

## MỤC LỤC

|  |    |
|--|----|
| <b>CHƯƠNG 1 : MỞ ĐẦU</b> .....   | 3  |
| 1.1. THAN BÙN VÀ SỰ HÌNH THÀNH THAN BÙN .....  | 4  |
| 1.2. THÀNH PHẦN CỦA THAN BÙN.....  | 4  |
| 1.2.1. Hợp chất hữu cơ và thành phần nguyên tố .....   | 4  |
| 1.2.2. Chất mùn.....   | 6  |
| 1.3. HUMIN .....   | 11 |
| 1.3.1. Đặc điểm của humin .....  | 11 |
| 1.3.2. Thành phần hóa học của humin .....  | 11 |
| 1.3.3. Một vài ứng dụng của humin .....  | 13 |
| * Kết quả của một số công trình nghiên cứu về khả năng hấp phụ và động học hấp phụ của humin ..... | 13 |
| 1.3.4. Một số phương pháp xử lí humin thô .....  | 16 |
| 1.3.5. Một vài ứng dụng của humin .....  | 18 |
| 1.4. QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ .....   | 19 |
| 1.4.1. Hiện tượng hấp phụ.....   | 19 |
| 1.4.2. Các loại hấp phụ .....  | 19 |
| 1.5. BẢN CHẤT CỦA CHẤT HẤP PHỤ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC .....   | 21 |
| 1.5.1. Tính axit – bazơ .....  | 21 |
| 1.5.2. Ion kim loại trong nước .....   | 21 |
| 1.6. CÂN BẰNG HẤP PHỤ .....  | 22 |
| 1.6.1. Dung lượng hấp phụ .....  | 22 |
| 1.6.2. Tốc độ hấp phụ .....  | 22 |
| 1.6.3. Cân bằng hấp phụ hệ một cấu tử .....  | 25 |
| 1.6.4. Cân bằng hấp phụ hệ nhiều cấu tử .....  | 27 |
| 1.7. CƠ CHẾ HẤP PHỤ.....   | 27 |
| 1.7.1. Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn .....  | 27 |
| 1.7.2. Hấp phụ trao đổi ion .....  | 30 |
| 1.8. ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ .....  | 36 |
| 1.8.1. Quá trình chuyển khối.....  | 36 |
| 1.8.2. Khuếch tán phân tử.....   | 36 |
| 1.8.3. Chuyển khối trong hệ hấp phụ.....   | 40 |
| 1.9. GIẢI HẤP PHỤ.....   | 45 |
| 1.10. SỰ TỒN TẠI CỦA THỦY NGÂN, CHÌ VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHÚNG ĐẾN SỨC KHỎE CON NGƯỜI .....            | 46 |
| 1.10.1. Thủy ngân và sức khỏe con người.....   | 46 |
| 1.10.2. Chì và sức khỏe con người .....  | 47 |
| <b>CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM</b> .....  | 48 |
| 2.1. CHUẨN BỊ CÁC MẪU HUMIN .....  | 51 |

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| 2.1.1.                                     | Chuẩn bị mẫu humin thô .....   | 51        |
| 2.1.2.                                     | Chuẩn bị mẫu humin sạch.....   | 51        |
| 2.2.                                       | KHẢO SÁT SỰ HẤP PHỤ $Hg^{2+}$ , $Pb^{2+}$ CỦA CÁC LOẠI HUMIN.....              | 52        |
| 2.2.1.                                     | Khảo sát sự hấp phụ $Hg^{2+}$ .....  | 52        |
| 2.2.2.                                     | Khảo sát sự hấp phụ $Pb^{2+}$ .....  | 52        |
| 2.3.                                       | ẢNH HƯỞNG CỦA PH ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ .....                                    | 53        |
| 2.3.1.                                     | Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$ .....                        | 53        |
| 2.3.2.                                     | Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$ .....                        | 53        |
| 2.4.                                       | ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ .....                               | 53        |
| 2.4.1.                                     | Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$ .....                   | 53        |
| 2.4.2.                                     | Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$ .....                   | 54        |
| 2.5.                                       | KHẢO SÁT ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ Hg, Pb CỦA HUMIN .....                               | 55        |
| 2.5.1.                                     | Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$ .....        | 55        |
| 2.5.2.                                     | Ảnh hưởng của của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$ .....    | 55        |
| 2.5.3.                                     | Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ của humin.....                        | 55        |
| 2.6.                                       | KHẢO SÁT THỜI GIAN GIẢI HẤP PHỤ CỦA HUMIN .....                                | 57        |
| 2.6.1.                                     | Humin hấp phụ ion $Hg^{2+}$ .....  | 57        |
| 2.6.2.                                     | Humin hấp phụ ion $Pb^{2+}$ .....  | 57        |
| <b>CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b> |  | <b>59</b> |
| 3.1.                                       | KHẢO SÁT SỰ HẤP PHỤ ION $Hg^{2+}$ , $Pb^{2+}$ CỦA HUMIN .....                  | 60        |
| 3.1.1.                                     | Dựng đường chuẩn của phổ hấp thu nguyên tử $Hg^{2+}$ .....                     | 60        |
| 3.1.2.                                     | Khảo sát sự hấp phụ ion $Hg^{2+}$ .....  | 61        |
| 3.1.3.                                     | Dựng đường chuẩn của phổ hấp thu nguyên tử $Pb^{2+}$ .....                     | 61        |
| 3.1.4.                                     | Khảo sát sự hấp phụ ion $Pb^{2+}$ .....  | 62        |
| 3.2.                                       | ẢNH HƯỞNG CỦA pH ĐẾN DUNG LƯỢNG HẤP PHỤ CỦA HUMIN.....                         | 62        |
| 3.2.1.                                     | Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$ .....                    | 62        |
| 3.2.2.                                     | Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$ .....                    | 63        |
| 3.3.                                       | ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ .....                               | 64        |
| 3.3.1.                                     | Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$ .....                   | 64        |
| 3.3.2.                                     | Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$ .....                   | 65        |
| 3.4.                                       | ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ.....                               | 65        |
| 3.5.                                       | KHẢO SÁT ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ .....  | 66        |
| 3.5.1.                                     | Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$ (pH=3) ..... | 66        |
| 3.5.2.                                     | Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$ (pH=7) ..... | 66        |
| 3.5.3.                                     | Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ của humin.....                        | 68        |
| 3.6.                                       | KHẢO SÁT THỜI GIAN GIẢI HẤP PHỤ CỦA HUMIN .....                                | 73        |
| 3.6.1.                                     | Humin hấp phụ ion $Hg^{2+}$ .....  | 73        |
| 3.6.2.                                     | Humin hấp phụ ion $Pb^{2+}$ .....  | 73        |
| <b>CHƯƠNG 4 KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b> |  | <b>74</b> |
| <b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>             |  | <b>77</b> |
| <b>PHỤ LỤC.....</b>                        |  | <b>81</b> |

# CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

## **1.1. THAN Bùn VÀ SỰ HÌNH THÀNH THAN Bùn [14]**

*Than bùn* là sản phẩm phân hủy của thực vật, màu đen hoặc nâu. Đây là một hỗn hợp của thực vật đầm lầy đủ loại: mùn, vật liệu vô cơ và nước, trong đó di tích thực vật chiếm hơn 60%.

Than bùn là loại vật liệu có thể chứa tới 50 – 60% carbon khi khô, nên than bùn là loại nhiên liệu đốt cháy và sau khi cháy để lại 5 – 50% chất tro. Khi cháy, than bùn phát ra nhiều khói và có mùi hôi, nhiệt lượng khoảng 2000 – 5000 kCal/kg.

Than bùn được hình thành do sự phân hủy của các giống, loài thực vật xảy ra trong nước dưới ảnh hưởng của khí hậu ẩm ướt. Vật liệu bị phân hủy tích tụ ngay tại nơi của thực vật sinh sống. Các giống loài thực vật phát triển trong nước, sau khi chết bị than hóa hoặc mùn hóa trong điều kiện không có không khí. Sự than hóa hoặc mùn hóa là kết quả của sự phân hủy của thực vật dưới tác động của các vi sinh vật (vi khuẩn, nấm). Hiện tượng này đòi hỏi một thời gian lâu dài hàng trăm hoặc hàng ngàn năm.

## **1.2. THÀNH PHẦN CỦA THAN Bùn [14][43]**

### **1.2.1. Hợp chất hữu cơ và thành phần nguyên tố**

#### **1.2.1.1 Hợp chất hữu cơ**

Thành phần các chất hữu cơ hoàn toàn phụ thuộc vào thực vật tạo than, mức độ phân hủy và môi trường trong đó than bùn được hình thành. Những nghiên cứu về than bùn đã xác định được 5 nhóm hợp chất hữu cơ căn bản trong than bùn sau đây:

+ *Các chất hữu cơ hòa tan trong nước*: chủ yếu là polisacarit, đơn đường và một ít tanin. Thành phần của các hợp chất này dao động từ 5 – 10% tùy theo mức độ phân hủy.

+ *Các hợp chất hòa tan trong este và rượu*: gồm axit béo, sáp, resin,...Thành phần các hợp chất này dao động trong một khoảng rộng, liên quan chặt chẽ đến thực vật tạo than và càng tăng khi tuổi than càng lớn.

+ *Xenluloz và hemixenluloz*: chiếm khoảng 5 – 40%

+ *Lignin và các dẫn xuất từ lignin*: thường có thành phần lớn nhất vì lignin ít bị rửa trôi hơn các chất khác, lignin cũng rất bền đối với sự tác động của vi sinh vật. Thành phần này thường dao động trong khoảng 20 – 50%.

+ *Hợp chất nitơ*: thường chiếm một tỉ lệ thấp, dao động từ 0,3 – 4%.

Các thành phần hữu cơ trong than bùn có thể xếp loại theo các chất mùn và các chất không phải là chất mùn:

- Các chất không phải mùn như các cacbua hydro, protein, amino axit,... Các axit hữu cơ bậc thấp có trong than bùn được khoáng hóa nhanh bởi các vi sinh vật, vì vậy tuổi thọ của chúng trong đất rất ngắn.
- Các chất mùn: ngược lại có cấu trúc phức tạp, có tính axit và thường có màu tối, chủ yếu là các hợp chất thơm đa điện li và một phần là các hợp chất chứa hydro với khối lượng phân tử khoảng 300 đến 100.000. Chúng là những bậc trung gian của quá trình khoáng hóa các chất hữu cơ trong bùn và ảnh hưởng đến khả năng hút nước, khả năng trao đổi ion của than bùn cũng như khả năng liên kết các ion kim loại.

Các thành phần hữu cơ trong than bùn có khả năng hấp phụ và trao đổi ion trong những điều kiện pH thích hợp.

### **1.2.1.2 Thành phần nguyên tố**

Đây là tỉ lệ phần trăm của các nguyên tố trong than. Thành phần nguyên tố của than bùn thay đổi theo mẫu vật phân tích, thành phần thực vật, mức độ phân hủy của thực vật và theo cả độ sâu của mỏ than.

Trong các nguyên tố tạo than, thành phần carbon, oxy, hydro là nổi bật vì nó chiếm hầu hết thành phần của than. Phần còn lại dành cho nhiều khoáng chất khác, trong đó mỗi khoáng chất chỉ chiếm một tỉ lệ rất nhỏ. Các nguyên tố thường gặp trong các loại than bùn là: N, P, K, Na, S, Al, Fe...

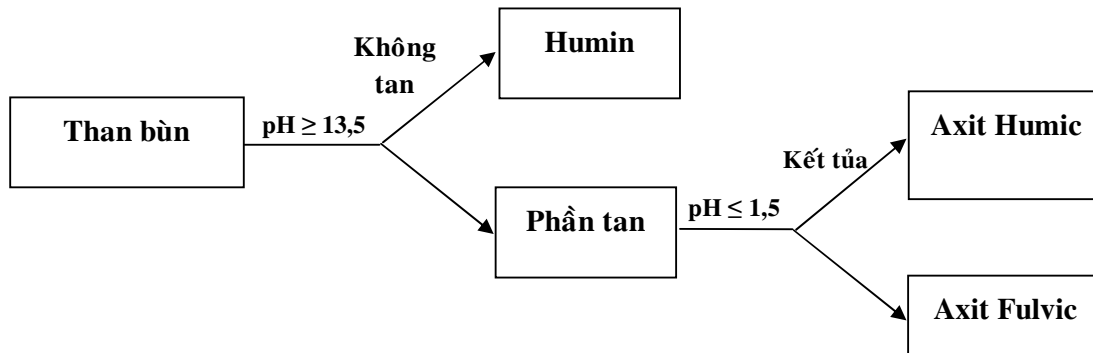
### **1.2.2. Chất mùn**

Chất mùn là sản phẩm phân hủy các chất hữu. Chất mùn hiện diện dưới dạng keo giàu carbon, thường có màu nâu hoặc đen. Ở trạng thái khô, chất mùn có màu đen, cứng giòn có khả năng hấp thụ nhiều nước và chất dinh dưỡng.

Chất mùn hòa tan từng phần trong các dung dịch kiềm, bị kết tủa trong các axit và đặc biệt là rất bền dưới tác dụng của các vi sinh vật trong điều kiện yếm khí. Ngược lại, trong điều kiện thoáng khí, chất mùn có thể bị biến đổi bởi một số các loại nấm.

Thành phần hóa học của chất mùn gồm có: carbon, oxy, hydro và nitơ. Ngoài các chất cơ bản trên đây, chất mùn còn chứa lưu huỳnh, photpho, natri, kali, canxi và một số nguyên tố vi lượng khác.

Trên cơ sở khả năng hoà tan, chúng ta có thể chia chất mùn thành 03 dạng:



**Hình 1. 1: Phương pháp tách các chất mùn từ than bùn**

- Axit fulvic: tan được trong nước, có màu nâu, kết tủa trong axit thường có màu vàng hoặc nâu vàng. Axit fulvic có hàm lượng các nhóm chức axit cao, hòa tan trong kiềm. Chúng có khối lượng phân tử không cao lắm, thành phần carbon thường nhỏ hơn 55%.
- Axit humic: không tan trong nước, không tan trong rượu, hòa tan trong các dung dịch kiềm và khi pH giảm (axit hóa) thì lại kết tủa. Các axit humic có khối lượng phân tử từ 20.000 đến 100.000, có thành phần carbon khoảng 58%.
- Humins: gồm các chất cao phân tử còn lại, không tan, có màu đen, xuất hiện do quá trình già hóa của axit fulvic và axit humic.

Hiện nay, người ta chia các hợp chất humic làm 03 nhóm: axit humic, axit fulvic và humin.

**Bảng 1. 1 : Tính tan của các hợp chất humic**

| Nhóm chất   | Tan trong |      |      |
|-------------|-----------|------|------|
|             | Nước      | Kiềm | Axit |
| Axit fulvic | +         | +    | +    |
| Axit humic  | -         | +    | -    |
| humic       | -         | -    | -    |

Ghi chú: (+) : tan; (-) : không tan

Nếu lấy chất mùn chiết với bazơ mạnh rồi cho sản phẩm tan trong axit thì ta có:

1. Humic là những sản phẩm gốc thực vật không chiết được.
2. Axit humic là những sản phẩm kết tủa trong quá trình axit hóa.
3. Axit fulvic là những chất hữu cơ còn lại trong dung dịch axit.

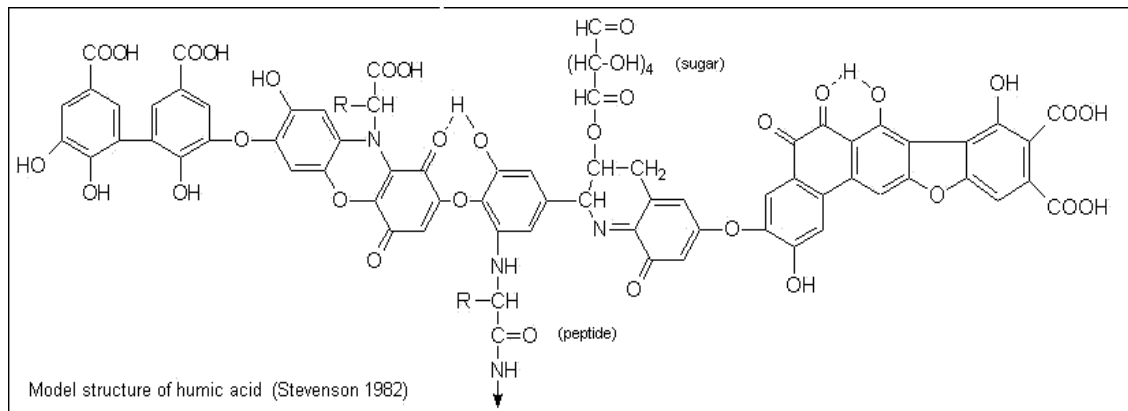
Các hợp chất humic ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của nước như tính chất bazơ, tính hấp phụ, và đặc tính tạo phức.

Ví dụ các axit fulvic có ảnh hưởng đến đặc tính của nước trong khi đó humic không tan và axit humic tác động đến chất lượng nước thông qua trao đổi cation, các chất hữu cơ...với nước.

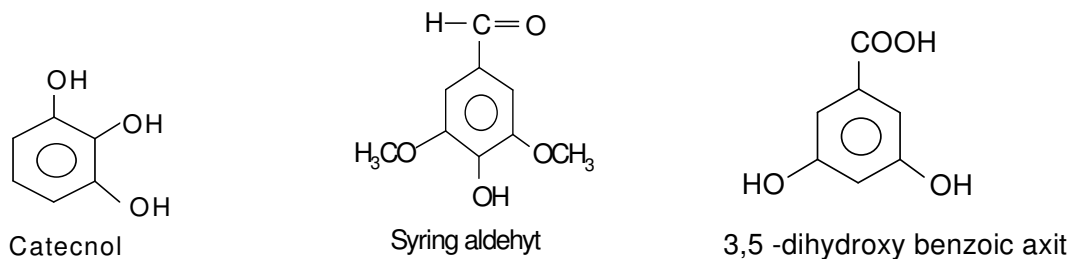
Cho đến nay người ta đã biết được các hợp chất humic là những chất điện ly có phân tử lượng cao, từ vài trăm (axit fulvic) tới vài vạn (axit humic và humic). Chúng không phải là những phân tử riêng lẻ mà liên kết với nhau (humic, axit humic và axit fulvic). Các hợp chất humic này hình thành một bộ khung cacbon có chứa các gốc thơm, một số nhóm oxi hoạt động và có thể có cả những nhóm giống protein và cacbua hydro. Các thành phần này có thể dễ dàng bị hydro hóa từ các hạt nhân thơm mà lại bền với phản ứng sinh học



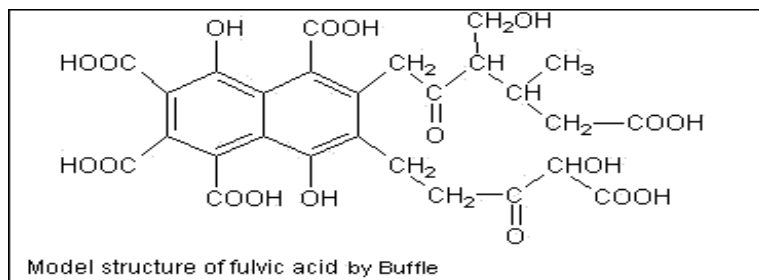
Công thức phân tử của một loại axit humic được đề nghị:



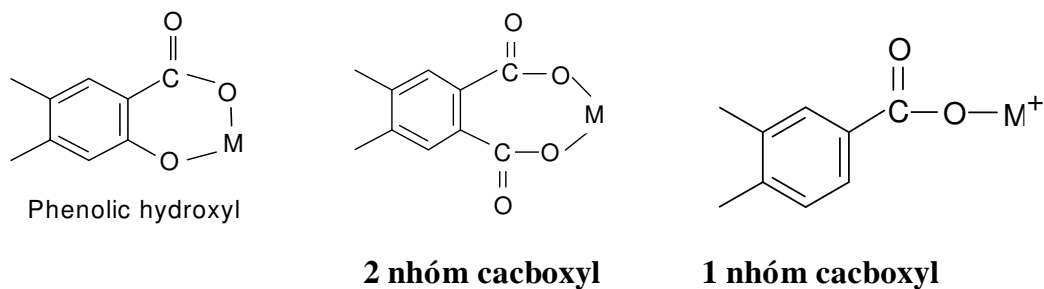
Thông thường các hợp chất humic chứa 45 – 55 %C, 35 – 45 %O, 3 – 6 %H, 1 – 5 %N và 0 – 1 %S. Khi phân hủy các hợp chất humic có thể thu được một số sản phẩm phân hủy điển hình như sau:



