơn thủy ngân và Cadimium.

Kẽm chiếm 75 ppm (0,0075%) trong vỏ Trái Đất, là nguyên tố phổ biến thứ 24. Đất chứa 5 – 770 ppm kẽm với giá trị trung bình 64 ppm. Nước biển chỉ chứa 30 ppm kẽm và trong khí quyển chứa 0,1 – 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Kẽm là một nguyên tố ưa tạo quặng (chalcophile), nghĩa là nguyên tố có ái lực thấp với oxy và thường liên kết với lưu huỳnh để tạo ra các sulfua. Các nguyên tố ưa tạo quặng hình thành ở dạng lớp vỏ hóa cứng trong các điều kiện khử của khí quyển Trái Đất. Sphalerit là một dạng kẽm sulfua và là loại quặng với nhiều kẽm nhất với hàm lượng kẽm lên đến 60 – 62%. Các loại quặng khác như smithsonit (kẽm cacbonat), hemimorphit (kẽm silicat), wurtzit (loại kẽm sulfua khác), đôi khi là hydrozincit (kẽm cacbonat). Ngoại trừ wurtzit, tất cả các khoáng trên được hình thành từ các quá trình phong hóa kẽm sulfua nguyên sinh. Tổng tài nguyên kẽm trên thế giới đã được xác nhận vào khoảng 1,9 tỉ tấn. Các mỏ kẽm lớn phân bố ở Úc và Mỹ, trữ lượng kẽm lớn nhất ở Iran.

* Độc tính của Kẽm

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 và 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. Một thí nghiệm gần đây cho thấy 6 micromol giết 93% *Daphnia* trong nước.

Ion kẽm tự do là một axit Lewis mạn 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 của 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 ón lạnh kẽm sinh ra do hít phải các dạng bột oxit kẽm nguyên chất.

1.2.2.5. Ảnh hưởng của Đồng [1]

* Tính chất và sự phân bố của đồng trong môi trường

Đồng là kim loại dẻo có độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao. Đồng nguyên chất mềm và dễ uốn; bề mặt đồng tươi có màu cam đỏ và tạo ra màu lam ngọc khi tiếp xúc với không khí. Màu đặc trưng của đồng tạo ra từ sự chuyển tiếp electron giữa phân lớp 3d và phân lớp 4s, năng lượng chênh lệch do sự chuyển đổi trạng thái electron giữa hai phân lớp này tương ứng với ánh sáng cam. Nó được sử dụng làm chất dẫn điện và nhiệt; vật liệu xây dựng và thành phần của các hợp kim của nhiều kim loại khác nhau.

Ion đồng(II) tan trong nước với nồng độ thấp có thể dùng làm chất diệt khuẩn, diệt nấm và làm chất bảo quản gỗ. Với số lượng đủ lớn, các ion này là chất độc đối với sinh vật bậc cao, với nồng độ thấp hơn, nó là một vi chất dinh dưỡng đối với hầu hết các thực vật và động vật bậc cao. Nơi tập trung đồng chủ yếu trong cơ thể động vật là gan, cơ và xương.

Đồng có thể tìm thấy như đồng tự nhiên hoặc dạng khoáng chất. Đồng tự nhiên là một dạng polycrystal, với các tinh thể riêng lẻ lớn nhất đã được ghi nhận kích thước 4,4 x 3,2 x 3,2 cm. Khối đồng lớn nhất có cân nặng 420 tấn, được tìm thấy năm 1857 trên bán đảo Keweenaw ở Michigan, Hoa Kỳ.

Hàm lượng đồng trong quặng trung bình chỉ 0,6%, hầu hết quặng thương mại là loại đồng sulfua, đặc biệt là chalcopyrit (CuFeS_2) và ít hơn là chalcocit (Cu_2S).

* Độc tính của đồng

Đồng là một 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 oxy

hemocyanin. Máu của của móng ngựa (cua vua) *Limulus polyphemus* sử dụng đồng thay vì sắt để chuyên chở oxy. Theo tiêu chuẩn RDA của Mỹ về đồng đối với người lớn khỏe mạnh là 0,9 mg/ngày. 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).

1.2.2.6. Ảnh hưởng của Mangan [1]

* Tính chất và sự phân bố của mangan trong môi trường

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

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

Quặng mangan quan trọng nhất là pyrolusit (MnO_2). Các quặng quan trọng khác thường có sự phân bố liên quan đến các quặng sắt. Các nguồn mangan trên

đất liền lớn nhưng phân bố không đồng đều. Khoảng 80% nguồn tài nguyên mangan đã được biết trên thế giới được tìm thấy ở Nam Phi, các mỏ mangan khác ở Ukraina, Úc, Ấn Độ, Trung Quốc, Gabon và Brasil.

** Độc tính của Mangan*

Mangan là nguyên tố vi lượng trong cơ thể sống. Ion mangan là chất hoạt hóa một số enzym 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.

1.2.2.7. Ảnh hưởng của Niken [1][6][9]

** Tính chất và sự phân bố của niken trong môi trường*

Niken là kim loại có màu trắng bạc, ánh vàng nhạt, rất cứng, dễ đánh bóng, bị nam châm hút. Nó có độ bền cao đối với sự ăn mòn, bền trong khí quyển, trong nước và một số dung dịch axit do bề mặt niken có một lớp oxit bảo vệ. Niken dễ tan trong axit nitric.

Hàm lượng niken trong vỏ trái đất vào khoảng 0,01%. Trong tự nhiên, niken tồn tại dưới dạng hợp chất cùng với lưu huỳnh, oxi, arsen.

Niken xuất hiện ở dạng hợp chất với lưu huỳnh trong khoáng chất millerit, với arsen trong khoáng chất niccolit và với arsen cùng lưu huỳnh trong quặng niken.

Niken là một nguyên tố cần thiết cho vi sinh vật và thực vật để thực hiện các phản ứng quan trọng của sự sống. Niken thường có mặt trong các chất sa lắng, trầm tích, trong thủy hải sản và trong một số thực vật.

Niken được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp hóa, luyện kim, xi mạ, điện tử,... Vì vậy, nó thường có mặt trong nước thải công nghiệp, hoặc bùn thải.

** Ứng dụng của niken*

Niken chủ yếu được dùng để sản xuất hợp kim khác nhau với sắt, đồng, kẽm và các kim loại khác. Phụ gia niken trong thép sẽ làm tăng độ dai và độ chống ăn mòn của thép.

Các hợp kim chịu nhiệt quan trọng nhất của niken là nimonic, inconel, kacten. Trong thành phần của các hợp kim này có hơn 60% niken, 15 – 20% crom và các kim loại khác.