Theo Buffle axit fulvic có cấu tạo như sau:



Các hợp chất humin có thể tạo phức với ion kim loại từ các nhóm cacboxyl và phenolic hydroxyl:



**Bảng 1. 2 : Thành phần nguyên tố của axit humic, axit fulvic và humin**

| Thành phần (%) | Axit fulvic | Axit humic | Humin |
|----------------|-------------|------------|-------|
| C              | 50,9        | 56,5       | 35,81 |
| H              | 3,3         | 5,5        | 3,23  |
| O              | 44,8        | 32,9       | 55,04 |
| N              | 0,7         | 4,1        | 0,84  |
| S              | 0,3         | 1,1        | 0,25  |

**Bảng 1. 3 : Đặc tính hóa học của các hợp chất humic [29]**

| Các hợp chất humic |                         |            |         |        |
|--------------------|-------------------------|------------|---------|--------|
| Axit fulvic        |                         | Axit humic |         | Humin  |
| Vàng nhạt          | Vàng nâu                | Nâu        | Nâu đậm | Đen    |
| _____              | tăng độ đậm về màu sắc  | _____      | _____   | _____  |
| _____              | tăng mức độ polime hóa  | _____      | _____   | _____  |
| 2000               | tăng khối lượng phân tử | _____      | _____   | 300000 |
| 30 %               | tăng hàm lượng cacbon   | _____      | _____   | 45 %   |
| 45 %               | giảm hàm lượng oxy      | _____      | _____   | 62 %   |
| _____              | giảm độ axit            | _____      | _____   | _____  |
| _____              | giảm độ hòa tan         | _____      | _____   | _____  |

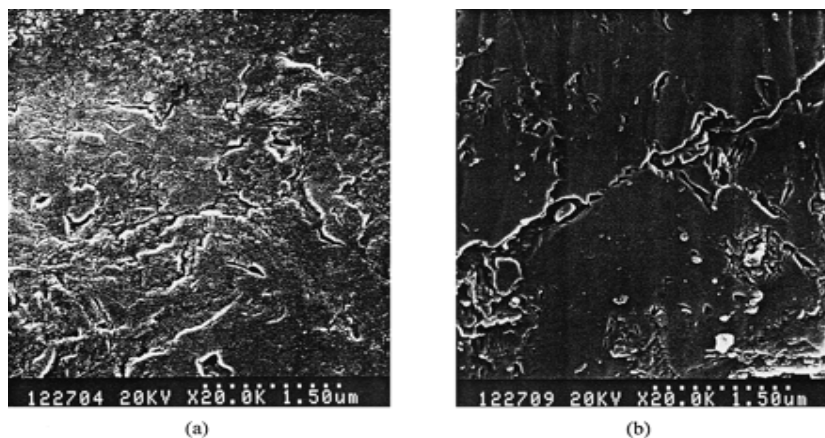
### 1.3. HUMIN

#### 1.3.1. Đặc điểm của humin

Humin gồm các chất cao phân tử xuất hiện do quá trình già hóa của axit humic và axit fulvic. Nó là thành phần bền nhất của than bùn, được tách ra bằng cách hòa tan than bùn trong dung dịch NaOH có pH = 13.5. Khi đó thì axit humic và axit fulvic đã tan hết [11].

Về màu sắc thì humin có màu từ nâu đến đen tùy vào mức độ già hóa các axit.

Humin cũng là thành phần có khối lượng phân tử cao nhất trong than bùn và có cấu trúc phức tạp.



**Hình 1. 2: Ảnh SEM của bề mặt (a) và bề mặt phần bị bể gãy (b) của humin sau khi đã ép thành đĩa [43]**

#### 1.3.2. Thành phần hóa học của humin

##### 1.3.2.1 Hợp chất hữu cơ [43]

- Hợp chất hữu cơ có trong humin cũng dựa trên cơ sở những hợp chất hữu cơ có trong than bùn. Đó là những hợp chất bền trong môi trường kiềm.
- Các hợp chất béo có mạch cacbon dài: thành phần này chiếm chủ yếu trong humin, khoảng 50%. Chính nó đã quyết định đến độ tan của humin trong nước cũng như trong môi trường kiềm.
- Các hợp chất xenlulozơ và hemixenlulozơ: chiếm khoảng 30 – 35%.

- Các hợp chất aromatic và polyaromatic: chiếm khoảng 15%. Thành phần này đặc trưng cho mức độ phân hủy của humin. Theo thời gian, dưới sự tác động của các vi sinh vật kỵ khí thì các hợp chất béo bị oxy hóa thành các hợp chất aromatic và sinh ra CO<sub>2</sub>.
- Các hợp chất amid hay cacboxylic: thành phần này khá ít chỉ chiếm khoảng 3%. Nhưng khi tách humin ra khỏi than bùn bằng dung dịch NaOH thì hầu hết các nhóm chức axit (-COOH) đều bị chuyển thành các muối natri (-COONa). Chính thành phần này đã quyết định phần nào cơ chế hấp phụ các kim loại nặng của humin.
- Một đặc điểm nữa là thành phần của humin chiếm một tỉ lệ nhỏ trong than bùn (6,84 %) còn phần lớn là các vật chất khoáng (55,48 %), nếu tính riêng đối với các hợp chất humic thì humin chiếm khoảng 15,9 %.

### 1.3.2.2 Thành phần nguyên tố

- Humin có bản chất là chất hữu cơ nên các nguyên tố cơ bản của nó vẫn là C, H, O, N... Tùy vào mỗi loại than bùn gốc tạo humin mà hàm lượng của các nguyên tố trên thay đổi. Hàm lượng của C và O luôn cao hơn H rất nhiều.
- Tuy nhiên, người ta thường sử dụng tỉ lệ giữa các nguyên tố: H/C và O/C để đánh giá về tính chất cũng như là mức độ phân hủy của humin.
  - Tỉ lệ H/C có thể nằm trong khoảng từ 2 (trong các hợp chất béo) đến 1 (trong naphthalene hay trong polyaromatic).
  - Tỉ lệ O/C có thể nằm trong khoảng từ 0 đến 2 (trong CO<sub>2</sub>) và cao hơn trong những mẫu ẩm.
- Ngoài ra trong humin còn chứa một số khoáng vô cơ của các nguyên tố Si, Al, Fe, Ca... Các khoáng này chỉ chiếm một hàm lượng nhỏ, nên nó cũng không ảnh hưởng nhiều đến cơ chế hấp phụ của humin.

### 1.3.3. Một vài ứng dụng của humin

Sử dụng làm chất độn trong phân bón: từ than bùn người ta chiết axit humic để làm phân bón (bằng cách trao đổi các ion  $K^+$  hay  $NH_4^+$  với  $H^+$  làm thành phân đạm hay kali), còn phần bã là humin thì có thể làm chất độn thêm vào phân để tăng hàm lượng mùn trong phân.

Cũng như than bùn và các loại chất mùn khác thì humin cũng được dùng làm chất đốt. Tức là phần bã thải thu được sau khi chiết axit humic, một phần dùng làm chất độn, một phần đem làm than đốt.

Một ứng dụng quan trọng khác của humin là nó được sử dụng trong lĩnh vực xử lý nước, vì nó có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng cũng như các chất độc hữu cơ có trong nước. Điều này đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu và đang được tiếp tục nghiên cứu để ứng dụng một cách tốt nhất loại vật liệu humin này.

#### \* Kết quả của một số công trình nghiên cứu về khả năng hấp phụ và động học hấp phụ của humin

#### 1. Kết quả của một số nhà nghiên cứu trên thế giới được báo cáo ở Hội Nghị Hằng Năm lần thứ 10 về Nghiên Cứu Các Chất Thải Độc Hại [31].

Cu(II) được hấp phụ mạnh trên than bùn và các hợp chất chiết từ than bùn ở Canada được ghi trong bảng 1.4. Các thí nghiệm được khảo sát trong khoảng thời gian là 45 phút, pH = 4, nồng độ Cu(II) ban đầu là 0.1mM (tức 6.35mg/l).

**Bảng 1.4: Dung lượng hấp phụ Cu(II) của các hợp chất humic theo [31].**

| Vật liệu hấp phụ | Dung lượng , Q(mg/g) |
|------------------|----------------------|
| Than bùn         | 16.1                 |

|            |      |
|------------|------|
| Humin      | 17.9 |
| Axit humic | 28.2 |

**2. Kết quả của tác giả Trần Thị Vui trong luận văn thạc sĩ hóa học về đề tài: “Khảo sát khả năng hấp phụ Cu(II), Cd(II) của than bùn và các hợp chất humic chiết từ than bùn U Minh” <sup>[1]</sup>.**

Khả năng hấp phụ Cu(II) và Cd(II) của than bùn và các hợp chất chiết ra từ nó được cho trong bảng 1.5 và bảng 1.6. Kết quả này là tốt nhất đối với từng ion ở điều kiện tối ưu của chúng.

**Bảng 1.5: Dung lượng hấp phụ Cu(II) của các hợp chất humic theo [11].**

| Vật liệu hấp phụ                               | Thời gian (phút) | pH | Q(mg/g) |
|--|------------------|----|---------|
| Than bùn                                       | 120              | 5  | 35.30   |
| Humin  | 60               | 5  | 52.17   |
| Axit humic (kết<br>tủa bằng HNO <sub>3</sub> ) | 100              | 5  | 68.00   |
| Axit humic (kết<br>tủa bằng HCl)               | 100              | 5  | 93.33   |

**Bảng 1.6: Dung lượng hấp phụ Cd(II) của các hợp chất humic theo [11].**

| Vật liệu hấp phụ                               | Thời gian (phút) | pH  | Q(mg/g) |
|--|------------------|-----|---------|
| Than bùn                                       | 120              | 7.5 | 45.26   |
| Humin  | 60               | 7.5 | 57.83   |
| Axit humic (kết<br>tủa bằng HNO <sub>3</sub> ) | 100              | 7.5 | 112.67  |
| Axit humic (kết<br>tủa bằng HCl)               | 100              | 7.5 | 124.67  |

**3.Kết quả của tác giả Trịnh Khắc Vũ trong luận văn thạc sĩ hóa học về đề tài: “Nghiên cứu phân lập chất trao đổi ion tự nhiên từ bã thải than bùn của nhà máy phân bón Humic”**

**Bảng 1.7: Dung lượng hấp phụ Ni(II) của Humin theo [12]**

| Vật liệu hấp phụ | Thời gian (phút) | pH | Q(mg/g) |
|------------------|------------------|----|---------|
| Humin            | 60               | 7  | 29.87   |

**Bảng 1.8: Dung lượng hấp phụ Cr(III) của Humin theo [12]**

| Vật liệu hấp phụ | Thời gian (phút) | pH | Q(mg/g) |
|------------------|------------------|----|---------|
| Humin            | 60               | 5  | 18.02   |

**4. Kết quả của một số tác giả được đăng trên tạp chí Environmental Quality, số 31, trang 970 – 978, tháng 05 – 06/2002 [44].**

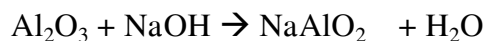
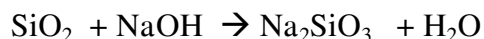
Các tác giả đã nghiên cứu động học hấp phụ toluen trên humin và họ đã có những kết luận sau:

- Về cơ chế: sự hấp phụ toluen trên humin là một quá trình vật lý tỏa nhiệt. Nhiệt hấp phụ thay đổi rất ít. Và không có một liên kết hóa học nào được hình thành hay phá vỡ giữa toluen và humin trong quá trình hấp phụ hay giải hấp.
- Về động học: thì chính sự khuếch tán qua màng là giai đoạn quyết định tốc độ hấp phụ và bằng cách áp dụng định luật Fick II mà họ đã tính được hệ số khuếch tán D.

**1.3.4. Một số phương pháp xử lí humin thô**

**1.3.4.1 Phương pháp bazơ**

SiO<sub>2</sub> là một oxit axit và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là một oxit lưỡng tính, chúng đều tác dụng tốt với kiềm đặc biệt ở nhiệt độ cao.



**\* Phương pháp kiềm chảy**

Cho bazơ tác dụng với mẫu humin ở nhiệt độ cao sẽ làm phá vỡ cấu trúc của mẫu chuyển SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thành các muối tan từ đó loại bỏ chúng qua quá trình lọc rửa.



Bazơ được sử dụng để kiềm chảy có thể là KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ... Nhiệt độ kiềm chảy từ 450-500°C đối với kiềm mạnh và 900-1000°C đối với kiềm yếu. Thời gian gia nhiệt từ 30-60 phút.

#### \* Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp này đòi hỏi phải hòa tan humin trực tiếp trong dung dịch kiềm lỏng. Phản ứng diễn ra trong nồi hấp để duy trì nhiệt độ và áp suất cần thiết.

#### Nhận xét:

**Phương pháp bazơ** có ưu điểm là không độc hại, thời gian phản ứng nhanh. Nhưng lại gặp khó khăn trong quá trình lọc rửa, quá trình nung phức tạp vì phải đảm bảo sao cho humin không bị cháy trong quá trình nung và khi nung ở nhiệt độ cao humin có hết mất đi khả năng hấp phụ.

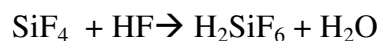
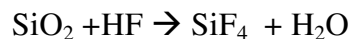
**Phương pháp thủy nhiệt** có thể hạ thấp nhiệt độ phản ứng, tiết kiệm nhiệt lượng, bảo tồn khả năng hấp phụ của humin. Nhưng lại gặp khó khăn trong việc duy trì áp suất thấp. Đồng thời tính ăn mòn của nó lại rất lớn.

### 1.3.4.2 Phương pháp axit

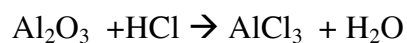
#### \* Phương pháp sử dụng hỗn hợp HF và HCl

Đối với phương pháp này người ta loại bỏ SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và các hợp chất khác bằng hỗn hợp HF, HCl.

SiO<sub>2</sub> tác dụng được với HF tạo thành SiF<sub>4</sub> dễ bay hơi khi nung nóng hoặc tạo thành các phức tan trong nước có thể loại bỏ trong quá trình lọc rửa.



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có thể tác dụng đồng thời với HF, HCl





**Nhận xét:** Phương pháp này đơn giản loại bỏ được một lượng lớn các hợp chất vô cơ. Tuy nhiên các phản ứng trên xảy ra chậm và HF là hợp chất rất độc.

#### \* Phương pháp rửa bằng axit HCl

Than bùn trong quá trình hình thành, tồn tại và trong quá trình khai thác, tồn chứa ở bãi thải đã hấp phụ một lượng lớn kim loại nặng. Điều này làm giảm đáng kể khả năng hấp phụ của humin. Phương pháp rửa thực hiện quá trình loại bỏ các kim loại nặng trong humin bằng việc trao đổi  $\text{H}^+$  của axit mạnh như HCl, việc này nhằm phục hồi chức COOH của humin là tác nhân chính của quá trình hấp phụ.

**Nhận xét:** Phương pháp này thực hiện đơn giản, thời gian ngắn, chi phí thấp.

Nhưng trong humin vẫn tồn tại một lượng lớn  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 1.3.5. Một vài ứng dụng của humin

Sử dụng làm chất độn trong phân bón: từ than bùn người ta chiết axit humic để làm phân bón (bằng cách trao đổi các ion  $\text{K}^+$  hay  $\text{NH}_4^+$  với  $\text{H}^+$  làm thành phân đạm hay kali), còn phần bã là humin thì có thể làm chất độn thêm vào phân để tăng hàm lượng mùn trong phân.

Cũng như than bùn và các loại chất mùn khác thì humin cũng được dùng làm chất đốt. Tức là phần bã thải thu được sau khi chiết axit humic, một phần dùng làm chất độn, một phần đem làm than đốt.

Một ứng dụng quan trọng khác của humin là nó được sử dụng trong lĩnh vực xử lý nước, vì nó có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng cũng như các chất độc hữu cơ có trong nước. Điều này đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu và đang được tiếp tục nghiên cứu để ứng dụng một cách tốt nhất loại vật liệu humin này.

## **1.4. QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ**

### **1.4.1. Hiện tượng hấp phụ[4]**

Hấp phụ trong môi trường nước được hiểu là sự tăng nồng độ của một chất tan (chất bị hấp phụ) lên bề mặt một chất rắn (chất hấp phụ). Chất đã bị hấp phụ chỉ tồn tại trên bề mặt chất rắn, không phân bố đều khắp trong toàn bộ thể tích chất hấp phụ nên nó còn được gọi là quá trình phân bố hai chiều, khác với quá trình hấp thụ mà trong đó chất tan sau khi được làm giàu phân bố đều khắp thể tích chất hấp thụ[4].

### **1.4.2. Các loại hấp phụ**

Người ta phân ra làm hai loại hấp phụ: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

#### **1.4.2.1 Hấp phụ vật lý**

Khi đã được hấp phụ lên bề mặt chất rắn, nếu tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ không lớn, cấu trúc điện tử của chất bị hấp phụ ít thay đổi, nhiệt hấp phụ tỏa ra nhỏ thì người ta gọi nó là hấp phụ vật lý.

Trong sự hấp phụ vật lý, chất bị hấp phụ tương tác với bề mặt chất hấp phụ bởi những lực vật lý như lực tĩnh điện, lực tán xạ, cảm ứng và lực định hướng..., không có sự trao đổi electron giữa hai chất này.

Sự hấp phụ vật lý ít có tính chất chọn lọc và là thuận nghịch. Hấp phụ vật lý là hấp phụ không định vị, các phân tử chất bị hấp phụ có khả năng di chuyển trên bề mặt hấp phụ.

Nhiệt tỏa ra trong quá trình hấp phụ vật lý nhỏ (từ 8 -10 kJ/mol). Trong hấp phụ vật lý, quá trình hấp phụ tự diễn ra. Nhiệt độ càng cao, thì hấp phụ vật lý càng thấp.

Đối với mỗi nhiệt độ có một trạng thái cân bằng riêng. Giải hấp là quá trình ngược lại với quá trình hấp phụ nên là quá trình thu nhiệt.

**1.4.2.2 Hấp phụ hóa học[4]**

Nếu tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ lớn sẽ làm biến đổi cấu trúc điện tử của các nguyên tử dẫn đến sự hình thành liên kết hóa học, nhiệt tỏa ra lớn ngang với nhiệt phản ứng hóa học, quá trình đó gọi là hấp phụ hóa học

Do những đặc thù riêng về bản chất giữa cặp chất hấp phụ – chất bị hấp phụ, chúng có thể tạo ra các loại phức chất.

Hấp phụ hóa học nhờ lực hóa học nên giải hấp diễn ra khó khăn và thường giải hấp chất khác thay cho chất bị hấp phụ.

**\* Phân biệt giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học**

Tốc độ của hấp phụ vật lý luôn cao vì hầu như không có năng lượng hoạt hóa. Còn hấp phụ hóa học thì ngược lại và được xác định theo phương trình:

$$K_{hp, C} = k_0 \cdot Z \cdot e^{-E/RT} \tag{1.4.1}$$

Với  $K_{hp, C}$  – hằng số tốc độ của hấp phụ hóa học

$k_0$  – hệ số đặc trưng cho xác suất hình học

$E$  – năng lượng hoạt hóa

$Z$  – số va chạm của phân tử bị hấp phụ trên một đơn vị bề mặt trong một đơn vị thời gian.  $Z$  tỷ lệ với áp suất.