Ngoài ra, một phần nhỏ niken được dùng để phủ lên các kim loại khác. Niken còn được dùng làm chất xúc tác trong nhiều phản ứng hóa học, chế tạo acquy Cd – Ni có hiệu điện thế 1,4V, acquy Fe – Ni.

* Độc tính của niken

Niken vào cơ thể chủ yếu qua con đường hô hấp, nó gây triệu chứng 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 enzym 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.

1.2.2.8. Ảnh hưởng của Sắt [1][3][9]

* Tính chất và sự phân bố của sắt trong môi trường

Một nguyên tử sắt điển hình có khối lượng gấp 56 lần khối lượng một nguyên tử hiđrô điển hình. Sắt là kim loại phổ biến nhất và người ta cho rằng nó là nguyên tố phổ biến thứ 10 trong vũ trụ. Sắt cũng là nguyên tố phổ biến nhất (theo khối lượng, 34,6%) tạo ra Trái Đất; sự tập trung của sắt trong các lớp khác nhau của Trái Đất dao động rất cao ở lõi bên trong tới khoảng 5% ở lớp vỏ bên ngoài; có thể phần lõi của Trái Đất chứa các tinh thể sắt mặc dù nhiều khả năng là hỗn hợp sắt và niken; một khối lượng lớn của sắt trong Trái Đất được coi là tạo ra từ trường của nó.

Sắt có ánh kim xám nhẹ, là một trong những nguyên tố phổ biến nhất trên Trái Đất, chiếm khoảng 5% khối lượng vỏ Trái Đất. Phần lớn sắt được tìm thấy trong các dạng oxit sắt khác nhau, chẳng hạn như khoáng chất hematit, magnetit, taconit. Khoảng 5% các thiên thạch chứa hỗn hợp sắt – niken mặc dù chúng là các dạng chính của sắt kim loại tự nhiên trên bề mặt Trái Đất.

Sắt là kim loại được tách ra từ các mỏ quặng sắt và rất khó tìm thấy nó ở dạng tự do. Để thu được sắt tự do, các tạp chất phải được loại bỏ bằng phương pháp khử hóa học. Sắt được sử dụng trong sản xuất gang và thép, đây là các hợp kim, là sự hòa tan của các kim loại khác (và một số á kim hay phi kim, đặc biệt là cacbon).

** Vai trò của sắt*

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

Trong cơ thể của động vật, sắt liên kết trong các tổ hợp heme (là thành phần thiết yếu của cytochromes), là những protein tham gia vào các phản ứng oxy hóa – khử (không giới hạn chỉ là quá trình hô hấp) và của các protein chuyên chở oxy như hemoglobin và myoglobin.

Sắt vô cơ tham gia trong các phản ứng oxy hóa – khử cũng được tìm thấy trong các cụm sắt – lưu huỳnh của nhiều enzym, chẳng hạn như các enzym nitrogenase (tham gia vào quá trình tổng hợp amoniac từ nitơ và hiđrô) và hydrogenase. Tập hợp các protein sắt phi – heme có trách nhiệm cho một dãy chức năng trong số một loại hình cơ thể sống, chẳng hạn như các enzym metan monooxygenase (oxi hóa metan thành metanol), ribonucleotide reductase (khử ribose thành deoxyribose; tổng hợp sinh học DNA), hemerythrins (vận chuyển oxy và ngưng kết trong các động vật không xương sống ở biển) và axit photphatase tía (thủy ngân các este photphat). Khi cơ thể chống lại sự nhiễm khuẩn, nó để riêng sắt trong protein vận chuyển transferrin vì thế vi khuẩn không thể sử dụng được sắt.

** Độc tính của sắt*

Sắt cơ bản không ảnh hưởng đến sức khỏe con người ở nồng độ thấp. Việc hấp thụ quá nhiều sắt gây ngộ độc vì các sắt (II) dư thừa sẽ phản ứng với các peroxit trong cơ thể để sản xuất ra các gốc tự do. Khi sắt trong số lượng bình thường thì cơ thể có một cơ chế chống oxi hóa để có thể kiểm soát quá trình này. Khi dư thừa sắt thì những lượng dư thừa không thể kiểm soát của các gốc tự do được sinh ra.

Lượng gây chết người của sắt đối với trẻ em 2 tuổi là 3 gam sắt. Một gam có thể sinh ra sự ngộ độc nguy hiểm. Danh mục của DRI về mức chấp nhận cao nhất về sắt đối với người lớn là 45 mg/ngày. Đối với trẻ em dưới 14 tuổi mức cao nhất là 40 mg/ngày.

Nếu sắt quá nhiều trong cơ thể (chưa đến mức gây chết người) thì một loạt các hội chứng gây rối loạn quá tải sắt có thể phát sinh, chẳng hạn như hemochromatosis. Việc hiến máu là đặc biệt nguy hiểm có thể sinh ra triệu chứng thiếu sắt và thông thường được chỉ định bổ sung thêm các biệt dược chứa sắt.

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

1.3.1. Phương pháp kết tủa [8]

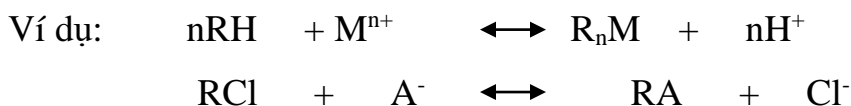
Phương pháp kết tủa dựa trên phản ứng hóa học giữa chất đưa vào nước thải với kim loại cần tách, ở độ pH thích hợp sẽ tạo thành hợp chất kết tủa và được tách ra khỏi nước thải bằng phương pháp lắng.

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

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

Nguyên tắc của phương pháp trao đổi ion: dùng ionit là nhựa hữu cơ tổng hợp, các chất cao phân tử có gốc hydrocacbon và các nhóm chức trao đổi Ion. Quá trình trao đổi Ion được tiến hành trong cột Cationit và Anionit. Các vật liệu nhựa này có thể thay thế được mà không làm thay đổi tính chất vật lý của các

chất trong dung dịch và cũng không làm biến mất hoặc hòa tan. Các Ion dương hay âm cố định trên các gốc này đây 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 hòa tan trong nước thường dùng cơ chế phản ứng thuận nghịch:



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

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

1.3.4. Phương pháp oxy hóa khử [3][8]

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

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

1.3.6. Phương pháp hấp phụ [3][8]

1.3.6.1. Hiện tượng hấp phụ

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

Ngược với quá trình hấp phụ là quá trình giải hấp phụ. Đó là quá trình đi ra của các 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 Waals yếu. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng.

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

** Hấp phụ hóa học*

Hấp phụ hóa học xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí,...). Nhiệt hấp phụ hóa học lớn, có thể đạt tới giá trị 800 kJ/mol.

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

1.3.6.2. Hấp phụ trong môi trường nước.

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

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

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH không chỉ 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...

1.3.6.3. Động học hấp phụ.

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ, vì vậy quá trình động học hấp phụ xảy ra 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.

1.3.6.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ.

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

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

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

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

Trong đó:

- V: Thể tích dung dịch (l)
- m: khối lượng chất hấp phụ (g)
- C_i : Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)
- C_f : Nồng độ dung dịch khi đạt trạng thái cân bằng hấp phụ (mg/l).

* Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

* Mô hình động học hấp phụ

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

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

Trong đó:

- β : Hệ số chuyển khối
- C_i : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu
- C_f : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t
- k: Hằng số tốc độ hấp phụ
- q: tải trọng hấp phụ tại thời điểm t
- q_{\max} : tải trọng hấp phụ cực đại

* Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường mô tả sự phụ thuộc giữa tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất hấp phụ trong dung dịch

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

Lượng chất bị hấp phụ được tính theo công thức:

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

Trong đó:

- m: khối lượng chất bị hấp phụ
- C_i : Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)
- C_f : Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)
- V: Thể tích dung dịch (ml)

a. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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

- Các phân tử chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt chất hấp phụ
- Sự hấp phụ là chọn lọc
- Các phân tử chất hấp phụ độc lập, không tương tác qua lại với nhau.
- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng tức là sự hấp phụ xảy ra trên bất kỳ chỗ nào thì nhiệt độ hấp phụ cũng là một giá trị không thay đổi trên bề mặt chất hấp phụ, không có các trung tâm hoạt động.
- Giữa các phân tử trên lớp bề mặt và bên trong lớp thể tích có cân bằng động học tức là ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

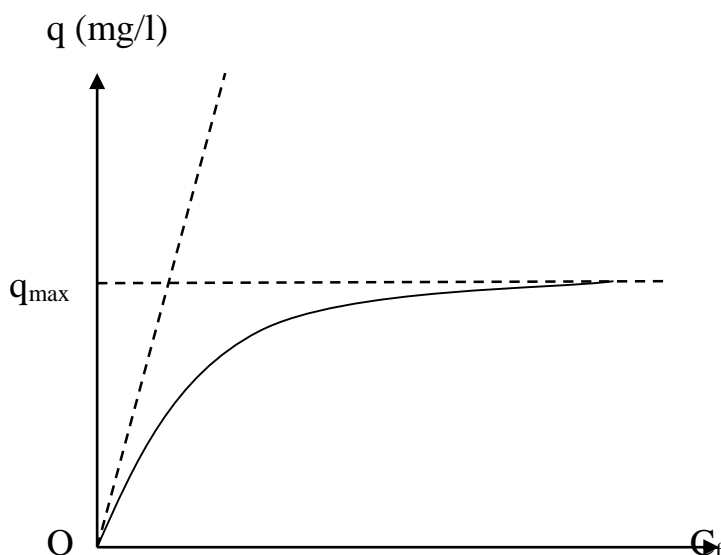
$$q = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f}$$

Trong đó:

- C_f : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t
- q: Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t
- q_{\max} : Tải trọng hấp phụ cực đại
- b: Hằng số chỉ ra ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ (l/mg)

- Khi $b \cdot C_f \ll 1$ thì $q = q_{\max} \cdot b \cdot C_f$

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

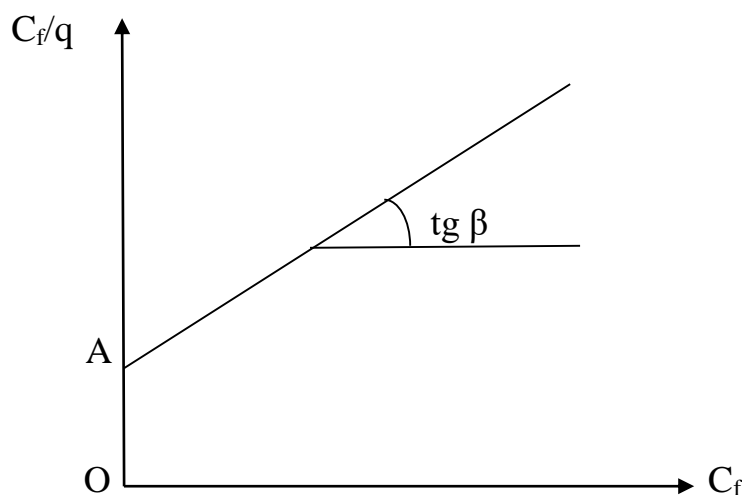


Hình 1.1. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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

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

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



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

Khi đó:

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

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

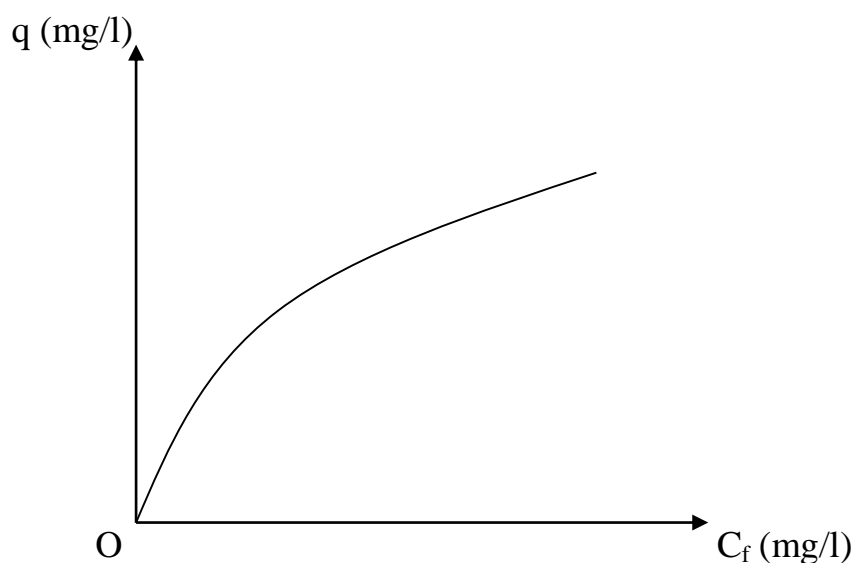
b. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