**Bảng 1. 9 : Tiêu chuẩn để phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học**

| Tiêu chuẩn          | Hấp phụ hóa học                              | Hấp phụ vật lý                                    |
|---------------------|--|---|
| Loại liên kết       | Liên kết hóa học, có sự trao đổi electron    | Tương tác vật lý, không có sự trao đổi electron   |
| Entanpy hấp phụ     | 40 – 80 kJ/mol                               | 8 – 20 kJ/mol                                     |
| Năng lượng hoạt hóa | Thường nhỏ                                   | Bằng không  |
| Nhiệt hấp phụ       | Phụ thuộc E nhưng thường không cao (vài chục | Phụ thuộc nhiệt độ sôi nhưng thường rất thấp (vài |

|                         | kcal/mol).   | kcal/mol).  |
|-------------------------|--|---|
| Tính đặc thù            | Sự hấp phụ chỉ diễn ra khi chất bị hấp phụ có khả năng tạo liên kết hóa học với chất hấp phụ | Ít phụ thuộc vào bản chất của bề mặt, phụ thuộc vào những điều kiện nhiệt độ và áp suất |
| Khoảng nhiệt độ hấp phụ | Ưu đãi ở nhiệt độ cao  | Ưu đãi ở nhiệt độ thấp  |
| Số lớp hấp phụ          | Đơn lớp  | Có thể có nhiều lớp   |

### 1.5. BẢN CHẤT CỦA CHẤT HẤP PHỤ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Các chất bị hấp phụ trong nước chịu sự tác động của các yếu tố như pH, các ion, hợp chất lạ trong đó nên bản chất hóa học của nó có thể biến động rất lớn.

Các chất thuộc đối tượng bị hấp phụ trong nước và nước thải rất đa dạng: chất hữu cơ không phân cực, chất hữu cơ có nhóm chức ít phân cực hay mức độ phân cực lớn, chất điện li hoàn toàn, các ion kim loại nằm ở dạng hydroxyl, dạng phức... Dưới đây chúng ta xem xét một số trạng thái tồn tại của chúng trong môi trường nước.

#### 1.5.1. Tính axit – bazơ

Axit được định nghĩa là các hợp chất hóa học có khả năng nhường proton và bazơ là chất có khả năng nhận proton.

#### 1.5.2. Ion kim loại trong nước [12]

Để tồn tại được ở trạng thái bền, trạng thái có mức năng lượng thấp, các ion trong nước bị hydrat hóa tạo ra lớp vỏ là các phân tử nước, tạo ra các phức chất hydroxo – oxo, tạo ra các cặp ion hay phức chất. Phụ thuộc vào bản chất

hóa học của ion, pH của môi trường, các thành phần khác cũng có mặt mà hình thành các dạng tồn tại khác nhau.

**Bảng 1. 10: Hằng số thủy phân của một số ion kim loại**

| Ion              | pK <sub>H</sub> | Ion              | pK <sub>H</sub> |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Li <sup>+</sup>  | 13,86           | Sn <sup>2+</sup> | 1,70            |
| Na <sup>+</sup>  | 14,60           | Fe <sup>3+</sup> | 2,17            |
| Hg <sup>+</sup>  | 11,70           | Al <sup>3+</sup> | 5,02            |
| Mg <sup>2+</sup> | 11,40           | Se <sup>3+</sup> | 4,61            |
| Ca <sup>2+</sup> | 12,70           | Cr <sup>3+</sup> | 3,82            |
| Zn <sup>2+</sup> | 9,70            | Co <sup>3+</sup> | 1,74            |
| Ni <sup>2+</sup> | 10,60           | Ga <sup>3+</sup> | 2,92            |
| Cu <sup>2+</sup> | 7,50            | In <sup>3+</sup> | 3,70            |
| Cd <sup>2+</sup> | 7,60            | Tl <sup>3+</sup> | 1,14            |
| Hg <sup>2+</sup> | 2,49            | V <sup>3+</sup>  | 2,90            |
| Pb <sup>2+</sup> | 6,20            | Th <sup>4+</sup> | 3,82            |

## 1.6. CÂN BẰNG HẤP PHỤ[6]

### 1.6.1. Dung lượng hấp phụ

Sự hấp phụ được đánh giá bằng dung lượng hấp phụ a : là lượng chất bị hấp phụ trong một đơn vị khối lượng chất hấp phụ.

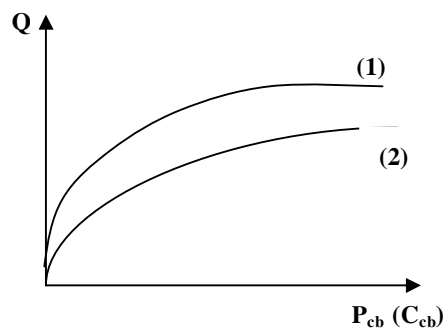
Dung lượng hấp phụ a là một hàm của hai thông số nhiệt độ, áp suất. Giảm độ hấp phụ được biểu diễn theo các đường đẳng nhiệt (T = const) và đẳng áp. Thông thường đường hấp phụ đẳng nhiệt được sử dụng nhiều hơn.[6]

### 1.6.2. Tốc độ hấp phụ

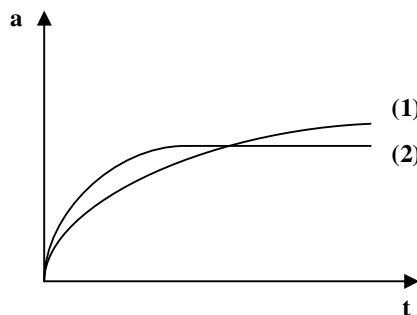
Tốc độ hấp phụ trên các chất hấp phụ không xấp thường lớn và do đó thường xác định rất khó. Trong nhiều trường hợp hấp phụ bão hòa đạt được sau

10 – 20 giây, trong đó 90 – 95 % chất bị hấp phụ liên kết với chất hấp phụ chỉ trong 1 – 2 giây đầu. Thực tế cho rằng, tốc độ hấp phụ là tốc độ mà chất bị hấp phụ đến được bề mặt chất hấp phụ, nghĩa là tốc độ khuếch tán.

Nguyên nhân của chất hấp phụ biểu kiến chậm có thể là cấu tạo của chất hấp phụ. Chất hấp phụ thường xốp và để các phân tử chất bị hấp phụ chui vào lỗ xốp cần có một thời gian. Đôi khi nguyên nhân hấp phụ chậm là hấp phụ vật lý có kèm theo hấp phụ hóa học, đòi hỏi thời gian dài hơn. Cuối cùng nguyên nhân hấp phụ còn là trên bề mặt chất hấp phụ có không khí hoặc hơi nước hấp phụ.



**Hình 1. 3: Dạng thường gặp của các đường cong hấp phụ đẳng nhiệt**



**Hình 1. 4: Đường động học tiêu biểu theo nhiệt độ**

Hình trên cho thấy sự phụ thuộc lượng chất bị hấp phụ  $a$  vào thời gian hấp phụ  $t$  ở các nhiệt độ khác nhau: đường (1) ở  $T_1$ , đường (2) ở nhiệt độ  $T_2$  với  $T_1 < T_2$ .

Lúc đầu đại lượng hấp phụ thực tế tỉ lệ với thời gian, vì bề mặt chất hấp phụ còn chưa bị chất bị hấp phụ chiếm giữ. Sau khi đạt cân bằng hấp phụ nó không phụ thuộc vào thời gian và phản ứng với đoạn đường cong gần như song song với trục thời gian [6].

Phương trình tốc độ hấp phụ có dạng:

$$\frac{da}{dt} = K.(a_{cb} - a_t) \quad (1.6.1)$$

Trong đó:  $a_{cb}$ : lượng chất bị hấp phụ ứng với cân bằng hấp phụ.

$a_t$ : lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm  $t$ .

$K$ : hệ số hấp phụ.

Ý nghĩa vật lý của phương trình này khá rõ: hệ càng gần với cân bằng hay bề mặt càng bão hòa, thể hiện qua thừa số  $(a_{cb} - a_t)$  thì tốc độ hấp phụ càng chậm. Hệ số  $K$  phụ thuộc vào kích thước bề mặt chất hấp phụ và hệ số khuếch tán của chất bị hấp phụ.

Tốc độ hấp phụ được xác định bằng cách xác định khối lượng chất còn lại trong dung dịch chưa được hấp phụ tại thời điểm nào đó hoặc theo chênh lệch khối lượng của chất hấp phụ.[6]

Hệ số hấp phụ tổng thể có thể được xác định theo công thức:

$$\ln\left(1 - \frac{a_t}{a_{cb}}\right) = -K.t \quad (1.6.2)$$

Trong đó:  $a_t$ : dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$ , mg/g.

$a_{cb}$ : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng, mg/g.

$K$ : hệ số hấp phụ tổng thể, (phút)<sup>-1</sup>.



### 1.6.3. Cân bằng hấp phụ hệ một cấu tử

Tại nhiệt độ không đổi, khả năng hấp phụ của một chất rắn (a) tăng lên khi nồng độ của chất bị hấp phụ (c) lớn lên. Mối quan hệ giữa a và c ở trạng thái cân bằng được gọi là cân bằng hấp phụ.

$$a = f(c) ; T = \text{const}$$

Để có mối quan hệ  $a = f(c)$  thì hệ hấp phụ phải có đủ thời gian lập được thể cân bằng hấp phụ.

Mối quan hệ  $a = f(c)$  được gọi là phương trình đẳng nhiệt, nó có thể xây dựng trên cơ sở lý thuyết, kinh nghiệm tùy thuộc vào tiền đề, giả thiết bản chất của hệ...

#### 1.6.3.1 Phương trình đẳng nhiệt Langmuir

Một trong những phương trình đẳng nhiệt đầu tiên xây dựng trên cơ sở lý thuyết là của Langmuir (1918). Tiền đề để xây dựng lý thuyết gồm:

- + Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng
- + Trên bề mặt chất rắn chia ra từng vùng nhỏ, các tâm hoạt động mỗi vùng chỉ tiếp nhận một phần tử chất bị hấp phụ. Trong trạng thái bị hấp phụ các phân tử trên bề mặt chất rắn không tương tác với nhau.
- + Quá trình hấp phụ là động, tức là quá trình hấp phụ và giải hấp phụ có tốc độ bằng nhau khi trạng thái cân bằng đã đạt được. Tốc độ hấp phụ tỉ lệ với các vùng chưa bị chiếm chỗ (tâm hấp phụ), tốc độ giải hấp phụ tỉ lệ thuận với các tâm đã bị chất hấp phụ chiếm chỗ.

Tốc độ hấp phụ  $r_a$  và giải hấp phụ  $r_d$  có thể tính:

$$r_a = (n - n_i).k_a.c \quad (1.6.4)$$

$$r_d = n_i.k_d \quad (1.6.5)$$

trong đó: n là tổng số tâm,  $n_i$  là số tâm đã bị chiếm chỗ,  $k_a$ ,  $k_d$  là hằng số tốc độ hấp phụ và giải hấp phụ.

Khi đạt cân bằng  $r_a = r_d$ , đặt  $k_a/k_d = K_L$  ta có:

$$n_i = n \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (1.6.5)$$

Vì mỗi tâm chỉ chứa một phân tử chất bị hấp phụ nên  $n$ ,  $n_i$  được coi là nồng độ chất bị hấp phụ tối đa và  $n_i$  là nồng độ chất bị hấp phụ trong trạng thái cân bằng với  $c$  của chất hấp phụ.

$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (1.6.6)$$

Biểu thức (1.6.6) gọi là phương trình Langmuir được xây dựng cho hệ hấp phụ khí – rắn, mô tả mối quan hệ giữa  $a$  và  $c$ , chứa hai thông số  $a_m$  có một giá trị xác định tương ứng với số tâm hấp phụ, hằng số  $K_L$  thì phụ thuộc cặp tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ và nhiệt độ. Tuy vậy phương trình trên cũng có thể áp dụng được cho chất hấp phụ trong môi trường nước để phân tích các số liệu thí nghiệm.

### 1.6.3.2 Phương trình đẳng nhiệt Freundlich

Khi quan sát mối tương quan giữa  $a$  và  $c$  từ thực nghiệm, Freundlich nhận thấy nó có tính hàm mũ nên ông đưa ra phương trình mô tả hoàn toàn có tính chất kinh nghiệm:

$$a = K_F \cdot c^n \quad (1.6.7)$$

-  $K_F$  là hằng số hấp phụ Freundlich.

Nếu  $c = 1$  đơn vị thì  $a = K_F$  tức  $K_F$  chính là dung lượng hấp phụ tại  $c = 1$ , vậy nó là đại lượng có thể dùng để đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ.

-  $n$  luôn nhỏ hơn 1 là bậc mũ của biến  $c$ , nó đặc trưng định tính cho bản chất lực tương tác của hệ, nếu  $n$  nhỏ thì hấp phụ thiên về dạng hóa học, còn  $n$  lớn thì bản chất lực hấp phụ thiên về dạng vật lý, lực hấp phụ yếu.

Tuy là một phương trình kinh nghiệm nhưng phương trình Freundlich được sử dụng có hiệu quả để mô tả các số liệu cân bằng hấp phụ trong môi trường nước, đặc biệt là hệ than hoạt tính và chất hữu cơ.

#### 1.6.4. Cân bằng hấp phụ hệ nhiều cấu tử

Nếu trong dung dịch tồn tại đồng thời nhiều chất bị hấp phụ thì chúng sẽ cạnh tranh nhau các vị trí hấp phụ trên bề mặt chất rắn và kết quả là lượng chất hấp phụ trên bề mặt chất rắn của một cấu tử nào đó sẽ giảm đi so với nếu nó tồn tại độc lập trong dung dịch. Mối quan hệ đẳng nhiệt của cấu tử  $i$  khi có mặt thêm một cấu tử  $j$  khi đó:

$$a_i = f(c_i, c_j), T = \text{const}$$

Dựa vào số liệu thực nghiệm để đánh giá hấp phụ cạnh tranh rất khó khăn, vì vậy tìm các mô hình toán học thích hợp để mô tả là điều rất cần thiết.

Với một hệ chứa  $N$  cấu tử phương trình Langmuir có dạng:

$$a_i = a_{mi} \cdot \frac{K_i \cdot c_i}{1 + \sum_{i=1}^N K_i \cdot c_i} \quad (1.6.12)$$

### 1.7. CƠ CHẾ HẤP PHỤ

Khi nói về cơ chế hấp phụ trong môi trường nước thì bản chất hóa học của chất bị hấp phụ, chất hấp phụ và yếu tố ngoại cảnh của môi trường như pH, nhiệt độ, cường độ ion, chất lạ...sẽ quyết định cơ chế.

#### 1.7.1. Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn[2][6]

Khác với bề mặt lỏng, bề mặt vật rắn không đồng nhất. Trên bề mặt vật rắn, bên cạnh những phần có tính hoạt động mạnh có những phần hoạt động yếu. Những phần hoạt động mạnh gọi là những trung tâm hoạt động. Đó là các cạnh, góc, khe, các chỗ lệch mạng, sai hỏng của tinh thể. Sự có mặt của các

nguyên tử “lạ” (tạp chất) làm biến dạng mạng tinh thể do đó làm tăng số trung tâm hoạt động.

Rõ ràng bề mặt riêng của vật rắn càng lớn thì khả năng hấp phụ của nó càng mạnh.

Sự hấp phụ trên ranh giới phân chia vật rắn – dung dịch khá phức tạp vì không những chỉ các phân tử của chất hòa tan bị hấp phụ mà còn cả các phân tử của dung môi. Đây là sự hấp phụ quan trọng nhất đối với hóa học và có nhiều ứng dụng trong thực tế.

Lượng chất bị hấp phụ ngoài sự phụ thuộc vào bản chất, trạng thái của chất hấp phụ, nồng độ (áp suất) của chất bị hấp phụ, nhiệt độ còn phụ thuộc vào bản chất của chất bị hấp phụ :

+ Khí càng dễ hóa lỏng hoặc có nhiệt độ sôi ở trạng thái lỏng càng cao thì càng dễ bị hấp phụ.

+ Chất nào hòa tan càng kém thì càng dễ bị hấp phụ từ dung dịch.

Dựa vào đặc điểm của chất bị hấp phụ có thể phân thành hai trường hợp: sự hấp phụ phân tử và sự hấp phụ chất điện li.

#### 1.7.1.1 Sự hấp phụ phân tử

Lượng chất bị hấp phụ  $x$  (mg/g) trên bề mặt chất rắn trong dung dịch, được tính theo công thức:

$$x = \frac{(C_0 - C)}{m} xV$$

Trong đó:  $C_0$  – nồng độ ban đầu (mg/l).

$C$  – nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l).

$V$  – thể tích trong đó xảy ra sự hấp phụ (l).

$m$  – lượng chất rắn hấp phụ (g).

Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn có thể được biểu diễn bằng các đường hấp phụ đẳng nhiệt, với nồng độ khá loãng có thể sử dụng phương trình Langmuir hay Freundlich .

### 1.7.1.2 Sự hấp phụ chất điện li

Đối với dung dịch nước, các chất điện li là các chất không hoạt động bề mặt. Sự có mặt của chúng trong dung dịch làm tăng sức căng bề mặt của dung dịch, trên mặt thoáng của dung dịch chúng bị hấp phụ âm.

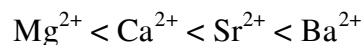
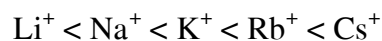
Khi có mặt trong dung dịch một vật hấp phụ rắn thì trên bề mặt phân cách vật rắn – dung dịch thường có sự hấp phụ dương những chất điện li. Sự hấp phụ chất điện li thường có tính chọn lọc, phụ thuộc vào hóa trị của ion, bán kính ion và mức độ solvat hóa ion.

Dung dịch các chất điện li trong nước là dung dịch thường gặp nhất trong thực tế. Các ion chất điện li được hấp phụ ưu tiên theo những tính chất sau:

+ Phần bề mặt chất hấp phụ có điện tích xác định, nên chỉ hấp phụ các ion tích điện trái dấu với nó.

+ Khả năng hấp phụ phụ thuộc vào bản chất các ion. Đối với ion có cùng hóa trị, ion nào có bán kính lớn thì khả năng hấp phụ cao. Nguyên nhân là do các ion có bán kính lớn sẽ có độ bị phân cực lớn và có lớp vỏ solvat hóa mỏng hơn nên dễ tiến gần bề mặt vật rắn hơn, được hấp phụ mạnh hơn .

+ Khả năng hấp phụ của các ion cùng hóa trị được xếp như sau:



+ Trong sự hấp phụ các ion có hóa trị khác nhau thì ion có hóa trị càng cao (điện tích càng lớn) càng dễ bị hấp phụ:  $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ .

Trong hấp phụ trao đổi, chất hấp phụ hấp thu một lượng xác định ion nào đó, đồng thời đẩy vào dung dịch lượng đương lượng ion khác có cùng dấu ra khỏi bề mặt. Tham gia vào trao đổi không những chỉ có các ion bám trên bề mặt chất hấp phụ mà còn có cả các ion nằm sâu trong chất hấp phụ, tất nhiên quá trình chỉ xảy ra ở vị trí dung dịch có thể tiếp xúc được. Để phân biệt các trường hợp hấp phụ xảy ra trên bề mặt người ta thường gọi sự trao đổi ion là “hấp phụ”. Sự trao đổi ion có một số đặc điểm sau:

- + Có tính chọn lọc cao, có nghĩa là sự trao đổi chỉ xảy ra với những loại ion xác định tùy thuộc vào bản chất của chất hấp phụ và ion bị hấp phụ.
- + Sự trao đổi ion diễn ra chậm, thậm chí chậm hơn cả quá trình hấp phụ phân tử nhất là các quá trình trao đổi với các ion nằm sâu trong chất hấp phụ.
- + Có thể làm thay đổi pH của môi trường khi có ion  $H^+$  hay ion  $OH^-$  tham gia vào quá trình trao đổi.

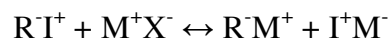
## 1.7.2. Hấp phụ trao đổi ion [6][10]

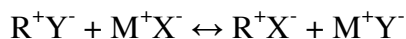
### 1.7.2.1 Định nghĩa và phân loại ionit

Hấp phụ trao đổi ion là trường hợp đặc biệt của hấp phụ chất điện li. Sự hấp phụ ion có tính trao đổi, đó là sự trao đổi giữa ion của lớp điện kép với ion của môi trường theo quy luật đương lượng nghiêm ngặt và có tính thuận nghịch.

Chất trao đổi ion thông thường là vật liệu rắn không tan trong nước, gắn trên nó là các ion linh động có khả năng trao đổi theo quy luật đương lượng và thuận nghịch với các ion cùng dấu trong dung dịch chất điện li khi tiếp xúc. Cationit là loại có khả năng trao đổi cation, anionit là loại trao đổi anion. Một số vật liệu có khả năng trao đổi cả cation và anion gọi là chất trao đổi ion lưỡng tính .