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

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

Trong đó:

- k: Hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bề mặt và các yếu tố khác.
- n: Hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1
- Phương trình Freundlich khá sát số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

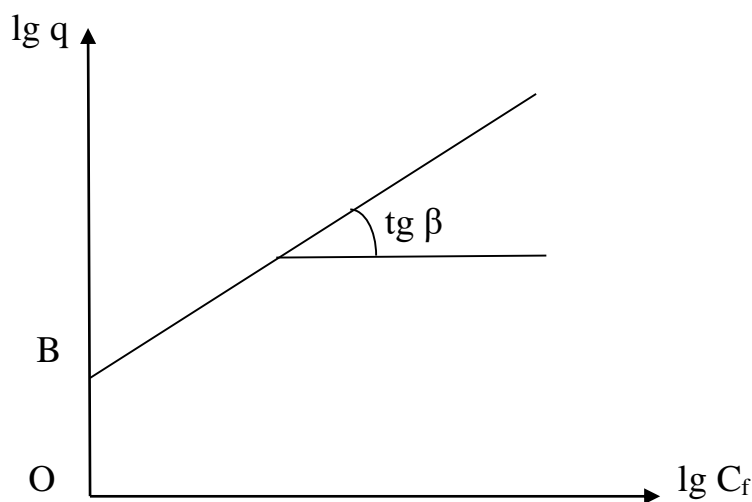


Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

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

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

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



Hình 1.4. Sự phụ thuộc của lgq vào lgC_f

Khi đó:

$$\operatorname{tg} \beta = 1/n$$

$$OB = \lg k$$

1.4. Một số phương pháp định lượng kim loại.

1.4.1. Phương pháp thể tích [2][7]

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

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

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

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

Người ta thường dùng EDTA dưới dạng muối đinatri $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, thường gọi là complexon III (nhưng vẫn quen quy ước là EDTA). EDTA tạo phức bền với các cation kim loại và trong hầu hết các trường hợp phản ứng tạo phức.

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

1.4.2. Phương pháp trắc quang

1.4.2.1. Nguyên tắc [2][4][5]

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

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

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

Trong đó:

- I_0, I lần lượt là cường độ của ánh sáng đi vào và ra khỏi dung dịch.
- L là bề dày của dung dịch ánh sáng đi qua.
- C là nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- ε là hệ số hấp thụ quang phân tử, phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng tới ($\varepsilon = f(\lambda)$).

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

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

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

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

Trong đó:

- C_x : nồng độ chất hấp phụ ánh sáng trong dung dịch.
- k : hằng số thực nghiệm
- b : hằng số có giá trị $0 < b \leq 1$. Nó là một hệ số gắn liền với nồng độ C_x .
- Khi C_x nhỏ thì $b = 1$, khi C_x lớn thì $b < 1$.
- Đối với một chất phân tích trong một dung môi xác định và trong một cuvet có bề dày xác định thì $\varepsilon = \text{const}$ và $L = \text{const}$. Đặt $K = k \cdot \varepsilon \cdot L$ ta có:

$$A = K \cdot C_x \cdot b \quad (*)$$

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

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

Có nhiều phương pháp khác nhau để định lượng một chất bằng phương pháp trắc quang. Từ các phương pháp đơn giản không cần máy móc như: phương pháp dãy chuẩn nhìn màu, phương pháp chuẩn độ so sánh màu, phương pháp cân bằng màu bằng mắt... Các phương pháp này đơn giản, không cần máy móc đo phổ nhưng chỉ xác định được nồng độ gần đúng của chất cần định lượng, nó thích hợp cho việc kiểm tra ngưỡng cho phép của các chất nào đó xem có đạt hay không. Các phương pháp phải sử dụng máy quang phổ như: phương pháp đường chuẩn, phương pháp dãy tiêu chuẩn, phương pháp chuẩn độ trắc

quang, phương pháp cân bằng, phương pháp thêm, phương pháp vi sai,... Tùy theo từng điều kiện và đối tượng phân tích cụ thể mà ta chọn phương pháp thích hợp. Trong đề tài này em sử dụng phương pháp đường chuẩn để định lượng các cation kim loại.

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

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

1.5. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ.

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

** Vỏ đậu tương*

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

** Vỏ lạc*

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

*** Bã chè, bã cafe**

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

*** Rom**

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

*** Vỏ trấu**

Vỏ trấu là một phụ phẩm nông nghiệp phổ biến ở nước ta. Nó được ứng dụng hiệu quả trong việc chế tạo vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường. Với giá thành rẻ, quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ đơn giản, không đưa thêm vào nước thải tác nhân độc hại. Hiệu suất xử lý Niken tương đối cao (81,17%).

1.5.2. Giới thiệu về bã mía

Bã mía được đánh giá như phương tiện lọc chất bẩn từ dung dịch nước và được ví như than hoạt tính trong việc loại bỏ các kim loại nặng: Cr^{6+} , Ni^{2+} ... bên cạnh khả năng tách loại kim loại nặng, bã mía còn thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với dầu.

Theo thống kê trên thế giới, khoảng 200 quốc gia và vùng lãnh thổ trồng mía và sản lượng đạt 1324,6 triệu tấn. Còn ở Việt Nam niên vụ 2009 - 2010, diện tích mía nguyên liệu vào khoảng 290.000 ha trong đó diện tích tập trung của các nhà máy đường là 221.816 ha với sản lượng đạt 16 triệu tấn.

Theo tính toán của các nhà khoa học, việc chế biến 10 triệu tấn mía để làm đường sinh ra một lượng phế thải khổng lồ: 2,5 triệu tấn bã mía. Trước đây 80% lượng bã mía này được sử dụng để đốt lò hơi trong các nhà máy sản xuất đường, sinh ra 50.000 tấn tro. Tuy là phế thải nhưng trong tro và bã bùn lại có nhiều

chất hữu cơ. Các chất này là nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường và ô nhiễm nguồn nước. Bã mía có thể được dùng làm bột giấy, ép thành ván dùng trong kiến trúc, cao hơn là làm furfural là nguyên liệu cho ngành sợi tổng hợp. Trong tương lai khi diện tích rừng ngày càng giảm, nguồn nguyên liệu làm bột giấy từ cây rừng giảm đi thì bã mía là nguyên liệu quan trọng để thay thế.

Bã mía chiếm khoảng 25 – 30% trọng lượng mía đem ép. Trong bã mía trung bình chứa 49% là nước, 48% là xơ (trong đó 45 – 55% xenlulozo), 2,5% chất hòa tan (đường). Tùy theo loại mía và đặc điểm nơi trồng mía mà các thành phần hoá học có trong bã mía có thể biến đổi. Hàm lượng phần trăm các thành phần hoá học chính của bã mía được chỉ ra trong bảng 1.4.

Bảng 1.4. Thành phần hóa học của bã mía

Thành phần	% khối lượng
Xenlulozo	40 - 50
Hemixenlulozo	20 – 25
Lignin	18 – 23
Chất hóa học khác (tro, sáp, protein...)	3 - 5

Xenlulozo: Xenlulozo là polisaccarit do các mắt xích α – glucozo $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ nối với nhau bằng liên kết 1,4 - glicozit. Phân tử khối của xenlulozo rất lớn, khoảng từ 10000 – 150000u.

Hemixenlulozo: Về cơ bản, hemixenlulozo là polisaccarit giống như xenlulozo, nhưng có số lượng mắt xích nhỏ hơn. Hemixenlulozo thường bao gồm nhiều loại mắt xích và có chứa các nhóm thế axetyl và metyl.

Lignin: Lignin là loại polyme được tạo bởi các mắt xích phenylpropan. Lignin giữ vai trò là chất kết nối giữa xenlulozo và hemixenlulozo

Với thành phần chính là xenlulozo và hemixenlulozo, bã mía có thể biến tính để trở thành vật liệu hấp phụ tốt. Bã mía được nghiên cứu cho thấy có khả năng tách các kim loại nặng hòa tan trong nước nhờ vào cấu trúc nhiều lỗ xốp và thành phần gồm các polymer như xenluloza, hemixenluloza, pectin, lignin và

protein. Các polymer này có thể hấp thụ nhiều chất tan đặc biệt là các ion kim loại hóa trị hai. Các hợp chất polyphenol như tanin, lignin trong gỗ được cho là những thành phần hoạt động có thể hấp phụ các kim loại nặng.

Các nhóm hydroxyl trên xenluloza đóng vai trò quan trọng trong khả năng trao đổi ion của vật liệu. Bản thân các nhóm này có khả năng trao đổi yếu vì liên kết O - H ở đây phân cực yếu. Nhiều biện pháp biến tính đã được công bố như oxy hóa nhóm hydroxyl thành các nhóm chức axit hoặc sunfo hóa bằng axit sunfuric.

Gần đây nhất là phương pháp ester hóa xenluloza bằng axit citric. Quá trình hoạt hóa bao gồm các bước ngâm vật liệu trong dung dịch axit citric sau đó sấy khô, các phân tử axit citric khi đó sẽ thấm sâu vào các mao quản của vật liệu. Tiếp theo sấy ở nhiệt độ khoảng 110°C trong 8 giờ. Axit citric đầu tiên sẽ chuyển thành dạng anhydrit, tiếp theo là phản ứng ester hóa xảy ra giữa anhydrit axit và các nhóm hydroxyl của xenluloza. Tại vị trí phản ứng như vậy đã xuất hiện hai nhóm chức axit có khả năng trao đổi ion.

So với các biện pháp biến tính cellulose trước đó, phương pháp sử dụng axit citric có nhiều ưu điểm như điều kiện phản ứng đơn giản, tác nhân axit không độc hại, giá thành không cao. Vì vậy trong nghiên cứu này, em sử dụng axit citric để biến tính bã mía thành vật liệu hấp phụ.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Dụng cụ

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

2.1.2. Hóa chất

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

2.2. Phương pháp xác định sắt

2.2.1. Nguyên tắc

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

2.2.2. Trình tự phân tích

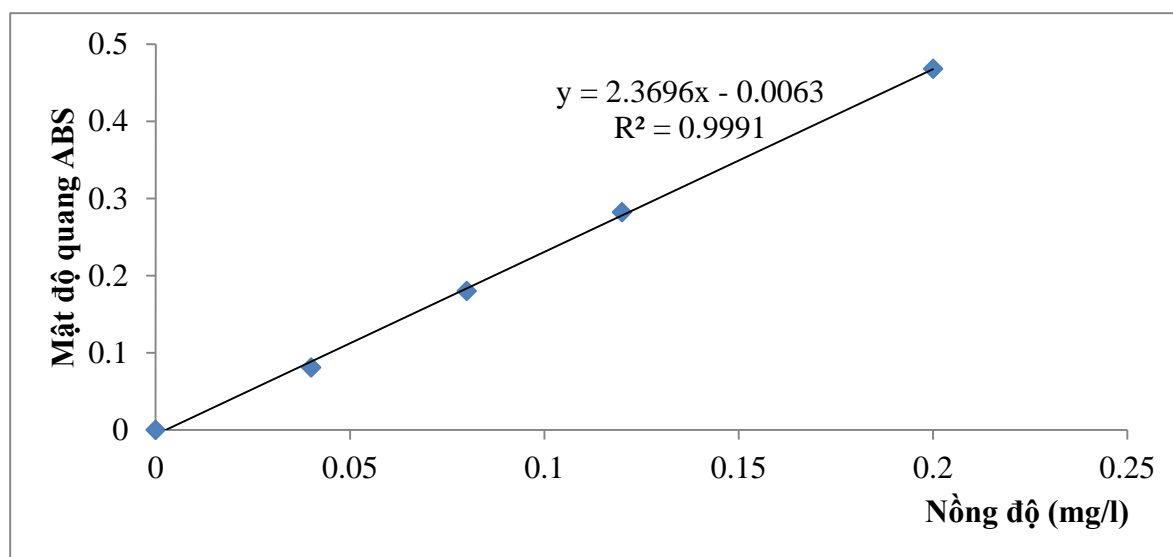
Lấy lượng mẫu nước cần phân tích sao cho lượng sắt trong đó không vượt quá 0,2 mg cho vào bình tam giác có dung tích 250 ml. Thêm 2,5ml dung dịch H₂SO₄ (1:2); 2,5ml dung dịch KMnO₄ 0,1N rồi đun sôi hỗn hợp trong 3 - 5 phút. Nhỏ vào hỗn hợp từng giọt dung dịch Axit Oxalic H₂C₂O₄ 0,1N đến khi mất màu tím. Để nguội, nếu dung dịch đục thì lọc. Thu tất cả nước lọc và nước rửa vào bình định mức, thêm 2,5ml dung dịch HCl (1:1), 5ml dung dịch KSCN 20% rồi lắc đều và định mức tới vạch bằng nước cất.

2.3. Xây dựng đường chuẩn của sắt

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

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn sắt.