Quá trình trao đổi ion có thể được biểu diễn:





Với  $R^+Y^-$  là cationit vì nó có ion dương  $R^+$  có thể trao đổi được với ion  $M^+$  trong dung dịch,  $R^+Y^-$  là anionit vì nó có khả năng trao đổi với các ion âm  $X^-$  trong dung dịch.  $R^+$ ,  $Y^-$  là mạng chất rắn không tan của chất trao đổi ion, với các loại nhựa trao đổi ion nó gồm mạng polyme ba chiều của liên kết hydrocarbon và các nhóm chức tích điện âm  $SO_3^{2-}$ ,  $COO^-$  (đối với cationit) và nhóm chức tích điện dương  $-NR_3^+$  (đối với anionit). Với các cationit,  $R^+$  thường là  $H^+$  hay  $Na^+$  nên được gọi là cationit dạng  $H^+$  hay dạng  $Na^+$ . Anionit cũng thường tồn tại ở hai dạng là  $Cl^-$  và  $OH^-$ . Các nhóm chức chứa trong mạng chất trao đổi ion về thực chất là các nhóm axit (cationit) hoặc bazơ (anionit) vì chúng có khả năng nhường hay nhận proton. Tùy theo bản chất chúng có thể là các axit, bazơ mạnh như nhóm  $SO_3^{2-}$ ,  $-NR_3^+$  hay các axit, bazơ yếu như nhóm  $COO^-$  hay nhóm  $-NR_2$ . Tương ứng ta có loại cationit, anionit yếu hoặc mạnh. Với các loại chất trao đổi ion mạnh, chúng có khả năng trao đổi ion ở khoảng pH rộng của dung dịch, cationit yếu chỉ có thể hoạt động ở vùng pH cao, anionit yếu hoạt động trong vùng pH thấp. [10]

Trao đổi ion là một quá trình thuận nghịch, tương đương về điện tích: để trao đổi được một ion hóa trị II cần phải có hai ion hóa trị I.

Vật liệu trao đổi ion quan trọng nhất là nhựa trao đổi ion, nó là dạng gel, không tan trong nước do cấu trúc mạng không gian ba chiều của polyme mạch carbon. Trong mạng polyme có chứa các nhóm chức  $-SO_3^{2-}$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^-$  đối với cationit và các nhóm  $-NH_3^+$ ,  $-RNH_2^+$ ,  $-NR_2H^+$ ,  $-NR_3^+$  đối với anionit.

Các nhóm chức trên bề mặt than như  $-COOH$ ,  $-OH$  là các axit yếu có khả năng trao đổi  $H^+$  trong điều kiện thích hợp. Tuy vậy các loại vật liệu này dễ bị kiềm phá hủy và có xu hướng peptit hóa. Vì vậy trước khi sử dụng chúng cần được “ổn định” thông qua các biện pháp xử lý.

Mối tương quan trong quá trình trao đổi ion được Nikonski rút ra khi dựa trên cơ sở nhiệt động học và đã được thực nghiệm chứng minh và được ứng dụng rộng rãi trong thực tế đối với sự trao đổi ion. Phương trình có dạng:

$$\frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}} = K_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad (1.7.1)$$

Trong đó:

$x_i$  – lượng hấp phụ

$Z_i$  – điện tích của các ion cùng dấu

$a_1, a_2$  – hoạt độ của hai ion trong dung dịch cân bằng

$K_{12}$  – hằng số cân bằng của quá trình trao đổi ion

Theo ý nghĩa vật lý  $K_{12}$  biểu thị một cách định lượng tỷ số khả năng hấp phụ của hai loại ion.

Nếu trong dung dịch  $a_1 = a_2 = 1$ , thì :

$$K_{12} = \frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}} \quad (1.7.2)$$

Vật liệu trao đổi ion hấp thu các chất tan trong dung dịch. Về nguyên tắc nó là quá trình thuận nghịch, tức là có thể giải hấp thu các chất với dung môi thích hợp. Tuy nhiên có một số trường hợp không hoặc không hoàn toàn thuận nghịch.

Tính năng hấp thu của vật liệu trao đổi ion hoàn toàn khác biệt khi chất tan là chất điện li mạnh và yếu hay chất trung hòa. Hấp thu các chất điện li yếu và trung hòa tương tự như quá trình hấp phụ thông thường. Khả năng phân li của các chất điện li yếu và khả năng hấp thu chúng của vật liệu trao đổi ion phụ thuộc vào pH của môi trường vì thế có thể sử dụng yếu tố pH để giải hấp thu.



Hấp thu các chất điện li mạnh là quá trình trao đổi ion theo cơ chế hoàn toàn khác do có tương tác tĩnh điện giữa các nhóm chức và ion trao đổi.

### 1.7.2.2 Đặc tính của ionit

- **Trao đổi năng của ionit**

Trao đổi năng của ionit thể hiện khả năng trao đổi của ionit, được xác định bởi nồng độ nhóm chức có trong ionit. Nó được biểu diễn bằng số mili đương lượng gam ion kim loại bị hấp thu bởi một gam ionit khô hoặc một  $\text{cm}^3$  ionit trương [4].

Có ba loại trao đổi năng:

- + Trao đổi năng toàn phần: được xác định bởi số nhóm ion hoạt động có trong ionit và là một đại lượng không đổi ứng với trạng thái hấp thu bão hòa của tất cả các nhóm có khả năng trao đổi ion, nghĩa là bằng tổng lượng ion trái dấu được hấp thu trên ionit.

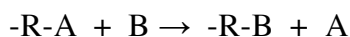
- + Trao đổi năng điều kiện: là lượng ion trái dấu được hấp thu trên ionit trong những điều kiện nhất định của quá trình trao đổi ion như pH, dung môi, có mặt chất tạo phức...

- + Trao đổi năng riêng phần: là lượng ion trái dấu được hấp thu bão hòa bởi một loại nhóm chức nhất định có trong ionit.

Trao đổi năng của cationit và anionit yếu phụ thuộc vào pH của môi trường trao đổi.

- **Cân bằng trao đổi ion**

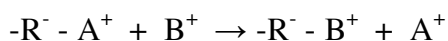
Cân bằng trao đổi ion xảy ra khi một chất trao đổi ion tiếp xúc với một dung dịch chất điện li, ion trao đổi của dung dịch và trong nhựa trao đổi có bản chất khác nhau. Giả sử nhựa trao đổi chứa ion trao đổi là A, ion trao đổi trong dung dịch là B. Quá trình trao đổi diễn ra:



Với  $-R$  là mạng polyme chứa nhóm chức. Trong trạng thái cân bằng các ion trao đổi A, B có mặt cả trong dung dịch lẫn trong chất trao đổi ion. Trao đổi ion là quá trình thuận nghịch và vì vậy rất khó phân biệt A trao đổi với B hay ngược lại. Tuy nhiên sự phân bố nồng độ của A và B trong hai pha ở trạng thái cân bằng là như nhau miễn là tổng nồng độ của chúng trong hệ không thay đổi.

• **Độ chọn lọc trao đổi ion và các yếu tố ảnh hưởng**

Để định lượng tính chọn lọc trao đổi ion của một hệ người ta có thể sử dụng hệ số chọn lọc. Hệ số này được định nghĩa trên cơ sở nguyên lý tác dụng khối lượng. Đối với phản ứng trao đổi cation:



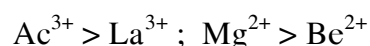
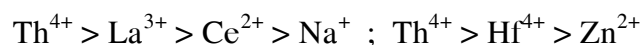
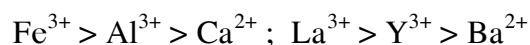
Hệ số chọn lọc được định nghĩa:

$$K_{B/A} = \frac{[-R^- - B^+][A^+]}{[-R^- - A^+][B^+]}$$

Dễ dàng nhận thấy rằng nếu các ion trao đổi có cùng hóa trị thì hệ số chọn lọc là tương đương. Hệ số chọn lọc phụ thuộc vào một loạt các yếu tố: hóa trị của ion trao đổi, nồng độ ion trong dung dịch, ảnh hưởng của lớp vỏ hydrat.. Bản chất nhóm chức trong mạng cũng ảnh hưởng đến tính chọn lọc trao đổi: các ion trao đổi ưa các nhóm chức mà chúng có khả năng tạo phức.

Trong thực tiễn đôi khi người ta sắp xếp thứ tự độ chọn lọc một cách định tính đối với từng loại chất trao đổi ion:

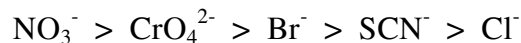
+ Đối với nhựa cationit gốc axit sulfonic:



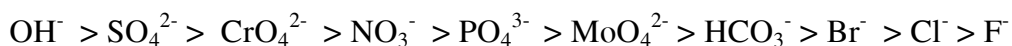
+ Đối với cationit yếu axit cacboxylic:



+ Đối với nhựa anionit mạnh gốc amin bậc 4:



+ Đối với nhựa anionit yếu gốc polyamin:



**Bảng 1. 4: Độ chọn lọc trao đổi ion**

| Cationit mạnh                 |                            | Anionit mạnh                     |                            |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Cation i                      | Chọn lọc i/Na <sup>+</sup> | Anion i                          | Chọn lọc i/Cl <sup>-</sup> |
| Ra <sup>2+</sup>              | 13.0                       | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 100.0                      |
| Ba <sup>2+</sup>              | 5,8                        | SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 17.0                       |
| Pb <sup>2+</sup>              | 5.0                        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    | 9.1                        |
| Sr <sup>2+</sup>              | 4.8                        | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 4.1                        |
| Cu <sup>2+</sup>              | 2.6                        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 3.2                        |
| Ca <sup>2+</sup>              | 1.9                        | Br <sup>-</sup>                  | 2.3                        |
| Zn <sup>2+</sup>              | 1.8                        | HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 1.5                        |
| Fe <sup>2+</sup>              | 1.7                        | SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | 1.3                        |
| Mg <sup>2+</sup>              | 1.67                       | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 1.2                        |
| K <sup>+</sup>                | 1.67                       | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>     | 1.1                        |
| Mn <sup>2+</sup>              | 1.6                        | Cl <sup>-</sup>                  | 1.0                        |
| NH <sub>4</sub> <sup>2+</sup> | 1.3                        | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | 0.27                       |
| Na <sup>+</sup>               | 1.0                        | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | 0.14                       |
| H <sup>+</sup>                | 0.67                       | F <sup>-</sup>                   | 0.07                       |

Bảng 1.9 cho biết độ chọn lọc tương đối của nhựa trao đổi ion đối với ion Na<sup>+</sup> (nhựa cationit mạnh) và với Cl<sup>-</sup> (đối với anionit mạnh).

## **1.8. ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ**

### **1.8.1. Quá trình chuyển khối**

Chuyển khối là sự dịch chuyển của một thành phần vật chất trong hỗn hợp từ một vị trí này đến một vị trí khác. Có hai loại cơ chế chuyển khối chính là khuếch tán phân tử và khuếch tán dòng xoáy.

Chuyển khối thường là sự dịch chuyển nghịch chiều của các cấu tử khác nhau. Nếu tồn tại một dòng chuyển động theo cơ chế cưỡng bức (dòng chảy do chênh lệch áp suất, chẳng hạn dòng đối lưu) thì dòng chuyển khối chung (tổng) của một cấu tử nào đó hoặc tăng (cùng hướng với dòng cưỡng bức) hay giảm (ngược hướng với dòng cưỡng bức).

### **1.8.2. Khuếch tán phân tử**

Khuếch tán phân tử là cơ chế chuyển khối có vai trò quan trọng trong động học hấp phụ và trao đổi ion vì vậy nó là thông số không thể thiếu khi thiết kế các hệ xử lý nước bằng kỹ thuật hấp phụ và trao đổi ion. Dưới đây chúng ta xem xét một số quy luật về khuếch tán trong môi trường nước.

#### **1.8.2.1 Định luật khuếch tán**

Khuếch tán là hiện tượng sang bằng nồng độ của một chất trong một pha, các phân tử chuyển động từ nơi có nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp, cho nên có thể nói động lực của quá trình khuếch tán phân tử là sự chênh lệch nồng độ theo vị trí không gian. Cơ chế của khuếch tán phân tử là do chuyển động nhiệt, các phân tử chất khuếch tán chuyển động về mọi hướng với xác suất bằng nhau đối với từng phân tử. Để mô tả người ta có thể dùng phương pháp toán xác suất hay xây dựng mô hình toán tử logic hay thực nghiệm.

Định luật Fick là định luật được sử dụng rộng rãi nhất được thiết lập năm 1885. Fick đưa ra hai định luật khuếch tán: định luật thứ nhất mô tả khuếch tán ở trạng thái ổn định, định luật thứ hai mô tả trường hợp khuếch tán không ổn định.

Quan sát một quá trình khuếch tán qua một tiết diện là A, sự chênh lệch nồng độ của chất khuếch tán là  $dc$  trên một khoảng cách là  $dx$ . Trong một thời gian  $dt$ , lượng chất khuếch tán qua A là  $dn$ , nhận thấy: lượng chất khuếch tán trong một thời gian  $dn/dt$  tỉ lệ thuận với diện tích và sự chênh lệch nồng độ có thể viết:

$$\frac{dn}{dt} = -D.A.\frac{dc}{dx} \quad (1.8.1)$$

Trong đó:

- D gọi là hệ số khuếch tán [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ].

Phương trình (1.8.1) chỉ phù hợp với các giả thiết sau:

- + Quá trình khuếch tán là ổn định, tức là trên đoạn đường khuếch tán, giá trị nồng độ  $c$  tại mỗi điểm  $x_i$  nào đó luôn là hằng số trong suốt thời gian khuếch tán.

- + Có giá trị trong một pha, với một hệ có nhiều pha khác nhau thì ứng với mỗi pha có một biểu thức riêng, không áp dụng cho vùng giáp ranh giữa các pha.

- + Môi trường có tính đẳng hướng.

- + Hệ số khuếch tán D không phụ thuộc vào nồng độ.

Giá trị  $dn/dt$  còn gọi là dòng khuếch tán, vế phải mang dấu (-) vì quá trình xảy ra theo chiều giảm nồng độ.

Hệ số khuếch tán có đơn vị là chiều dài bình phương trên thời gian, ví dụ  $\text{cm}^2/\text{s}$ , mang ý nghĩa là số mol chất khuếch tán đi qua tiết diện là một  $1 \text{ cm}^2$  trong thời gian một giây với sự chênh lệch nồng độ là  $1 \text{ mol}/\text{cm}^3$ .

Trường hợp quá trình khuếch tán không ổn định, nồng độ chất khuếch tán chẳng những thay đổi theo vị trí mà còn theo cả theo thời gian thì phương trình khuếch tán có dạng:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (1.8.2)$$

Phương trình (1.8.2) là định luật Fick 2. Phương trình vi phân riêng bậc hai mô tả sự thay đổi nồng độ theo thời gian và vị trí một cách đồng thời ảnh hưởng lên quá trình khuếch tán, tức là  $c = f(t, x)$ , có thể tính nồng độ của một chất ở các vị trí khác nhau tại một thời điểm hoặc ở một vị trí tại các thời điểm khác nhau do quá trình khuếch tán.

### 1.8.2.2 Khuếch tán trong nước

Khuếch tán trong chất lỏng chịu tương tác rất lớn của chất khuếch tán với dung môi và sự khác biệt về kích thước phân tử giữa dung môi và chất khuếch tán: kích thước của chúng rất gần nhau (nước, các ion kim loại, khí tan, chất hữu cơ phân tử lượng thấp); kích thước khác biệt lớn như polyme, protein. Vì lý do đó phương pháp tính hệ số khuếch tán chỉ có thể áp dụng cho một vùng nào đó không mang tính phổ quát, nói cách khác là tính phổ quát rất hạn chế.

Với các polyme có dạng hình cầu, trung hòa điện tích, hệ số khuếch tán có thể tính theo công thức Stokes -Einstein:

$$D = \frac{R.T}{6\pi.r.\eta.N} \quad (1.8.3)$$

+ R: hằng số khí

+ r: bán kính của chất khuếch tán

+  $\eta$ : độ nhớt của dung dịch

+ N: số Avogadro

Với hạt hình cầu và  $V$  là thể tích mol của chất khuếch tán thì biểu thức trên trở thành:

$$D = \frac{10^{-7} \cdot T}{\eta \cdot V^{0,33}} \quad (1.8.4)$$

D khi đó tỉ lệ nghịch với  $V^{0,33}$  gần như tương ứng với phân tử lượng.

Hai biểu thức trên không áp dụng được cho chất khuếch tán có phân tử lượng nhỏ hơn 1000.

Đối với chất tan phân tử lượng thấp phương trình Eyring có thể sử dụng và nó có dạng:

$$D = \frac{RT}{(\lambda_b \cdot \lambda_c / \lambda_a) \eta \cdot N} \quad (1.8.5)$$

Trong đó:  $\lambda_a, \lambda_b, \lambda_c$  là các kích thước đặc trưng của phân tử.

So sánh phương trình Eyring với phương trình Stokes – Einstein có thể thấy  $\lambda_b \cdot \lambda_c / \lambda_a$  thay thế cho  $6 \cdot \pi \cdot r$  và có giá trị nhỏ hơn khoảng hơn khoảng 10 lần. Phương trình Eyring không cải thiện được độ chính xác về giá trị của hệ số khuếch tán so với thực nghiệm, tuy vậy nó làm sáng tỏ hơn được về bản chất quá trình khuếch tán trong pha lỏng.

Phương trình kinh nghiệm Wilke – Chang được đánh giá là phương trình có độ chính xác cao, lệch khoảng 10% so với giá trị thực nghiệm:

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\psi_2 \cdot M_2)^{0,5} \cdot T}{\eta \cdot V_1^{0,6}} \quad (1.8.6)$$

$V_1$ : thể tích mol của chất khuếch tán.

$M_2$ : Phân tử lượng của dung môi

$\psi_2$ : thông số liên hợp đặc trưng cho dung môi: với các dung môi không phân cực như benzen, heptan, etc có giá trị là 1, cho nước là 2,6, cho metanol và etanol là 1,9 và 1,5.

Phương trình trên có thể sử dụng để tính hệ số khuếch tán cho các phân tử nhỏ và trung bình. So với cách tính trước đó, hệ số khuếch tán rất nhạy cảm với độ lớn của phân tử chất khuếch tán, thay đổi theo  $V^{0,66}$  thay vì  $V^{0,33}$  trong phương trình Stokes – Einstein.

Phương trình Wilke – Chang cũng chỉ khá rõ ảnh hưởng của dung môi, yếu tố quan trọng nhất là độ nhớt. D tỉ lệ nghịch với độ nhớt nhưng được bù lại bởi đại lượng căn bậc hai của phân tử lượng vì độ nhớt tăng cùng với độ phân cực, với khả năng liên hợp và phân tử lượng của dung môi.

### 1.8.3. Chuyển khối trong hệ hấp phụ

#### 1.8.3.1. Chuyển khối qua màng

Trong nước hay bất kỳ một chất lỏng nào, xung quanh một hạt chất rắn tồn tại một lớp vỏ mỏng (độ dày khoảng  $10^{-3} - 10^{-2}$  cm) nước, màng này gần khá bền ít bị biến động dưới tác động cơ học như khuấy. Khi khuấy, do lực cưỡng bức nồng độ chất tan phân bố ở trong dung dịch khá đều nhưng chỉ tới phía ngoài của lớp màng. Lớp màng này được xem là một pha riêng biệt, khác hẳn pha dung dịch và pha rắn.

Trong một hệ tĩnh, thể tích một dung dịch V có nồng độ chất bị hấp phụ là  $c_0$ , chứa một lượng chất hấp phụ m, hình cầu có đường kính d (bán kính r) được khuấy đều để không tồn tại chênh lệch nồng độ. Quá trình hấp phụ xảy ra với giả thiết quá trình chuyển khối màng là chậm nhất. Sự suy giảm nồng độ của chất bị hấp phụ ở dung dịch bằng sự tăng nồng độ trong chất hấp phụ (a):

$$-V \cdot \frac{dc}{dt} = m \cdot \frac{d\bar{a}}{dt} \quad (1.8.7)$$



$\bar{a}$ : nồng độ trung bình của chất bị hấp phụ trong pha rắn vì khi chưa đạt trạng thái cân bằng nồng độ của chúng không đều. Đơn vị tính nồng độ trong dung dịch và trong chất rắn khác nhau:  $[c] = \text{mol/l}$ .  $[a] = \text{mol/g}$ .