STT	Thể tích Fe ³⁺	Nồng độ Fe ³⁺	ABS
1	0	0	0
2	2	0,02	0,081
3	4	0,08	0,180
4	6	0,12	0,282
5	10	0,20	0,468



Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn sắt

Vậy phương trình đường chuẩn của sắt dùng để xác định nồng độ sắt sau quá trình hấp phụ có dạng: $y = 2,369x - 0,006$.

2.4. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bã mía

Bã mía được cắt rồi nghiền nhỏ, rửa bằng nước cất nóng 2 lần trong 30 phút để loại bỏ hết đường tự nhiên, sấy khô ở 100°C, thu được nguyên liệu.

Lấy 65g bã mía ở trên cho vào 1 lít dung dịch NaOH 0,1M, đem khuấy trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lấy phần bã mía ở trên đem rửa sạch cho vào nước cất khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Quá trình này được lặp đi lặp lại cho đến khi hết kiềm (kiểm tra bằng giấy chỉ thị). Lấy phần bã mía trên cho vào 500 ml axit citric 0,4 M. Huyền phù axit citric – bã mía để phản ứng trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, bã mía được lọc khỏi axit citric, sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 5 giờ và hoạt hóa ở 120°C trong 8 giờ. Vật liệu sau khi hoạt hóa được ngâm rửa bằng 1 lit nước cất trong 1 giờ, lặp lại khoảng 3 lần nhằm rửa hết axit citric dư. Sau đó sấy khô lại ở nhiệt độ 60°C trong 6 giờ. Bảo quản trong lọ thủy tinh có đậy nắp.

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

Để so sánh khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ ta tiến hành như sau:

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

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

2.6.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.

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

- Chuẩn bị 7 bình tam giác có dung tích 250 ml
- Cho vào mỗi bình 1g vật liệu hấp phụ và 100 ml dung dịch sắt chuẩn với nồng độ 20 mg/l.
- Lắc các bình trên máy lắc, trong các khoảng thời gian khác nhau rồi tiến hành lọc, thu dung dịch lọc để xác định.

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

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

- Chuẩn bị 6 bình tam giác có dung tích 250 ml. Đánh số thứ tự các bình.
- Cho vào mỗi bình lần lượt 0,4; 0,7; 1; 1,5; 1,9; 2,3g vật liệu hấp phụ và 100 ml dung dịch sắt chuẩn với nồng độ 20 mg/l
- Điều chỉnh pH tối ưu và tiến hành lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ sau đó lọc và xác định nồng độ sắt sau xử lý.

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

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

- Chuẩn bị: 5 bình tam giác dung tích 250 ml. Đánh số thứ tự các bình.
- Cho vào mỗi bình 100 ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l và 1,5g vật liệu hấp phụ.
- Điều chỉnh pH khác nhau ở mỗi bình
- Đem lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ sau đó lọc và đo nồng độ đầu ra của dung dịch.

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

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

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

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

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

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

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

2.6.5.1. Khảo sát khả năng giải hấp

Lấy 100ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l và 1,5g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250ml đem lắc trong 120 phút. Sau đó đo nồng độ của dung dịch sau khi xử lý, từ đó tính được hàm lượng sắt mà bã mía đã hấp phụ được.

Sau đó tiến hành giải hấp tách sắt ra khỏi vật liệu bằng dung dịch HNO₃ 1M, quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần, mỗi lần bằng 100ml dung dịch HNO₃. Xác định nồng độ Fe³⁺ sau giải hấp bằng phương pháp trắc quang. Từ đó tính được hàm lượng sắt đã được rửa giải.

2.6.5.2. Khảo sát khả năng tái sinh

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

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

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

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

Chất hấp phụ	C ₀ (mg/l)	ABS	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Nguyên liệu	20	0,992	14,01	29,95
Vật liệu	20	0,691	9,79	51,05

Kết quả ở bảng 3.1 cho thấy: Cả nguyên liệu và vật liệu hấp phụ đều có khả năng hấp phụ sắt. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ của vật liệu hấp phụ cao gấp 1,7 lần so với nguyên liệu. Điều này chứng tỏ nguyên liệu sau khi được biến tính bằng axit citric trở thành vật liệu hấp phụ có độ xốp cao hơn nguyên liệu bã mía ban đầu, diện tích bề mặt lớn hơn nên hấp phụ tốt hơn.

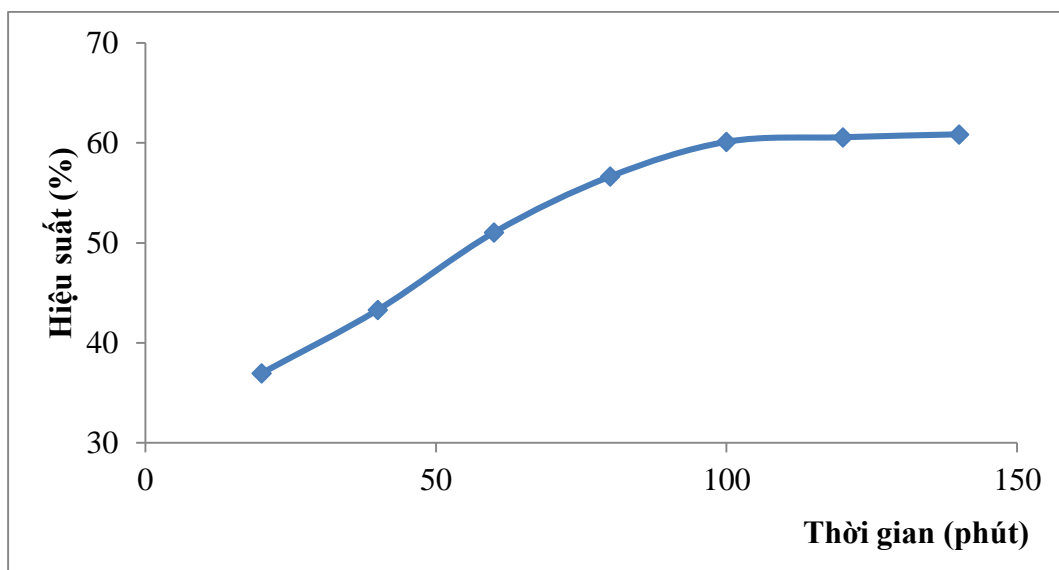
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt

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

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

STT	C ₀ (mg/l)	Thời gian	ABS	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	20	20	0,891	12,61	36,96
2	20	40	0,802	11,34	43,30
3	20	60	0,694	9,79	51,05
4	20	80	0,613	8,67	56,65
5	20	100	0,562	7,97	60,11
6	20	120	0,551	7,89	60,57
7	20	140	0,542	7,83	60,86