Với điều kiện là nồng độ ban đầu trong dung dịch là  $c_0$ , ( $t = 0, c = c_0$ ) và khi chưa xảy ra hấp phụ, chất rắn còn sạch  $t = 0, \bar{a} = 0$ , lấy tích phân phương trình (3.6.10) ta được:

$$V.c_0 = V.c_i + m. \bar{a}_i \quad (1.8.8)$$

$c_i, \bar{a}_i$ : nồng độ tương ứng tại thời điểm  $t = t_i$ .

Người ta định nghĩa thông số phân bố chất tan:

$$C_B = \frac{m.a_0}{V.c_0} \quad (1.8.9)$$

$a_0$ : là nồng độ ở trạng thái cân bằng với  $c_0$ .

Giả thiết quá trình khuếch tán màng là chậm nhất, áp dụng định luật Fick 1, trong đó  $dx$  được thay bằng độ dày lớp màng, tiết diện chuyển khối chính là diện tích mặt cầu của tất cả các hạt chất hấp phụ trên một đơn vị khối lượng gọi là diện tích mặt ngoài. Diện tích mặt ngoài  $A_s$  của chất hấp phụ xác định được từ kích thước hạt và khối lượng riêng biểu kiến:

$$A_s = \frac{3}{r.\rho_b} = \frac{6}{d.\rho_b} \quad (1.8.10)$$

Định luật Fick 1 có dạng:

$$-A_s.\frac{dn}{dt} = J = D.\frac{dc}{d\delta} \quad (1.8.11)$$

Với  $-A_s.\frac{dn}{dt} = J$  gọi là dòng khuếch tán, là lượng mol vận chuyển được trong thời gian  $dt$  qua tiết diện  $A_s$ ,  $D$  là hệ số khuếch tán của chất bị hấp phụ trong nước.

Giả thiết mức độ giảm nồng độ chất tan dọc theo chiều dày lớp màng là tuyến tính thì đại lượng  $\frac{dc}{d\delta}$  có thể viết thành  $\frac{(c-c^*)}{\delta}$  với  $c, c^*$  là nồng độ ở hai đầu mút của  $\delta$ , tức là trong dung dịch và trên bề mặt chất rắn. Biểu thức (3.6.11) được viết thành

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot (c - c^*) = \beta(c - c^*) \quad (1.8.12)$$

Trong đó  $\beta$  gọi là hệ số chuyển khối ngoài, tỉ lệ thuận với hệ số khuếch tán và tỉ lệ nghịch với chiều dày của lớp màng.

Trong hệ hấp phụ tĩnh, tốc độ hấp phụ  $-\frac{dc}{dt}$  hay là  $\frac{da}{dt}$  tính theo quá trình chuyển khối ngoài được xác định như sau:

Từ các biểu thức: (1.8.10), (1.8.11), (1.8.12) ta có

$$V \cdot \frac{dc}{dt} = \frac{dn}{dt} = A_s \cdot \beta \cdot (c - c^*) \quad (1.8.13)$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{A_s \cdot \beta \cdot (c - c^*)}{V} \quad (1.8.14)$$

$$\frac{da}{dt} = \frac{A_s \cdot \beta \cdot (c - c^*)}{m} \quad (1.8.15)$$

Tốc độ hấp phụ phụ thuộc vào các thông số  $\beta$  ( $D, \delta$ ), diện tích mặt ngoài của chất hấp phụ  $A_s$ , thể tích dung dịch  $V$ , khối lượng chất hấp phụ  $m$ , sự chênh lệch nồng độ  $c - c^*$ . Cùng hệ hấp phụ nếu sử dụng chất hấp phụ dạng hạt nhỏ sẽ đạt tốc độ hấp phụ nhanh hơn vì  $A_s$  nghịch biến với  $r$ .

### 1.8.3.2. Chuyển khối trong hạt chất hấp phụ

Giai đoạn tiếp theo chuyển khối màng là quá trình khuếch tán vào sâu trong hạt đến các vùng hấp phụ là bề mặt trong của chất hấp phụ. Khuếch tán trong hạt có thể xảy ra trong môi trường nước đang lấp đầy các mao quản hoặc dọc theo thành mao quản của những phân tử đã ở trạng thái hấp phụ. Khuếch tán

theo hai cơ chế trên gọi là khuếch tán thể tích (hoặc khuếch tán mao quản) và khuếch tán bề mặt.

**\* Mô hình khuếch tán bề mặt**

Mặc dù chất hấp phụ nói chung là xốp và không đồng nhất về cấu trúc, mô hình khuếch tán bề mặt cho rằng nó là hình cầu và cấu trúc đồng nhất. Điều đó đúng trong trường hợp mà tính không đồng nhất chỉ thể hiện ở mức vĩ mô, nhỏ so với độ lớn hình học của hạt chất hấp phụ. Nói cách khác, độ đồng nhất ở đây được hiểu là: nồng độ trong chất rắn, khối lượng riêng và diện tích bề mặt chỉ phụ thuộc và vị trí hướng tâm trong hạt.

Áp dụng định luật khuếch tán Fick 1 ta có:

$$J_s = \rho_b \cdot D_s \cdot \frac{\partial a}{\partial r} \tag{1.8.16}$$

Với  $J_s$  là dòng khuếch tán trong trạng thái hấp phụ khuếch tán bề mặt,  $D_s$  là hệ số khuếch tán bề mặt,  $a$  là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha rắn gồm hai phần: trong mao quản và trên bề mặt, là động lực của quá trình khuếch tán,  $\rho_b$  là khối lượng riêng biểu kiến của chất hấp phụ.

$r$  là tọa độ cầu,  $r = 0$  là điểm trung tâm của hạt cầu,  $r = R$  là tại mặt cầu ( $0 < r < R$ ),  $\frac{\partial a}{\partial r}$  chỉ sự biến đổi nồng độ theo vị trí kể từ tâm hạt cầu ra ngoài.

Để thiết lập phương trình mô tả khuếch tán bề mặt, cần xây dựng quá trình thăng bằng chất trong hạt. Quá trình khuếch tán hướng từ ngoài vào trung tâm hạt. Chọn một lớp thể tích của hạt bị chặn bởi vị trí  $r$  và  $r + dr$  nào đó ta thấy lượng chất vận chuyển trong một đơn vị thời gian  $n$  tại  $r + dr$  lớn hơn tại  $r$  do một phần được giữ lại (hấp phụ) trong lớp thể tích có độ dày là  $dr$ ,  $n_h$ . lượng chất vận chuyển qua  $r$  hay  $r + dr$  được qui cho là do khuếch tán bề mặt và được tính:

$$n_{r+dr} = -4\pi(r + dr)^2 \cdot \rho_b \cdot D_s \cdot \left( \frac{\partial a}{\partial r} \right)_{r+dr} \tag{1.8.17}$$

$$n_r = -4\pi.r^2.\rho_b.D_s\left(\frac{\partial a}{\partial r}\right)_r \quad (1.8.18)$$

$$n_h = -4\pi.r^2.dr.\rho_b.\frac{\partial a}{\partial t} \quad (1.8.19)$$

$\frac{\partial a}{\partial t}$  là tốc độ hấp phụ của hệ.

Theo định luật bảo toàn vật chất ta có:

$$r_h = n_{r+dr} - n_r \quad (1.8.20)$$

thay các biểu thức (3.6.17), (3.6.18), (3.6.19) vào biểu thức (3.6.20) và lấy tích phân giới hạn từ  $dr \rightarrow 0$  ta được:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_s\left(\frac{\partial^2 a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}.\frac{\partial a}{\partial r}\right) \quad (1.8.21)$$

Đây là phương trình cơ bản mô tả tốc độ hấp phụ của một hệ,  $\frac{\partial a}{\partial t}$  phụ thuộc vào quá trình khuếch tán bề mặt trong tọa độ cầu.

**\* Mô hình khuếch tán thể tích**

Khuếch tán của các chất bị hấp phụ trong các mao quản chứa đầy nước (dung môi) gọi là khuếch tán thể tích hay khuếch tán mao quản. Từ định luật Fick 1 có thể viết phương trình khuếch tán cho trường hợp này:

$$J_p = D_p.\frac{\partial c_p}{\partial r} \quad (1.8.22)$$

Trong đó,  $D_p$  là hệ số khuếch tán mao quản,  $c_p$  là nồng độ chất bị hấp phụ trong mao quản. Khuếch tán trong mao quản do sự chênh lệch nồng độ  $c_p$  trong lòng hạt. Hệ số khuếch tán của chất bị hấp phụ về cơ bản là hệ số khuếch tán của nó ở trong nước bị tác động thêm bởi các yếu tố độ xốp và hệ số lệch của chất hấp phụ.

Phương trình mô tả quá trình khuếch tán mao quản và hấp phụ được diễn tả cũng giống như trong trường hợp khuếch tán bề mặt. Trong trường hợp khuếch

tán bề mặt, sự biến đổi nồng độ theo thời gian là do tốc độ hấp phụ  $\frac{\partial a}{\partial t}$  còn trong khuếch tán mao quản thì sự thay đổi nồng độ theo thời gian là do hai yếu tố: tốc độ hấp phụ  $\frac{\partial a}{\partial t}$  và thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ trong mao quản (ở trạng thái chưa bị hấp phụ). Vì vậy ta có:

$$\rho_b \cdot \frac{\partial a}{\partial t} + \beta \cdot \frac{\partial c_p}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) \quad (1.8.23)$$

Trong đó:  $\rho_b$ : khối lượng riêng biểu kiến của chất hấp phụ;  $\beta$ : độ xốp của chất hấp phụ;  $D_p$  và  $c_p$  là hệ số khuếch tán và nồng độ trong mao quản.

### 1.9. GIẢI HẤP PHỤ[11]

Giải hấp phụ là quá trình ngược với quá trình hấp phụ, tách chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn ra ngoài dung dịch. Giải hấp phụ dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi với hấp phụ.

Đối với hấp phụ vật lý, để làm giảm khả năng hấp phụ có thể tác động thông qua các yếu tố sau:

- + Giảm nồng độ chất bị hấp ở dung dịch để thay đổi thế cân bằng hấp phụ.
- + Tăng nhiệt độ cũng có tác dụng làm lệch hệ số cân bằng vì hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt, về thực chất là làm yếu tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.
- + Thay đổi bản chất tương tác của hệ thông qua thay đổi pH của môi trường.
- + Sử dụng tác nhân hấp phụ mạnh hơn để đẩy các chất đã bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn.
- + Sử dụng tác nhân là vi sinh vật.

Giải hấp phụ là phương pháp tái sinh chất hấp để có thể tiếp tục sử dụng lại nên nó mang tính đặc trưng về hiệu quả kinh tế. Nếu chất hấp phụ rẻ mà tái

sinh tồn kém thì chỉ nên sử dụng chất hấp phụ một lần rồi bỏ, vì vậy khi tiến hành tái sinh cần tính toán kỹ về phương diện kinh tế.

Dựa trên nguyên tắc giải hấp phụ nêu trên, người ta sử dụng một số các phương pháp giải hấp sau: giải hấp bằng nhiệt, giải hấp bằng phương pháp hóa lý và phương pháp dùng vi sinh vật.

### **1.10. SỰ TỒN TẠI CỦA THỦY NGÂN, CHÌ VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHÚNG ĐẾN SỨC KHỎE CON NGƯỜI [13]**

Chì và thủy ngân là 2 kim loại nặng nằm trong danh sách các chất độc cực mạnh và rất nguy hiểm đối với môi trường và sức khỏe con người. Chì được dùng trong sản xuất sơn, pin, đạn, vỏ dây cáp...; thủy ngân được dùng trong sản xuất sơn, nhiệt kế, đèn thủy ngân, trong các linh kiện điện tử...

#### ***1.10.1. Thủy ngân và sức khỏe con người***

##### **1.10.1.1. Chất thủy ngân xuất phát từ đâu?**

Thủy ngân (dạng vô cơ, dạng oxyt, dạng ion) được sử dụng khá nhiều trong công nghiệp và đời sống, chẳng hạn các loại pin thủy ngân, nhiệt kế, bình thủy, đèn neon (dạng hơi), thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm, dạng khí thải từ lò đốt rác. Trong lĩnh vực y tế, thủy ngân được pha chế làm thuốc đỏ khử trùng (Mercurie au chrome), hợp chất trám răng Amalgame... Các sản phẩm có thủy ngân thải ra môi trường làm ô nhiễm không khí, mặt đất; nhưng quan trọng nhất là ô nhiễm nguồn nước – đặc biệt là nguồn nước biển. Trong môi trường nước biển, các loài vi khuẩn ưa mặn sẽ biến đổi nguồn thủy ngân vô cơ (ít độc) thành thủy ngân hữu cơ (methyl mercury) có độc tính cao. Các phiêu sinh vật là nguồn cảm nhiễm đầu tiên, kế đó là các loài cá nhỏ, rồi cá lớn (cá săn mồi). Con người là chuỗi mắt xích cuối cùng nhiễm thủy ngân, sau khi ăn các loài cá có nhiễm chất này.

Hầu hết thủy ngân làm ô nhiễm không khí và nước đều xuất phát từ việc khai thác quặng, sản xuất công nghiệp nặng và từ các nhà máy điện chạy bằng than...

##### **1.10.1.2. Độc tính của thủy ngân:**

Khi xâm nhập vào cơ thể, thủy ngân có thể liên kết với những phân tử như nucleic acid, protein... làm biến đổi cấu trúc và ức chế hoạt tính sinh học của tế bào. Sự nhiễm độc thủy ngân gây nên những thương tổn trung tâm thần kinh với triệu chứng run rẩy, khó khăn trong diễn đạt, giảm sút trí nhớ ... và nặng hơn nữa có thể gây tê liệt, ngênh ngãng, nói lắp, thao cuông. Nếu nhiễm độc thủy ngân qua đường ăn uống với liều lượng cao, một thời gian sau (có thể từ 10 - 20 năm) sẽ gây tử vong.

### 1.10.1.3. Sự biến đổi độc tính của thủy ngân theo dạng tồn tại:

Độc tính này sẽ tăng dần nếu có hiện tượng tích lũy sinh học. Sự tích lũy sinh học là quá trình thâm nhiễm vào cơ thể gây nhiễm độc mãn tính. Quá trình này diễn ra gồm hai giai đoạn: Sự tích lũy sinh học bắt đầu bởi cá thể, sau đó được tiếp tục tích lũy nhờ sự lan truyền giữa các cá thể, từ động vật ăn cỏ, động vật ăn cá, cho đến con người. Do đó nồng độ thủy ngân được tích lũy dần dần cho đến khi “tới ngưỡng” gây hại. Hiện tượng tích lũy sinh học này rất nguy hiểm, nhất là với methyl thủy ngân - xuất phát từ môi trường lúc đầu ít ô nhiễm (nồng độ thủy ngân thấp), nồng độ đó có thể tăng lên đến hàng nghìn lần và trở thành rất độc.

Những phụ nữ có thai, những trẻ sơ sinh còn bú mẹ và các trẻ nhỏ dễ bị nguy hiểm nhất, bởi vì một lượng lớn thủy ngân có thể gây hại cho não bộ đang phát triển. Nếu bà mẹ dùng nhiều các loại cá biển (loại chứa hàm lượng thủy ngân cao), thì sự phát triển não bộ của đứa bé có thể bị ảnh hưởng và thậm chí là thủy ngân tích lũy sẽ gây biến chứng nặng về sau, hoặc gây ra những vấn đề về sự thông minh của trẻ...

### **1.10.2. Chì và sức khỏe con người:**

Chì có thể xâm nhập vào cơ thể người qua thức ăn, nước uống hít thở, chủ yếu do thức ăn kể cả thông qua da. Chúng được tích tụ thông qua xương, ít gây độc cấp tính trừ trường hợp liều lượng rất cao. Nguy hiểm hơn là sự tích lũy lâu dài trong cơ thể của lượng nhỏ trong thời gian dài. Trẻ sơ sinh, trẻ em dưới 6 tuổi và phụ nữ có mang là đối tượng nhạy cảm nhất đối với độc tố chì. Cơ chế tác dụng độc là sự kìm hãm hoạt động của các enzym trong quá trình trao đổi chất của hồng cầu. ban đầu chúng liên kết lỏng lẻo với hồng cầu và được thải ra khỏi cơ thể với tỷ lệ thấp, phần lớn chúng được vận chuyển đến và tích tụ trong xương, tóc. Triệu chứng thể hiện nhiễm độc chì là mệt mỏi, ăn không ngon, đau đầu, nó tác động lên cả hệ thần kinh trung ương và ngoại vi.

- Trên cơ sở liều lượng chịu đựng của cơ thể là 3,5µg/kg cơ thể trong ngày đối với trẻ em. Nồng độ chì cho phép trong nước uống của các quốc gia là 10-40 µg/l.

*CHƯƠNG 2*  
THỰC NGHIỆM



**• MỤC TIÊU CỦA ĐỀ TÀI**

Đề tài được nghiên cứu theo những mục đích sau:

+ Nghiên cứu phân lập humin có khả năng hấp phụ cao các loại ion kim loại nặng như thủy ngân, chì (II)...

+ Khảo sát quá trình hấp phụ và giải hấp phụ  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  để nghiên cứu cơ chế và động học của quá trình này.

+ Khảo sát sơ lược độ bền của humin.

Trên những kết quả thu được chúng tôi có những cơ sở để định hướng cho những nghiên cứu cũng như ứng dụng được nguồn bã thải than bùn cũng như than bùn trong việc xử lý nước thải có chứa những ion kim loại một cách hiệu quả nhất.

**• PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

Trên cơ sở lý thuyết và những kết quả của những nghiên cứu trước đây, tôi thực hiện đề tài theo những bước dưới đây:

+ Tạo mẫu humin thô từ bã thải than bùn lẫn nhiều tạp chất để phục vụ cho việc nghiên cứu.

+ Chế tạo mẫu humin sạch bằng cách xử lý bằng axit HCl.

+ Khảo sát cấu trúc bề mặt, thành phần của humin.

+ Khảo sát khả năng hấp phụ của các loại humin này từ đó chọn mẫu humin thích hợp để nghiên cứu tiếp.

+ Khảo sát quá trình hấp phụ  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  của humin theo các yếu tố khác nhau (nhiệt độ thường, thời gian, nồng độ), tìm hiểu cơ chế và động học của quá trình này.

Dung lượng hấp phụ các ion kim loại trong môi trường nước của humin được xác định thông qua nồng độ ion kim loại trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

**• HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ DỤNG CỤ****Hóa chất:**

|  |            |            |
|--|------------|------------|
| NaOH   | Tinh khiết | Trung Quốc |
| HCl  | Tinh khiết | Trung Quốc |
| Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O | Tinh khiết | Trung Quốc |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | Tinh khiết | Trung Quốc |

Các hóa chất cơ bản khác.

**Thiết bị và dụng cụ:**

1. Cân phân tích AB204 - METTLER, độ chính xác đến 0.1 mg
2. Cân kỹ thuật VP 3000 – Demer Instrument, độ chính xác 0,1 g
3. pH kế PH -1299, APEL, Germany
4. Tủ sấy Memmert, Germany,  $T_{\max} = 220^{\circ}\text{C}$
5. Máy khuấy từ, máy khuấy cơ
6. Máy ly tâm Universal 16A, Germany
7. Máy lọc chân không
8. Dụng cụ rây, nghiền
9. Máy điều nhiệt Memmert, Germany, độ chính xác  $0,1^{\circ}\text{C}$
10. Lò nung, Việt Nam,  $T_{\max} = 1200^{\circ}\text{C}$
11. Các dụng cụ thủy tinh cơ bản

- **TIẾN HÀNH THỰC NGHIỆM**

**2.1. CHUẨN BỊ CÁC MẪU HUMIN****2.1.1. Chuẩn bị mẫu humin thô[7]**

Chúng tôi lấy mẫu bã thải từ nhà máy phân bón Humix – Ấp Tây, Xã Đông Hòa, Huyện Dĩ An, Tỉnh Bình Dương. Đây là phần bã rắn còn lại sau quá trình chiết tách axit humic từ than bùn nguyên liệu, nên trong đó còn lẫn nhiều tạp chất như cỏ rác, cát sỏi, NaOH dư, lượng axit humic còn lại trong đó...do đó cần loại bỏ những phần này để thu được humin sạch hơn đáp ứng được yêu cầu nghiên cứu.

Mẫu bã rắn đem về chúng tôi cho vào nước khuấy đều và để lắng và gạn lọc nhiều lần nhằm loại bỏ những tạp chất cơ học có trong đó.

Sau đó cho dung dịch NaOH 1% vào ngâm và khuấy đều trong 20 giờ nhằm tiếp tục tách phần axit humic còn dư trong đó. Rửa bằng nước cho đến khi pH của nước rửa bằng 9. Rửa bằng HCl 0.1 M. Và sau cùng Rửa bằng nước cho đến khi pH của nước rửa bằng 6 đem sấy khô ở 60<sup>0</sup>C trong 12 giờ thu được humin thô, khô và đem nghiền nhỏ qua rây có kích thước 150 μm và cho vào lọ đậy kín để sử dụng.

**2.1.2. Chuẩn bị mẫu humin sạch**

Lấy mẫu humin thô ở trên đem đi ngâm trong dung dịch HCl 2M trong 20 giờ sau đó rửa sạch bằng nước cất, và sấy khô ở 60<sup>0</sup>C trong 12 giờ ta thu được humin sạch cho vào lọ đậy kín để sử dụng.

## **2.2. KHẢO SÁT SỰ HẤP PHỤ $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ CỦA CÁC LOẠI HUMIN**

### **2.2.1. Khảo sát sự hấp phụ $\text{Hg}^{2+}$**

#### **2.2.1.1 Dựng đường chuẩn của phổ hấp thu nguyên tử $\text{Ni}^{2+}$**

Lần lượt pha các dung dịch chuẩn  $\text{Hg}^{2+}$  có nồng độ 2.0, 5.0, 10.0, 20 mg/l. Dùng máy phổ hấp thu nguyên tử để xác định độ hấp thu Abs. Từ đó xây dựng đường chuẩn  $\text{Abs} = f(C)$ .

#### **2.2.1.2 Quá trình hấp phụ**

Cho vào becher loại 250ml 100 mg humin và cho tiếp 100ml dd  $\text{Hg}^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l). Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút, đồng thời dùng đệm acetat để giữ giá trị pH = 3.0 ổn định. Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không.

Phần dung dịch thì đem đi xác định nồng độ ion  $\text{Hg}^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm.

Thí nghiệm được tiến hành 03 mẫu song song và lấy giá trị trung bình.

### **2.2.2. Khảo sát sự hấp phụ $\text{Pb}^{2+}$**

#### **2.2.2.1 Dựng đường chuẩn của phổ hấp thu nguyên tử $\text{Pb}^{2+}$**

Lần lượt pha các dung dịch chuẩn  $\text{Pb}^{2+}$  có nồng độ 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mg/l. Dùng máy phổ hấp thu nguyên tử để xác định độ hấp thu Abs. Từ đó xây dựng đường chuẩn  $\text{Abs} = f(C)$ .

#### **2.2.2.2 Quá trình hấp phụ**

Cho vào becher loại 250ml 100 mg humin và cho tiếp 100ml dd  $\text{Pb}^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l), dùng dd NaOH 0.01M và dd HCl 0.01M để giữ giá trị pH = 7.0 ổn định. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút. Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không.

Phần dung dịch thì đem đi xác định nồng độ ion  $Pb^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 283.3 nm.

Thí nghiệm được tiến hành 03 mẫu song song và lấy giá trị trung bình.

### 2.3. ẢNH HƯỞNG CỦA PH ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ

#### 2.3.1. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$

Cho vào becher loại 250ml 100mg humin và 110ml dung dịch  $Hg^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l). Lần lượt đưa về các giá trị pH khác nhau. Dùng máy khuấy cơ khuấy liên tục trong vòng 60 phút. Đồng thời dùng đệm acetat có pH=3 để giữ pH ổn định.

Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch bằng máy hút chân không rồi đem đi xác định nồng độ ion  $Hg^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm .

#### 2.3.2. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$

Cho vào becher loại 250ml 100mg humin và 110ml dung dịch  $Pb^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l) dùng NaOH và HCl điều chỉnh có các giá trị pH khác nhau ổn định. Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch bằng máy hút chân không rồi đem đi xác định nồng độ ion  $Pb^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 283.3 nm. .

### 2.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ

#### 2.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$

Từ 100 ml dung dịch  $Hg^{2+} = 112.8$  mg/l pha loãng thành các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn theo thành phần :

| Dung dịch sau    | $C_1= 112.8$ | $C_2= 76.1$ | $C_3= 53.2$ |
|------------------|--------------|-------------|-------------|
| $V_{dd Hg}$ (ml) | 100          | 100         | 100         |

|                              |     |     |     |
|------------------------------|-----|-----|-----|
| $V_{\text{nước}}(\text{ml})$ | 0   | 50  | 100 |
| $V_{\text{Sau}}(\text{ml})$  | 100 | 150 | 200 |

Lần lượt cho vào becher loại 250ml 100mg humin và  $V_{\text{Sau}}(\text{ml})$  dung dịch  $\text{Hg}^{2+}$  có nồng độ  $C_i$  (mg/l) thu được ở trên. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút. Đồng thời dùng đệm acatat để giữ giá trị pH = 3.0 ổn định.

Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch bằng máy hút chân không rồi đem đi xác định nồng độ ion  $\text{Hg}^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm (bảng 3.9, hình 3.8).

**2.4.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$**

Từ 100 ml dung dịch  $\text{Pb}^{2+} = 123.6$  mg/l pha loãng thành các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn theo thành phần:

| Dung dịch sau                 | $C_1= 123.6$ | $C_2= 62.3$ | $C_3= 49.2$ |
|-------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| $V_{\text{dd Pb}}(\text{ml})$ | 100          | 100         | 100         |
| $V_{\text{nước}}(\text{ml})$  | 0            | 50          | 100         |
| $V_{\text{Sau}}(\text{ml})$   | 100          | 150         | 200         |

Lần lượt cho vào becher loại 250ml 100mg humin và  $V_{\text{Sau}}(\text{ml})$  dung dịch  $\text{Pb}^{2+}$  dùng dd NaOH 0.01M và dd HCl 0.01M ổn định pH=7, có nồng độ  $C_i$  (mg/l) thu được ở trên. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút.

Sau 60 phút, lọc dung dịch bằng máy hút chân không rồi đem đi xác định nồng độ ion  $\text{Pb}^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 283.3nm(bảng 3.10, hình 3.9).

## **2.5. KHẢO SÁT ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ Hg, Pb CỦA HUMIN**

### **2.5.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ Hg<sup>2+</sup>**

Cho vào becher 100mg humin và cho tiếp vào 100ml dung dịch Hg<sup>2+</sup> có nồng độ C<sub>0</sub> (mg/l), dùng đệm acetat để giữ pH=3 ổn định. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng t phút (thời gian t phút này thay đổi tùy từng thí nghiệm như trong bảng ).

Sau thời gian t phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không, rồi đem đi xác định nồng độ ion Hg<sup>2+</sup> còn lại trong dung dịch (C<sub>1</sub>) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm.

Dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt theo thời gian của quá trình hấp phụ.

### **2.5.2. Ảnh hưởng của của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ Pb<sup>2+</sup>**

Cho vào becher loại 250ml 100mg humin và cho tiếp vào 110ml dung dịch Pb<sup>2+</sup> có nồng độ C<sub>0</sub> (mg/l), dùng dung dịch NaOH 0.01M và dung dịch HCl 0.01M để giữ giá trị pH = 7.0 ổn định. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng t phút (thời gian t phút này thay đổi tùy từng thí nghiệm như trong bảng ). Sau thời gian t phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không, rồi đem đi xác định nồng độ ion Pb<sup>2+</sup> còn lại trong dung dịch (C<sub>1</sub>) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 283.3 nm.

Dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt theo theo thời gian của quá trình hấp phụ.

### **2.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ của humin**

#### **2.5.3.1 Đường động học hấp phụ Hg<sup>2+</sup> theo Langmuir và Freundlich**

Từ dd g/l Hg<sup>2+</sup> có nồng độ 201.2 mg/l, pha loãng thành các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn.

Lần lượt cho vào becher loại 250ml 100mg humin và 100ml dung dịch  $Hg^{2+}$  có nồng độ  $C_i$  (mg/l) thu được trong đệm acetatt có pH=3. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút.

Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch bằng máy lọc chân không, sau đó xác định nồng độ ion  $Hg^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_i'$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm.

Dựng các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo Langmuir và freundlich.

### 2.5.3.2 Đường động học hấp phụ $Pb^{2+}$ theo Langmuir và Freundlich

Từ dung dịch  $Pb^{2+}$  có nồng độ 90.11 mg/l pha loãng thành các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn theo thành phần :

Lần lượt cho vào becher loại 250ml 100mg humin và 100ml dung dịch  $Cr^{3+}$  có nồng độ  $C_i$  (mg/l).Đồng thời dùng dd NaOH 0.01M và dd HCl 0.01M để giữ giá trị pH = 7.0 ổn định.

. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút.

Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch bằng máy lọc chân không, sau đó xác định nồng độ ion  $Pb^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_i'$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 283.3 nm..

Dựng các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo Langmuir và freundlich.

### 2.5.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ

Cho vào becher loại 250ml m (mg) humin và cho tiếp vào V (ml) dung dịch ion kim loại có nồng độ  $C_0$  (mg/l) hấp phụ trong thời gian t phút ở pH ổn định. Sau thời gian t phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không, rồi đem đi xác định nồng độ ion còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm.



## 2.6. KHẢO SÁT THỜI GIAN GIẢI HẤP PHỤ CỦA HUMIN

### 2.6.1. Humin hấp phụ ion $Hg^{2+}$

#### 2.6.1.1 Giải hấp phụ bằng axit HCl

Cho vào becher loại 1000 ml 500mg humin và cho tiếp 500 ml dd  $Hg^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l). Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút trong đệm acetat để giữ pH=3 ổn định. Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không, đem dung dịch thu được đi xác định nồng độ ion  $Hg^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm.

Phần humin sau lọc được cho vào dung dịch HCl 1M để tiến hành giải hấp phụ, thời gian giải hấp lần lượt là t phút. Nồng độ dung dịch sau giải hấp ( $C_{\text{giải hấp}}$ ).

#### 2.6.1.2 Giải hấp phụ tự nhiên

Cho vào becher loại 1000ml 500mg humin và cho tiếp 500 ml dd  $Hg^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l). Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút trong đệm acetat để giữ pH=3 ổn định. Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không, đem dung dịch thu được đi xác định nồng độ ion  $Hg^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 253.7 nm.

Phần humin sau lọc được cho vào 500ml nước cất để tiến hành giải hấp phụ tự nhiên, thời gian giải hấp lần lượt là t ngày. Nồng độ dung dịch sau giải hấp ( $C_{\text{giải hấp}}$ ) .

### 2.6.2. Humin hấp phụ ion $Pb^{2+}$

Cho vào becher loại 1000ml 500mg humin và cho tiếp 500 ml dd  $Pb^{2+}$  có nồng độ  $C_0$  (mg/l), đồng thời dùng dd NaOH 0.01M và dd HCl 0.01M để giữ giá

trị pH = 7.0 ổn định. Dùng máy khuấy từ khuấy liên tục trong vòng 60 phút. Sau 60 phút, tiến hành lọc dung dịch qua giấy lọc bằng máy hút chân không, đem dung dịch thu được đi xác định nồng độ ion  $Pb^{2+}$  còn lại trong dung dịch ( $C_1$ ) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), Perkin Elmer 3300, với bước sóng 283.3 nm.

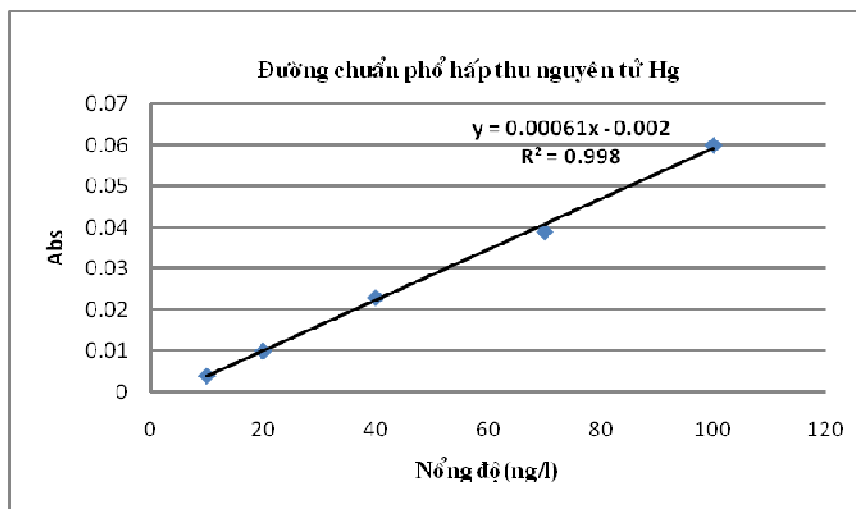
Phần humin sau lọc được cho vào dung dịch HCl 1M để tiến hành giải hấp phụ, thời gian giải hấp lần lượt là t phút. Nồng độ dung dịch sau giải hấp ( $C_{\text{giải hấp}}$ ).

*CHƯƠNG 3*  
KẾT QUẢ VÀ  
THẢO LUẬN

**3.1. KHẢO SÁT SỰ HẤP PHỤ ION  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  CỦA HUMIN****3.1.1. Dựng đường chuẩn của phổ hấp thụ nguyên tử  $Hg^{2+}$** 

| <b>Nồng độ(ng/l)</b> | <b>Abs</b> |
|----------------------|------------|
| 10                   | 0.004      |
| 20                   | 0.010      |
| 40                   | 0.023      |
| 70                   | 0.039      |
| 100                  | 0.06       |

**Bảng 3. 1: Độ hấp thụ Abs đo được theo các nồng độ  $Hg^{2+}$  khác nhau**



Hình 3. 1: Độ hấp thụ Abs đo được theo các nồng độ Hg<sup>2+</sup> khác nhau.

### 3.1.2. Khảo sát sự hấp phụ ion Hg<sup>2+</sup>

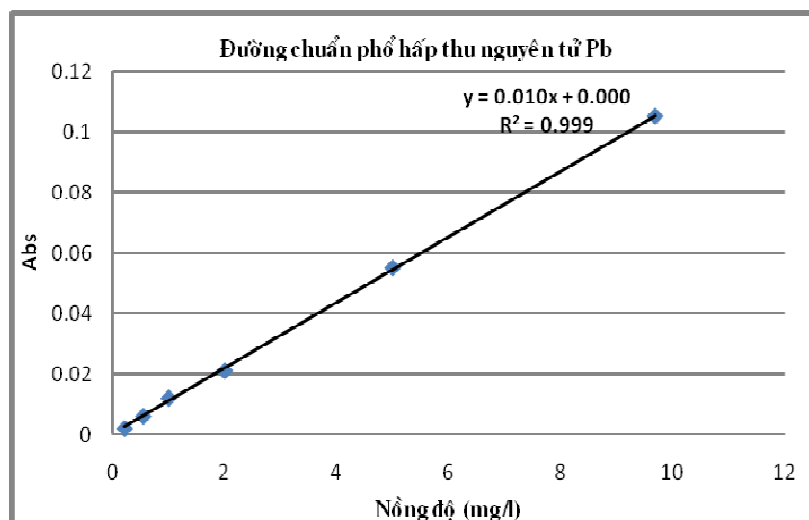
| Tên    | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | m (mg) | V (ml) | % Hấp phụ | Q (mg/g)   |
|--------|----------------|----------------|--------|--------|-----------|------------|
| Hu-HCl | 112.8          | 8.8            | 100    | 200    | 92.20     | <b>208</b> |

Bảng 3. 2: Khả năng hấp phụ Hg<sup>2+</sup> của humin tại pH=3 .

### 3.1.3. Dựng đường chuẩn của phổ hấp thụ nguyên tử Pb<sup>2+</sup>

| Nồng độ (mg/l) | Abs          |
|----------------|--------------|
| <b>0.213</b>   | <b>0.002</b> |
| <b>0.545</b>   | <b>0.006</b> |
| <b>1</b>       | <b>0.012</b> |
| <b>2</b>       | <b>0.021</b> |
| <b>5</b>       | <b>0.055</b> |
| <b>9.693</b>   | <b>0.105</b> |

Bảng 3. 3: Độ hấp thụ Abs đo được theo các nồng độ Pb<sup>2+</sup> khác nhau



Hình 3. 2: Độ hấp thụ Abs đo được theo các nồng độ  $Pb^{2+}$  khác nhau.

### 3.1.4. Khảo sát sự hấp phụ ion $Pb^{2+}$

| Tên    | $C_0$ | $C_1$ | m (mg) | V (ml) | % hấp phụ | Q (mg/g)     |
|--------|-------|-------|--------|--------|-----------|--------------|
| Hu-HCl | 48.18 | 13.39 | 100    | 200    | 72.1046   | <b>69.58</b> |

Bảng 3. 4: Khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của humin tại pH=7 .

**Nhận xét:**

Ta thấy dung lượng hấp phụ của humin sau khi được xử lý bằng axit HCl là khá tốt, ở đây những thành phần khoáng vô cơ ở Humin đã bị tan đi làm cho humin xốp hơn làm tăng khả năng hấp phụ. Humin sạch có dung lượng hấp phụ cao các ion  $Pb^{2+}$  và  $Hg^{2+}$  .

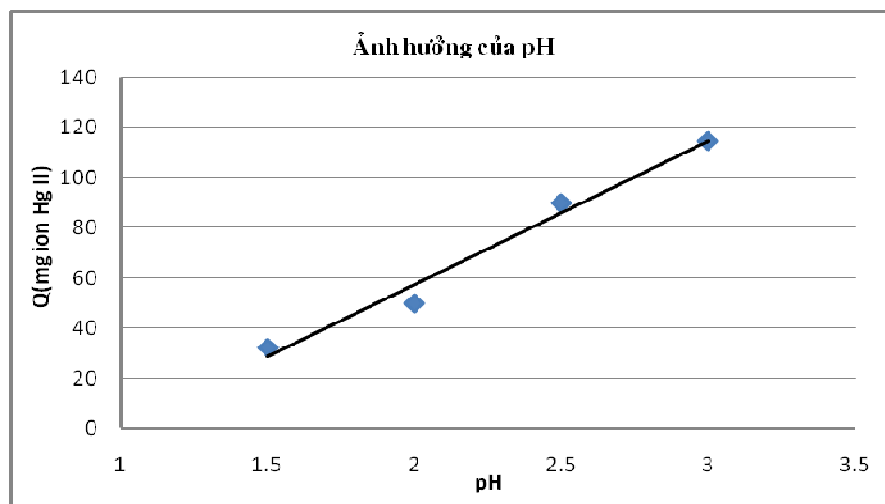
*Trong các luận văn trước đây, vì humin tinh (sau khi xử lý bằng hỗn hợp axit HCl và HF) sẽ có % hấp phụ cao hơn so với Humin sạch. Tuy nhiên HF là axit rất độc, giá thành tương đối cao nên humin tinh đem lại hiệu quả kinh tế không cao. Tôi chọn humin sạch (humin được rửa bằng dung dịch axit HCl) để khảo sát các thí nghiệm tiếp theo.*

## 3.2. ẢNH HƯỞNG CỦA pH ĐẾN DUNG LƯỢNG HẤP PHỤ CỦA HUMIN

### 3.2.1. Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$

| pH  | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | m (mg) | V (ml) | % Hấp phụ | Q (mg/g)     |
|-----|----------------|----------------|--------|--------|-----------|--------------|
| 1.5 | 113.2          | 83.75          | 100    | 110    | 26.01     | <b>32.4</b>  |
| 2.0 | 113.2          | 67.91          | 100    | 110    | 39.99     | <b>49.8</b>  |
| 2.5 | 113.2          | 31.54          | 100    | 110    | 72.14     | <b>89.8</b>  |
| 3.0 | 113.2          | 9.1            | 100    | 110    | 91.96     | <b>114.5</b> |