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



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

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

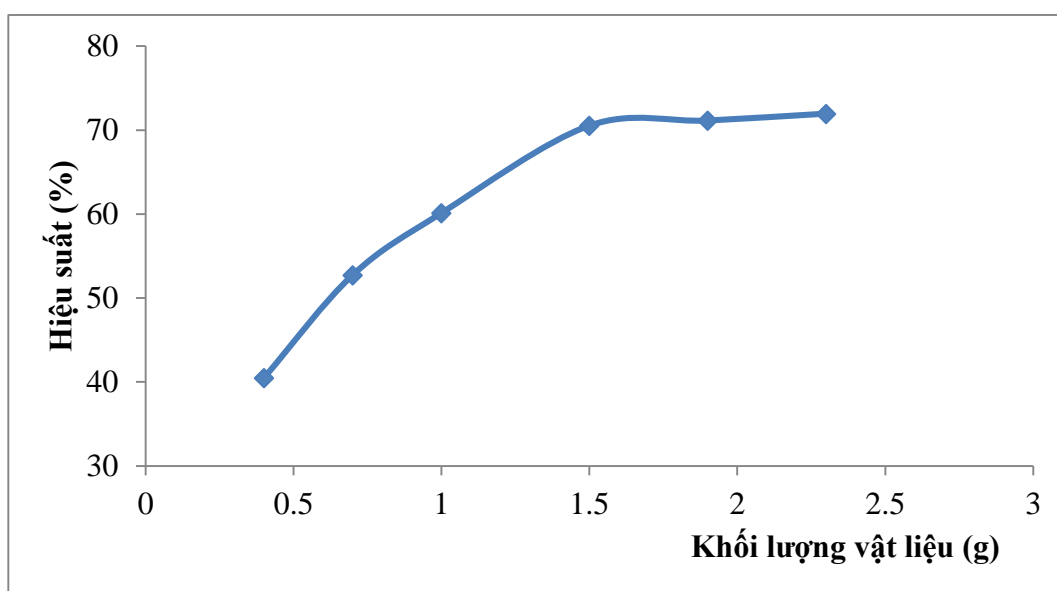
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt

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

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

STT	C ₀ (mg/l)	Khối lượng vật liệu hấp phụ (g)	ABS	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	20	0,4	0,842	11,91	40,48
2	20	0,7	0,723	10,26	48,71
3	20	1,0	0,573	8,00	60,00
4	20	1,5	0,414	5,89	70,52
5	20	1,9	0,405	5,71	71,13
6	20	2,3	0,392	5,61	71,95

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



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

Kết quả trên hình 3.2 cho thấy khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất quá trình hấp phụ Sắt tăng theo. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,4 đến 1,5g thì hiệu suất quá trình hấp phụ tăng nhanh. Tiếp tục tăng khối lượng vật liệu hấp phụ thì hiệu suất quá trình hấp phụ Sắt vẫn tăng nhưng chậm không đáng kể. Chọn giá trị khối lượng của vật liệu tối ưu bằng 1,5g cho các nghiên cứu tiếp theo.

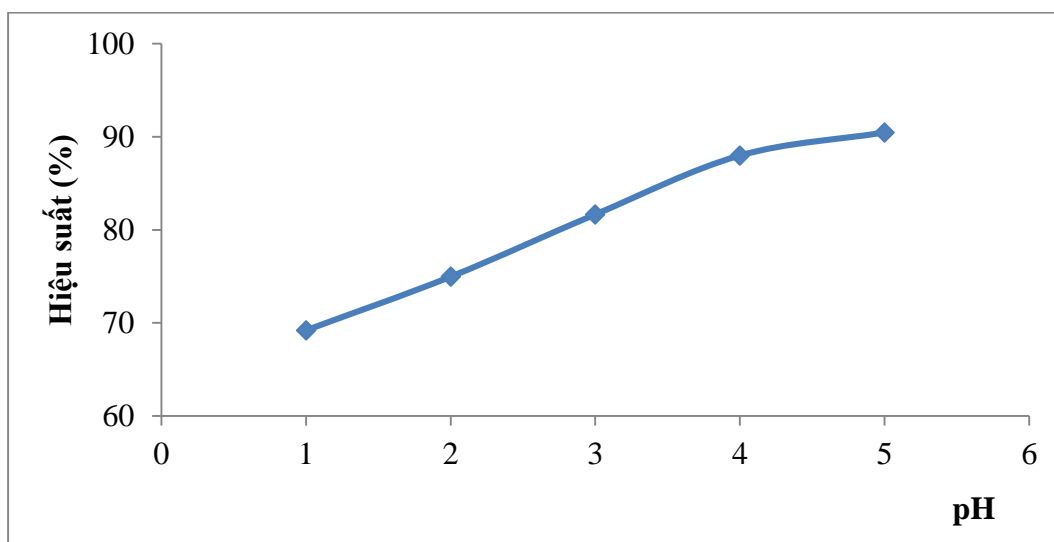
3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt

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

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

STT	pH	ABS	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	1	0,433	6,16	69,19
2	2	0,352	5,01	74,95
3	3	0,264	3,67	81,64
4	4	0,171	2,41	87,98
5	5	0,135	1,91	90,45

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



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

Từ kết quả thu được từ bảng 3.4 và hình 3.3 ta thấy: Khi pH tăng thì khả năng hấp phụ sắt của vật liệu tăng (hiệu suất quá trình xử lý tăng). Nhưng do $T_{Fe(OH)_3} = 1,1 \cdot 10^{-36}$ nên khi $pH > 3$ thì Fe³⁺ đã bị kết tủa nên hiệu suất của quá

trình xử lý Fe³⁺ bằng vật liệu hấp phụ không chính xác (do Fe³⁺ vừa kết tủa, vừa bị hấp phụ). Vì vậy chọn pH = 3 cho các quá trình nghiên cứu tiếp theo.

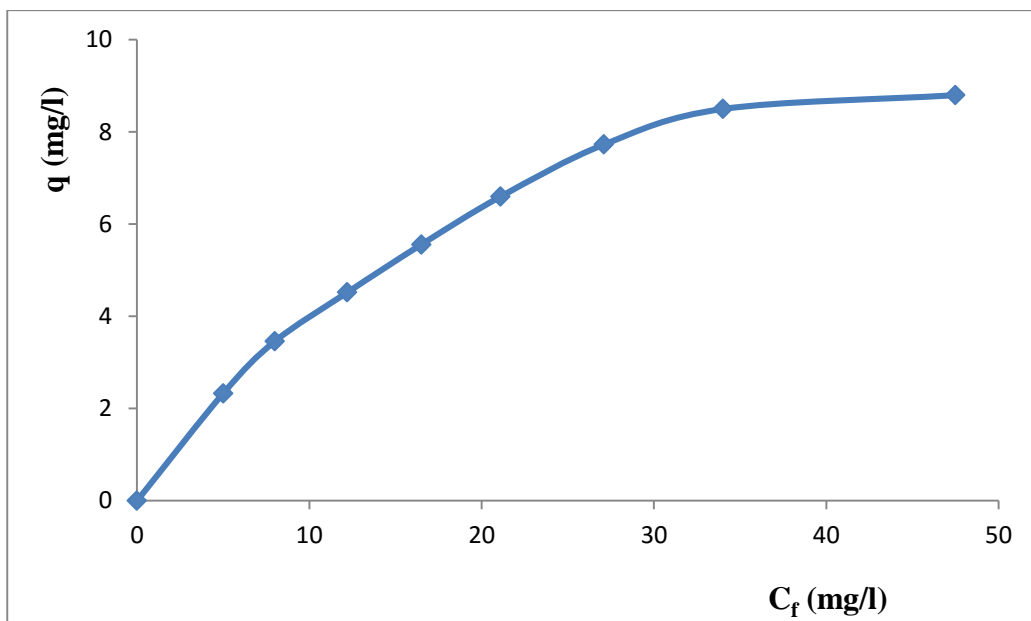
3.5. Khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt

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

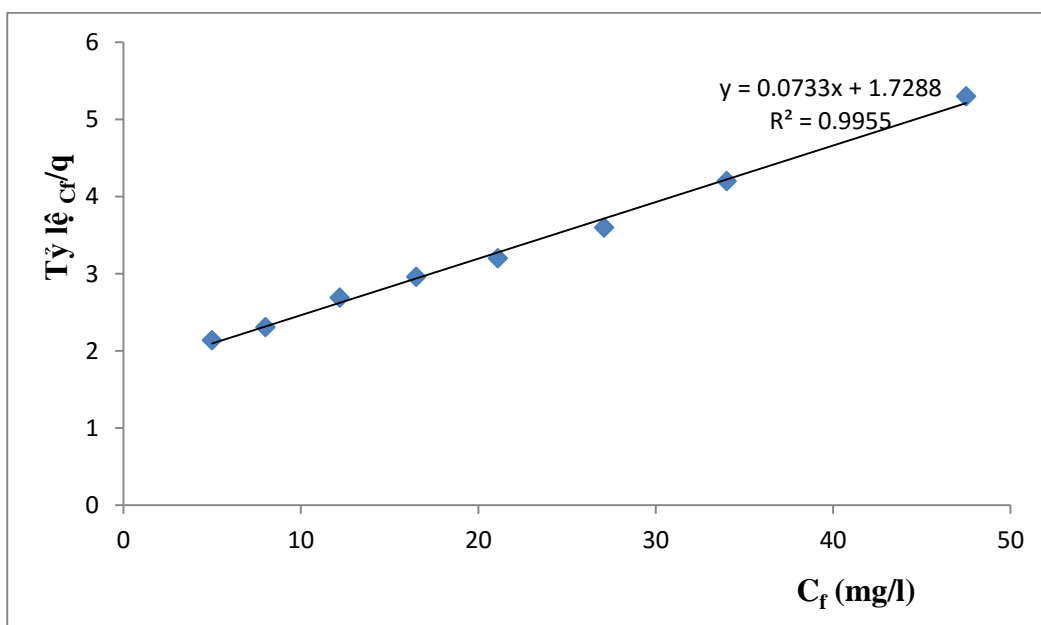
Bảng 3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của sắt

STT	C_i (mg/l)	ABS	C_f (mg/l)	Tải trọng hấp phụ q (mg/g)	Tỷ lệ C_f/q
1	40	0,349	5,00	2,33	2,14
2	60	0,563	8,01	3,36	2,31
3	80	0,861	12,20	4,52	2,69
4	100	1,167	16,50	5,56	2,96
5	120	1,493	21,10	6,60	3,20
6	140	1,920	27,10	7,53	3,60
7	160	2,481	35,00	8,33	4,20
8	180	3,370	47,50	8,84	5,37

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



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



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

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự hấp phụ Fe^{3+} được miêu tả tương đối tốt bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ở cả vùng có nồng độ cao và vùng có nồng độ thấp.

Theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir ta có:

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

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

$$\operatorname{tg}\alpha = 0,0733$$

Từ đó ta suy ra $q_{\max} = 13,64$ (mg/g)

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

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

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

Nguyên tố	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Fe^{3+}	20	3,813	80,94

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

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

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

Bảng 3.8. Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Bã mía	20	4,96	75,20

Kết quả trên cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ sau khi giải hấp vẫn rất khả quan, hiệu suất đạt 75,20%.

KẾT LUẬN

Qua quá trình thực hiện đề tài khóa luận “*Nghiên cứu xử lý sắt trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía*” em đã thu được một số kết quả sau:

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

2. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ đối với ion Fe^{3+} . Kết quả cho thấy cả nguyên liệu và vật liệu đều hấp phụ được ion kim loại này trong dung dịch. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của vật liệu là tốt hơn so với nguyên liệu (gấp 1,7 lần).

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

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

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

6. Mô tả quá trình hấp phụ của vật liệu đối với ion Fe^{3+} theo mô hình Langmuir và thu được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại là $q_{max} = 13,64$ (mg/g).

7. Khảo sát quá trình hấp phụ động của vật liệu, khả năng hấp phụ của vật liệu khá tốt. Vật liệu sau khi giải hấp được hấp phụ lại với hiệu suất 75,2%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Huy Bá, *Độc học môi trường*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, 2000
2. Nguyễn Tinh Dung, *Các phương pháp định lượng hoá học*, NXB Giáo dục Hà Nội, 2002.
3. Nguyễn Đăng Đức, *Hóa học phân tích*, Đại học Thái Nguyên, 2008
4. Phạm Luận, *Cơ sở lý thuyết các phương pháp phổ quang học*, Nhà xuất bản Đại Học quốc gia Hà Nội, 1999
5. Phạm Luận, *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nhà xuất bản Đại Học Quốc gia Hà Nội, 2006
6. 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 lý nước thải*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ 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, *Các kim loại điển hình*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2004
11. Tiêu chuẩn Việt Nam 2011