**Bảng 3. 5:** Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ Hg<sup>2+</sup> của humin (phụ lục 2).

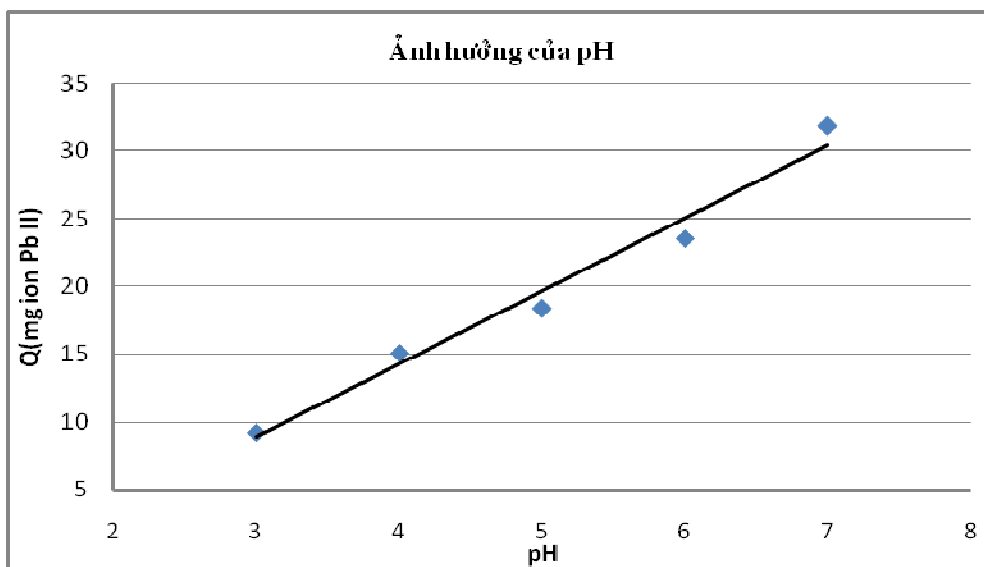


**Hình 3. 3:** Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ Hg<sup>2+</sup> của humin

### 3.2.2. Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ Pb<sup>2+</sup>

| pH | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | m (mg) | V (ml) | % Hấp phụ | Q (mg/g) |
|----|----------------|----------------|--------|--------|-----------|----------|
| 3  | 49.27          | 39.10          | 100    | 110    | 32.71     | 9.25     |
| 4  | 49.27          | 32.65          | 100    | 110    | 33.73     | 15.11    |
| 5  | 49.27          | 29.10          | 100    | 110    | 40.94     | 18.34    |
| 6  | 49.27          | 23.35          | 100    | 110    | 52.61     | 23.56    |
| 7  | 49.27          | 14.21          | 100    | 110    | 71.16     | 31.87    |

**Bảng 3. 6:** Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của humin (phụ lục 3).



**Hình 3. 4: Ảnh hưởng của pH đối với dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của humin.**

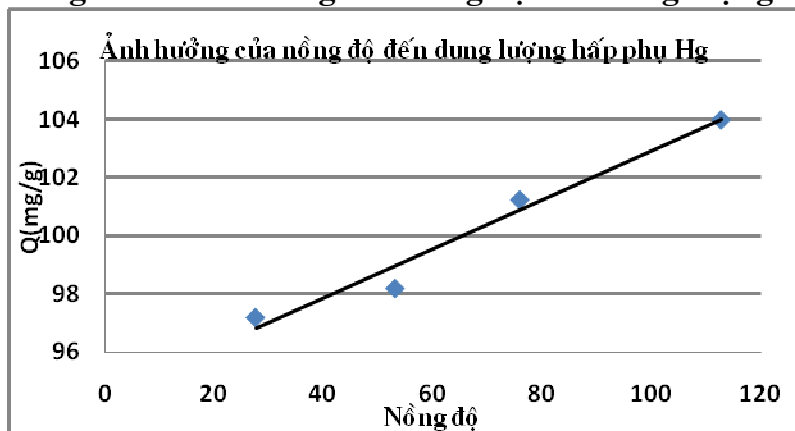
**Nhận xét:** Dung lượng hấp phụ tăng theo sự tăng của pH vì trong humin có chứa các gốc  $-COOH$  có thể bị phân li thành ion  $H^+$ . pH tăng thúc đẩy quá trình phân li ra  $H^+$  tạo điều kiện cho các ion dương xâm nhập và phản ứng.

### 3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$

| $C_0$ | $C_1$ | m humin | V (ml) | % hấp phụ | Q (mg/g) |
|-------|-------|---------|--------|-----------|----------|
| 112.8 | 8.8   | 100     | 100    | 92.19858  | 104      |
| 76.1  | 8.5   | 100     | 150    | 88.81579  | 101.25   |
| 53.2  | 4.1   | 100     | 200    | 92.29323  | 98.2     |
| 27.7  | 3.7   | 100     | 400    | 87.72563  | 97.2     |

**Bảng 3. 7: Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ  $Hg^{2+}$  (phụ lục 4).**



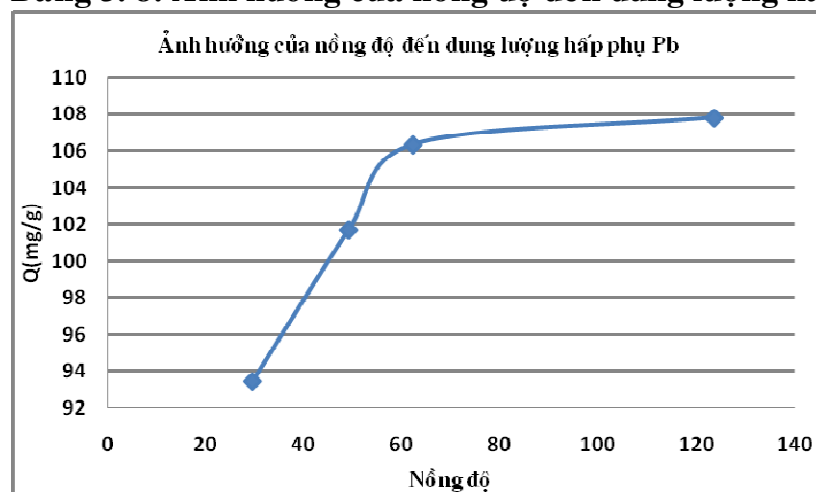


### Hình 3. 5: Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Hg^{2+}$

#### 3.3.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$

| Co    | C <sub>1</sub> | m humin | V (ml) | % hấp phụ | Q (mg/g) |
|-------|----------------|---------|--------|-----------|----------|
| 123.6 | 15.78          | 100     | 100    | 87.23301  | 107.82   |
| 62.3  | 9.12           | 100     | 200    | 85.36116  | 106.36   |
| 49.2  | 8.51           | 100     | 250    | 82.70325  | 101.72   |
| 29.6  | 6.23           | 100     | 400    | 78.9527   | 93.48    |

**Bảng 3. 8: Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  (phụ lục 5)**



### Hình 3. 6: Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ $Pb^{2+}$

**Nhận xét:** Cùng một lượng ion kim loại trong dung dịch, nếu nồng độ ban đầu của dung dịch giảm thì dung lượng hấp phụ và % hấp phụ cũng giảm theo do sự giảm sự tiếp xúc của các tiểu phân với humin.

### 3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ [12]

**Nhận xét:** Theo các nghiên cứu trước, khi nhiệt độ tăng thì khả năng hấp phụ của humin cũng tăng lên, điều này do quá trình hấp phụ này không thể là hấp phụ vật lý mà là hấp phụ hóa học, vì chỉ có hấp phụ hóa học mới ưu tiên ở nhiệt độ cao, còn hấp phụ vật lý chỉ ưu tiên ở nhiệt độ thấp.

Do vậy tất cả các thực nghiệm trong luận văn này đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng (trung bình là 33.7°C).

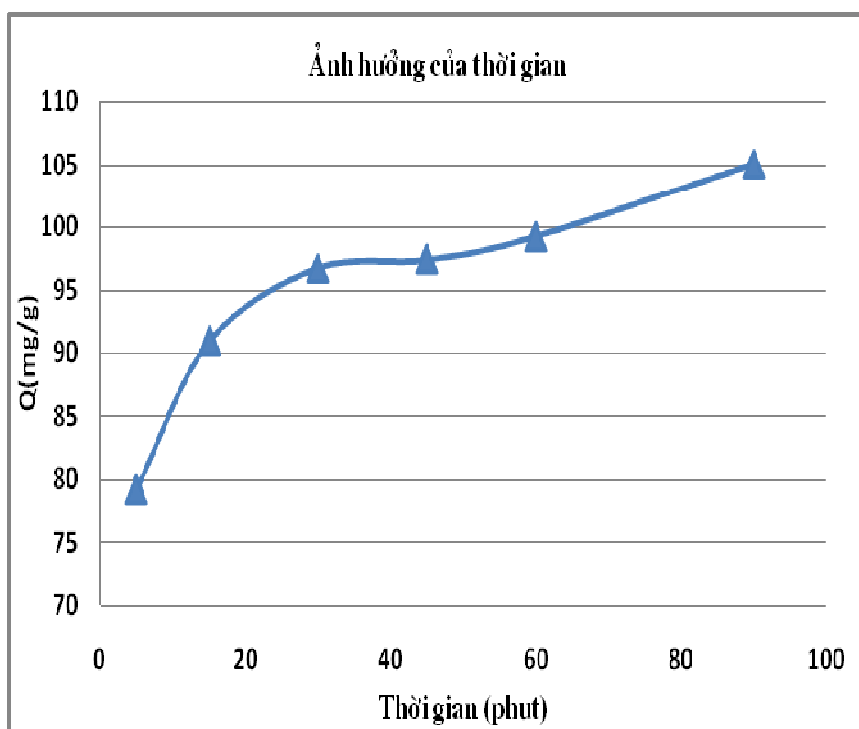
### 3.5. KHẢO SÁT ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ( $33.7^{\circ}\text{C}$ ), pH không đổi; chỉ thay đổi thời gian tiếp xúc và nồng độ tùy vào đối tượng khảo sát.

#### 3.5.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ $\text{Hg}^{2+}$ (pH=3)

| Tgian (phút) | $C_0$ | $C_1$ | m (mg) | V (ml) | % Hấp phụ | Q(mg/g)       |
|--------------|-------|-------|--------|--------|-----------|---------------|
| 5            | 113.2 | 33.96 | 100    | 100    | 70.13     | <b>79.24</b>  |
| 15           | 113.2 | 22.25 | 100    | 100    | 80.34     | <b>90.95</b>  |
| 30           | 113.2 | 16.47 | 100    | 100    | 85.45     | <b>96.73</b>  |
| 45           | 113.2 | 15.81 | 100    | 100    | 86.03     | <b>97.39</b>  |
| 60           | 113.2 | 13.98 | 100    | 100    | 87.65     | <b>99.22</b>  |
| 90           | 113.2 | 8.11  | 100    | 100    | 92.84     | <b>105.09</b> |

**Bảng 3. 9:** Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ  $\text{Hg}^{2+}$  của humin (phụ lục 6).

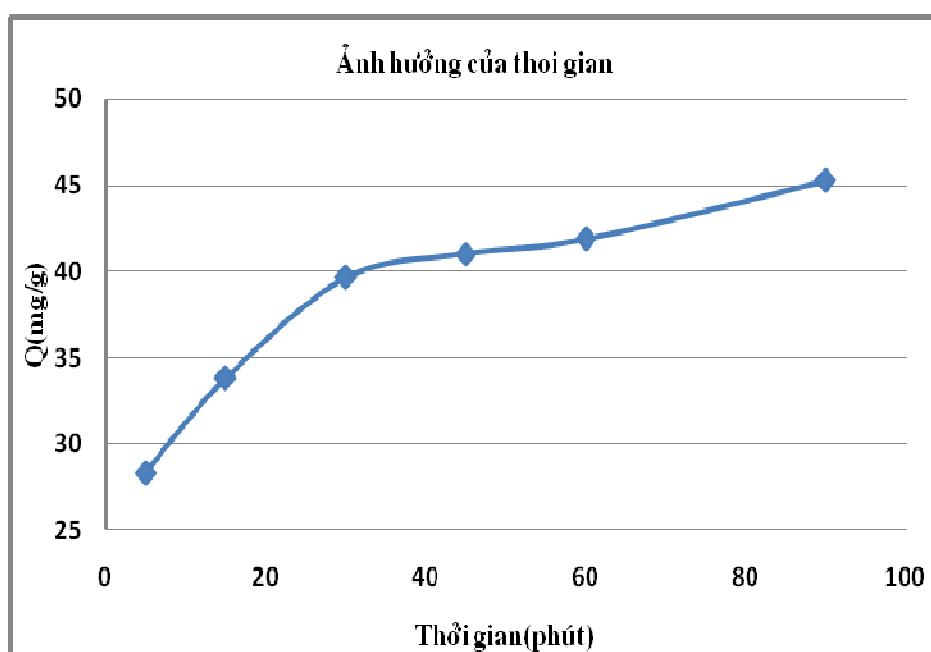


**Hình 3. 7:** Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ  $\text{Hg}^{2+}$  của humin.

#### 3.5.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ $\text{Pb}^{2+}$ (pH=7)

| Tgian(phut) | Co   | C <sub>1</sub> | m(mg) | V (ml) | % hấp phụ | Q(mg/g)       |
|-------------|------|----------------|-------|--------|-----------|---------------|
| 5           | 52.1 | 26.35          | 100   | 110    | 49.42418  | <b>28.325</b> |
| 15          | 52.1 | 21.37          | 100   | 110    | 58.98273  | <b>33.803</b> |
| 30          | 52.1 | 16.05          | 100   | 110    | 69.19386  | <b>39.655</b> |
| 45          | 52.1 | 14.79          | 100   | 110    | 71.61228  | <b>41.041</b> |
| 60          | 52.1 | 14.01          | 100   | 110    | 73.1094   | <b>41.899</b> |
| 90          | 52.1 | 10.95          | 100   | 110    | 78.98273  | <b>45.265</b> |

**Bảng 3. 10: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của humin (phụ lục 6).**



**Hình 3. 8: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của humin.**

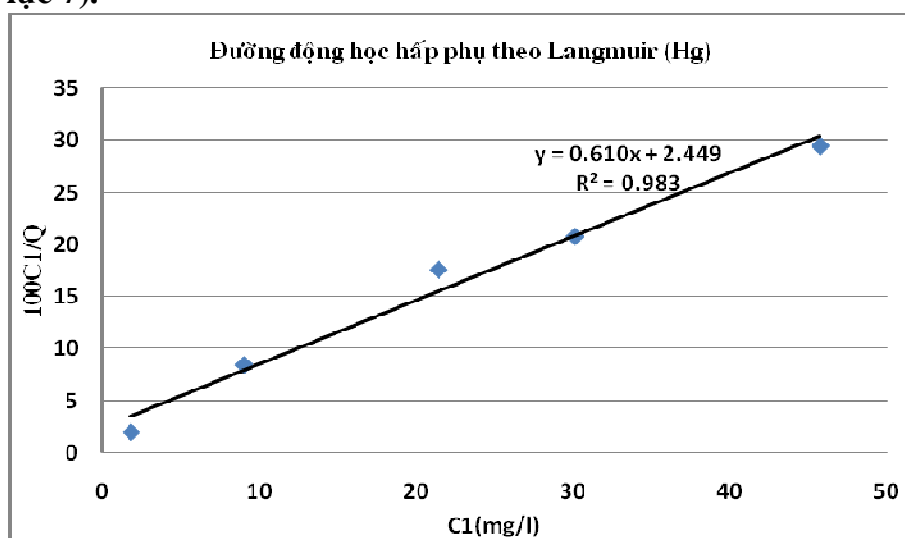
**Nhận xét:** Dung lượng hấp phụ Q tăng theo thời gian, sau 30 phút đầu thì Q tăng nhanh và phần lớn ion đã bị hấp phụ hết. Đây là thời điểm sự hấp phụ đạt đến cân bằng. Sau đó dung lượng hấp phụ tăng theo chiều hướng chậm lại và kéo dài đến 90 phút. Ta thấy có hiện tượng trễ của vật liệu hấp phụ có đường kính mao quản nhỏ và trung bình, điều này cho thấy humin mà tôi đem khảo sát là loại humin có  $S_{BET}$  nhỏ, mao quản trung bình.

### 3.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ của humin

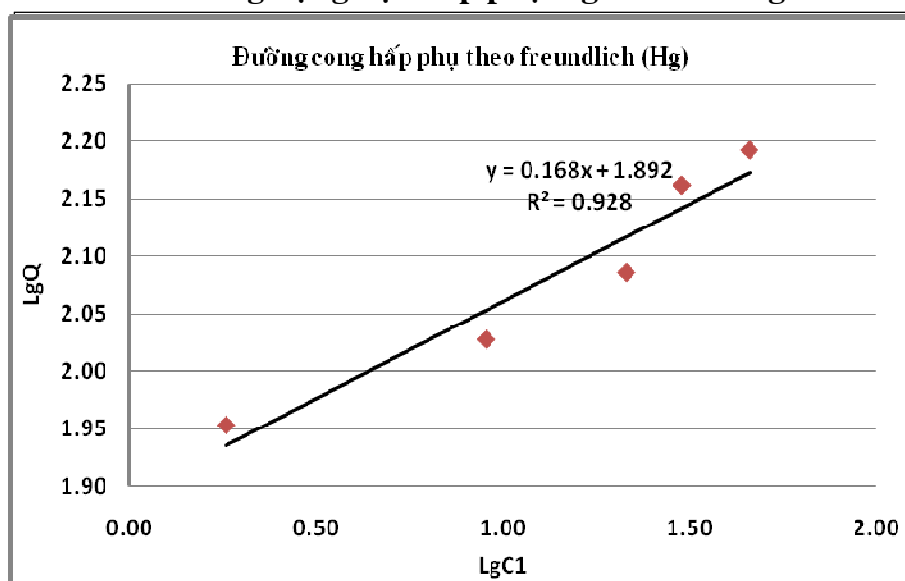
#### 3.5.3.1 Đường động học hấp phụ $Hg^{2+}$ theo Langmuir và Freundlich

| $C_0$ | $C_1$ | V (ml) | % Hấp phụ | Q(mg/g) | LgQ  | LgC1 | 100C1/Q      |
|-------|-------|--------|-----------|---------|------|------|--------------|
| 201.2 | 45.76 | 100    | 77.26     | 155.44  | 2.19 | 1.66 | <b>29.44</b> |
| 175.1 | 30.11 | 100    | 82.8      | 144.99  | 2.16 | 1.48 | <b>20.77</b> |
| 143.2 | 21.41 | 100    | 85.05     | 121.79  | 2.09 | 1.33 | <b>17.58</b> |
| 115.5 | 9.01  | 100    | 92.20     | 106.49  | 2.03 | 0.95 | <b>8.46</b>  |
| 91.6  | 1.81  | 100    | 98.02     | 89.79   | 1.95 | 0.26 | <b>2.02</b>  |

**Bảng 3. 11: Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ  $Hg^{2+}$  của humin (phụ lục 7).**



**Hình 3. 9: Đường động học hấp phụ  $Hg^{2+}$  theo Langmuir**



### Hình 3. 10: Đường động học hấp phụ $Hg^{2+}$ theo Freundlich

Từ kết quả trên ta tính được các giá trị hằng số Langmuir, Freundlich và hệ số  $R^2$

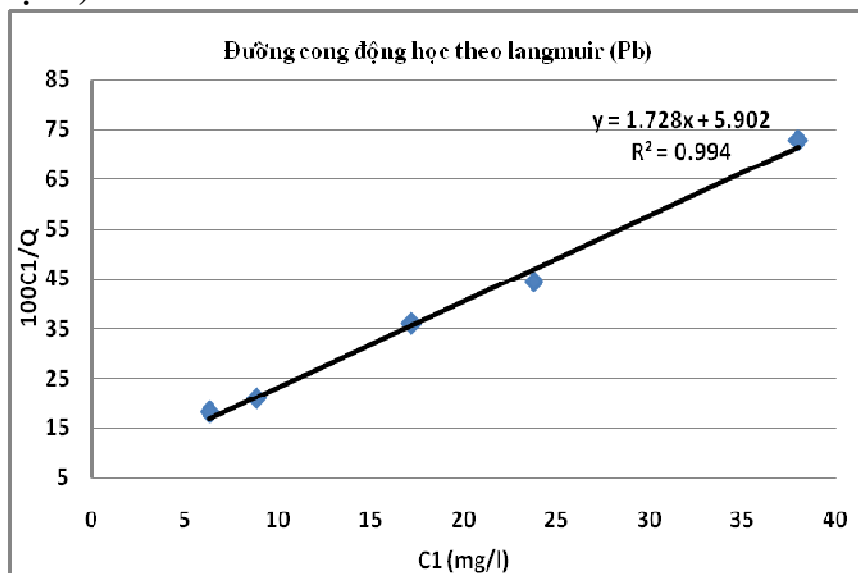
| Langmuir $Hg^{2+}$ |         | Freundlich |         |
|--------------------|---------|------------|---------|
| Hệ số              | Giá trị | Hệ số      | Giá trị |
| $K_L$              | 0.249   | $K_F$      | 77.98   |
| b                  | 163.93  | n          | 0.168   |
| $R^2$              | 0.983   | $R^2$      | 0.928   |

**Bảng 3. 12: Các giá trị hằng số Langmuir, Freundlich và hệ số  $R^2$ .**

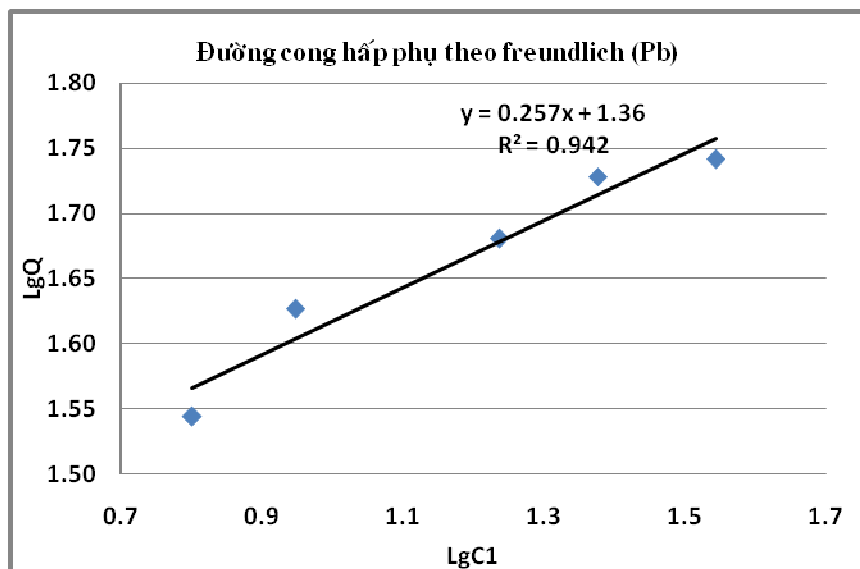
#### 3.5.3.2 Đường động học hấp phụ $Pb^{2+}$ theo Langmuir và Freundlich

| $C_0$ | $C_1$ | V (ml) | % Hấp phụ | Q(mg/g) | LgQ  | Lg $C_1$ | 100 $C_1/Q$  |
|-------|-------|--------|-----------|---------|------|----------|--------------|
| 90.11 | 35.01 | 100    | 61.15     | 55.10   | 1.74 | 1.54     | <b>63.54</b> |
| 77.26 | 23.78 | 100    | 69.22     | 53.48   | 1.73 | 1.38     | <b>44.47</b> |
| 65.14 | 17.23 | 100    | 73.55     | 47.91   | 1.68 | 1.24     | <b>53.33</b> |
| 51.21 | 8.86  | 100    | 82.70     | 42.35   | 1.63 | 0.95     | <b>28.93</b> |
| 41.32 | 6.33  | 100    | 84.68     | 34.99   | 1.54 | 0.80     | <b>23.97</b> |

**Bảng 3. 13: Ảnh hưởng của nồng độ đến dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của humin (phụ lục 7).**



**Hình 3. 11: Đường động học hấp phụ  $Pb^{2+}$  theo Langmuir.**



**Hình 3. 12: Đường động học hấp phụ  $Pb^{2+}$  theo Freundlich.**

Từ kết quả trên ta tính được các giá trị hằng số Langmuir, Freundlich và hệ số  $R^2$ :

| Langmuir $Pb^{2+}$ |         | Freundlich |         |
|--------------------|---------|------------|---------|
| Hệ số              | Giá trị | Hệ số      | Giá trị |
| $K_L$              | 0.293   | $K_F$      | 22.91   |
| b                  | 57.87   | n          | 0.257   |
| $R^2$              | 0.994   | $R^2$      | 0.942   |

**Bảng 3. 14: Các giá trị hằng số Langmuir, Freundlich và hệ số  $R^2$ .**

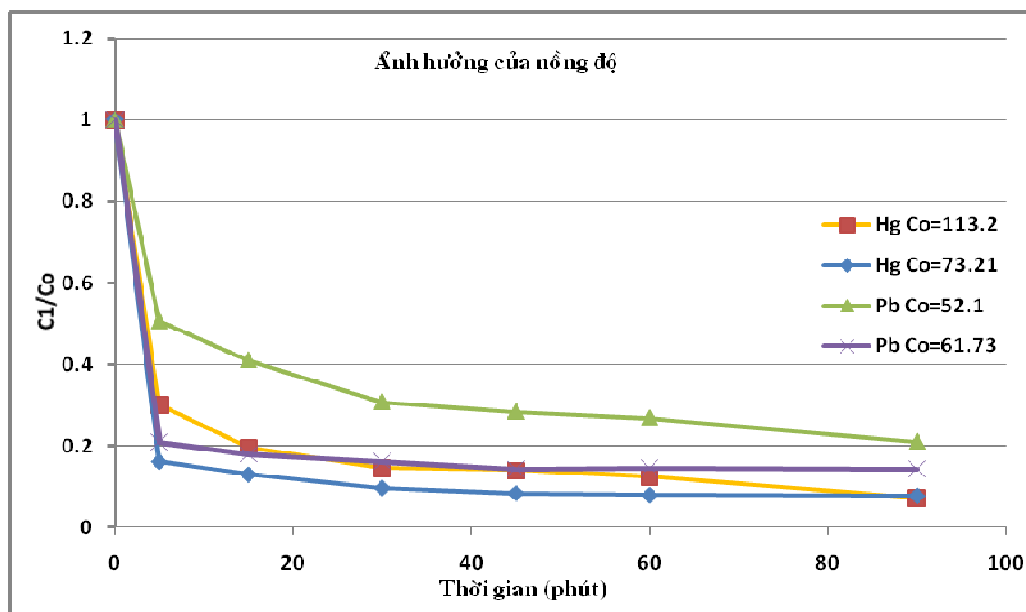
**Nhận xét:** Theo kết quả trên ta thấy hệ số  $R^2$  theo Langmuir gần bằng một. Như thế có thể coi sự hấp phụ ion kim loại của humin tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir,  $R^2$  theo Freundlich khá xa một, tức là sự hấp phụ này không tuân theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich.

Mặc khác hệ số b của phương trình Langmuir đặc trưng cho khả năng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ là hợp lý còn  $K_F$  của phương trình Freundlich đặc trưng cho dung lượng hấp phụ của hệ trong trường hợp này là thấp so với khả năng hấp phụ của humin, điều này chứng tỏ phương trình Langmuir mô tả chính xác hơn phương trình Freundlich.

### 3.5.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ

| Co Hg | C <sub>1</sub> Hg | % HẤP PHỤ | Q (mg/g) | THỜI GIAN(phút) | C <sub>1</sub> /Co |
|-------|-------------------|-----------|----------|-----------------|--------------------|
| 113.2 | 33.96             | 70        | 79.24    | 5               | 0.30001            |
| 113.2 | 22.25             | 80.34     | 90.95    | 15              | 0.19655            |
| 113.2 | 16.47             | 85.45     | 96.73    | 30              | 0.14549            |
| 113.2 | 15.81             | 86.03     | 97.39    | 45              | 0.13966            |
| 113.2 | 13.98             | 87.65     | 99.22    | 60              | 0.12350            |
| 113.2 | 8.11              | 92.84     | 105.09   | 90              | 0.07164            |
| 73.21 | 11.83             | 83.84     | 67.52    | 5               | 0.16159            |
| 73.21 | 9.53              | 86.98     | 70.05    | 15              | 0.130173           |
| 73.21 | 7.11              | 90.29     | 72.71    | 30              | 0.097118           |
| 73.21 | 6.17              | 91.57     | 73.74    | 45              | 0.084278           |
| 73.21 | 5.81              | 92.06     | 74.14    | 60              | 0.079361           |
| 73.21 | 5.71              | 92.20     | 74.25    | 90              | 0.077995           |
| Co Pb | C <sub>1</sub> Pb | % HẤP PHỤ | Q (mg/g) | THỜI GIAN(phút) | C <sub>1</sub> /Co |
| 61.73 | 12.89             | 79.12     | 53.724   | 5               | 0.20881            |
| 61.73 | 10.99             | 82.20     | 55.814   | 15              | 0.17803            |
| 61.73 | 9.97              | 83.85     | 56.936   | 30              | 0.16151            |
| 61.73 | 8.79              | 85.76     | 58.234   | 45              | 0.14239            |
| 61.73 | 8.98              | 85.45     | 58.025   | 60              | 0.14547            |
| 61.73 | 8.81              | 85.73     | 58.212   | 90              | 0.14272            |
| 52.1  | 26.35             | 49.42     | 28.33    | 5               | 0.50576            |
| 52.1  | 21.37             | 58.98     | 33.80    | 15              | 0.41017            |
| 52.1  | 16.05             | 69.19     | 39.66    | 30              | 0.30806            |
| 52.1  | 14.79             | 71.61     | 41.04    | 45              | 0.28388            |
| 52.1  | 14.01             | 73.11     | 41.90    | 60              | 0.26891            |
| 52.1  | 10.95             | 78.98     | 45.27    | 90              | 0.21017            |

**Bảng 3. 15:** Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ các ion Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> của humin ở các nồng độ khác nhau (phụ lục 6).



**Hình 3. 13: Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ hấp phụ các ion kim loại.**

**Nhận xét:** Ta thấy đường động học hấp phụ ở các nồng độ khác nhau có dạng tương tự nhau, điều đó chứng tỏ rằng nồng độ có ảnh hưởng rất ít đến tốc độ hấp phụ. Trong các trường hợp trên tốc độ hấp phụ Pb nhanh hơn Hg, tốc độ hấp phụ tăng nhanh trong khoảng 15 phút đầu và sau đó tốc độ hấp phụ tăng rất ít. Điều này cho thấy giai đoạn quyết định quá trình phản ứng không phải là quá trình khuếch tán, mà được quyết định bởi giai đoạn hấp phụ thật sự, vì nếu giai đoạn khuếch tán là quyết định thì khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch sẽ làm tăng khả năng khuếch tán và làm tăng tốc độ hấp phụ nhưng ở đây ta thấy vai trò của nồng độ là không lớn.



### 3.6. KHẢO SÁT THỜI GIAN GIẢI HẤP PHỤ CỦA HUMIN

#### 3.6.1. Humin hấp phụ ion $Hg^{2+}$

##### 3.6.1.1 Giải hấp phụ $Hg^{2+}$ của humin bằng axit HCl 1M

| Thời gian(phút) | $C_0$ | $C_1$ | $C_{\text{giải hấp}}$ | % Giải hấp   |
|-----------------|-------|-------|-----------------------|--------------|
| 05              | 73.2  | 5.22  | 60.03                 | <b>82.01</b> |
| 10              | 73.2  | 5.22  | 60.86                 | <b>83.14</b> |
| 15              | 73.2  | 5.22  | 64.79                 | <b>88.51</b> |

**Bảng 3. 16: Thời gian giải hấp phụ  $Hg^{2+}$  bằng axit HCl 1M (phụ lục 8).**

##### 3.6.1.2 Khả năng tự giải hấp phụ $Hg^{2+}$ của Humin

| Thời gian (ngày) | $C_{\text{giải hấp}}$ |
|------------------|-----------------------|
| 3                | Không phát hiện       |
| 6                | Không phát hiện       |

**Bảng 3. 17: Khả năng tự giải hấp phụ  $Hg^{2+}$  của humin.**

#### 3.6.2. Humin hấp phụ ion $Pb^{2+}$

##### 3.6.2.1 Giải hấp phụ $Pb^{2+}$ của humin bằng axit HCl

| Thời gian(phút) | $C_0$ | $C_1$ | $C_{\text{giải hấp}}$ | % Giải hấp   |
|-----------------|-------|-------|-----------------------|--------------|
| 5               | 52.6  | 8.97  | 41.63                 | <b>79.15</b> |
| 10              | 52.6  | 8.97  | 42.73                 | <b>81.24</b> |
| 15              | 52.6  | 8.97  | 45.47                 | <b>86.44</b> |

**Bảng 3. 18 : Thời gian giải hấp phụ  $Pb^{2+}$  bằng axit HCl 1M (phụ lục 8).**

**Nhận xét:** Từ kết quả trên ta thấy thời gian giải hấp  $Hg^{2+}$  rất nhanh khoảng 5 phút, với khoảng thời gian này hầu như lượng  $Hg^{2+}$  đã được giải hấp hoàn toàn và humin đã được axit hóa trở lại. Khả năng tự giải hấp của humin gần như không có, điều này chứng tỏ liên kết giữa ion kim loại với humin tương đối bền ở điều kiện thường. Thời gian giải hấp  $Pb^{2+}$  khá nhanh, khoảng 10 phút. Chứng tỏ khả năng giải hấp bằng axit HCl rất cao, có thể phá vỡ liên kết Humin với ion  $Pb^{2+}$

*CHƯƠNG 4*  
KẾT LUẬN VÀ  
KIẾN NGHỊ

**Qua các kết quả đạt được trong đề tài, tôi có được các kết luận sau đây:**

1. Từ bã thải than bùn của nhà máy phân bón Humix tôi phân lập được humin có khả năng hấp phụ cation trong dung dịch nước rất tốt. Đây là một lợi ích kinh tế đáng kể khi sử dụng humin cũng như than bùn làm vật liệu hấp phụ.
2. Cơ chế của quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  của humin là hấp phụ hóa học theo cơ chế trao đổi ion.
3. Humin sau khi được xử lý bằng hỗn hợp axit HCl để hòa tan các muối khoáng vô cơ – gọi là humin sạch - có dung lượng hấp phụ cao .
4. Tốc độ hấp phụ và giải hấp ion  $Hg^{2+}$  nhanh hơn ion  $Pb^{2+}$  .
5. Humin có thể hấp phụ và giải hấp ion  $Hg^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  nhiều, khả năng giải hấp tốt.
6. Về động học hấp phụ ta thấy đường động học hấp phụ  $Hg^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  trong dung dịch của humin được mô tả bởi phương trình Langmuir phù hợp hơn là phương trình Freundlich. Nồng độ có ảnh hưởng rất ít đến tốc độ hấp phụ và giai đoạn quyết định tốc độ hấp phụ là giai đoạn hấp phụ thật sự mà không phải giai đoạn khuếch tán.

**Trong thời gian có hạn nên đề tài còn một số vấn đề chưa được nghiên cứu một cách kỹ càng, do đó tôi kiến nghị đề tài nên được tiếp tục khảo sát, nghiên cứu để hoàn thiện hơn theo những vấn đề sau đây:**

7. Khảo sát độ bền và các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của humin
8. Khảo sát khả năng tái sử dụng của Humin trên 2 đối tượng  $Hg^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  .
9. Khảo sát việc đóng viên cũng như việc ứng dụng tách các ion kim loại trong dung dịch nước thải.
10. Qua tìm hiểu các quá trình nghiên cứu trước đây, cùng với thời gian khảo sát trên 2 đối tượng kim loại Pb và Hg, tôi nhận thấy có 1 sự tương đồng tương đối

khi dùng Humin hấp phụ kim loại(II), nếu có thể, tổng quan hoá thành 1 phần mềm ứng dụng trong hoá học khảo sát động học hấp phụ về Humin, dùng giải quyết các vấn đề trong Hoá học môi trường.

Tôi hy vọng rằng kết quả nghiên cứu của luận văn này sẽ góp phần vào quá trình nghiên cứu và ứng nguồn tài nguyên than bùn của Việt Nam trong lĩnh vực xử lý môi trường.

---

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hà Thúc Huy. *Hóa keo*, NXB Đại Học Quốc Gia TP HCM, 2000.
2. Lê Thị Bạch. *Khảo sát khả năng hấp phụ và trao đổi ion của than bùn*, Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Cần Thơ, (2003).
3. Lê Văn Cát. *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thống Kê Hà Nội – 2002.
4. Lò Văn Huynh – Lê Văn Cát – Mai Xuân Kỳ. *Động học hấp phụ p-nitroanilin trên than hoạt tính*. Tạp chí hóa học T34, số 3, Tr 5-9 2001.
5. Lưu Cẩm Lộc. *Hóa Keo*, NXB Đại Học Quốc Gia TP HCM, 2000.
6. Mai Hữu Khiêm. *Giáo trình hóa keo*, Trường Đại Học Bách Khoa TP HCM.
7. Nguyễn Hữu Phú. *Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản*, NXB Khoa Học Kỹ Thuật Hà Nội, 1998.
8. Nguyễn Bá Trinh. *Công nghệ xử lý nước thải*, Trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ Quốc gia, Trung tâm thông tin tư liệu, 1994.
9. Phan Ngọc Hòa. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ và trao đổi ion từ xơ đay và xơ dừa để ứng dụng vào xử lý môi trường*, Luận án tiến sĩ hóa học, Viện công nghệ hóa học TP. HCM, 2004.
10. Trần Hồng Hà. *Nghiên cứu khả năng sử dụng silicagel để xử lý một số ion kim loại trong nước thải*. Luận án tiến sĩ kỹ thuật, Hà Nội 2001.
11. Trần Thị Vui. *Khảo sát khả năng hấp phụ Cu(II), Cd(II) của than bùn U Minh và các hợp chất humic chiết từ than bùn U Minh*, Đề tài luận văn thạc sĩ, Đại học Khoa Học Tự Nhiên TP. HCM, 2005.

- 
12. Trịnh Khắc Vũ, *Nghiên cứu phân lập chất trao đổi ion tự nhiên từ bã thải than bùn của nhà máy phân bón Humix*, Đề tài luận văn thạc sĩ, Đại học Khoa Học Tự Nhiên TP. HCM, 2008.
  13. Trịnh Thị Thanh. *Độc học, môi trường và sức khỏe con người*, NXB Đại Học Quốc Gia Hà Nội, 2000.
  14. Võ Đình Ngô – Trần Siêu Nhân – Trần Mạnh Trí. *Than Bùn Ở Nam Việt Nam Và Sử Dụng Than Bùn Trong Nông Nghiệp*  
NXB Nông Nghiệp – TP HCM 1997.
  15. Võ Văn Tân. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng trên than bùn để ứng dụng vào xử lý môi trường*, Báo cáo tổng kết đề tài khoa học cấp Bộ, mã số B2000 – 09 – 55, 2001.
  16. Võ Văn Tân. *Nghiên cứu xử lý chì trong dung dịch bằng than bùn*, Thông báo khoa học và giáo dục Trường Đại học sư phạm Huế, 2000.
  17. Brahim Koukal, Celine Gueguen, Michel Pardos Dominik. *Influence of humic substances on the toxic effects of Cadmium and Zinc to the green alga Pseudokirchneriella subcapitata*,
  18. [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)., 2003.
  19. Craig Bingman, *Humus, humic acid and natural chelating agents*, <cbingman-at-netcom.com>, 1 Jun 1996.
  20. D.A. Clifford. *Ion exchange and inorganic adsorption in water quality and treatment* (Ed. F. W. Pontius) 4<sup>th</sup>. Ed. Mc. Graw – Hill. Inc. 1990.
  21. Elizabeth Worobel. *Humic acids*, <eworobe-at-cc. Umanitoba.CA>, 1 Jun 1996.
  22. H. Teng, T.S. Yeh. *Preparation of activated carbon from bituminous coal with zinc chloride activation*. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 37, 58 – 65 (1998).
  23. H. Roques. *Chemical water treatment VCH publ.* 1995.

- 
24. H. Sontheimer, J.C. Crittenden. *Activated carbon for water treatment*. Univer. Karlsruhe 1988.
  25. J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford Clarendon Press, 1956.
  26. J.C. Griddings. *Dynamics in chromatography*. New York 1965.
  27. J. Laurence. *Humic acid and related substances in the environment, In Analysis of trace organics in the aquatic environment*. Ed. B.K. Afghan. CRS press, Florida 1989.
  28. J. P. Hunt. *Metal ion in aqueous solution*. Benjamin Inc. New York 1963.
  29. J. J. Kipling. *Adsorption from solution of non electrolytes*. Acad. Press. London, New York 1965.
  30. Jerzy Weber, *Properties of humic substances*, The agricultural University of Wroclay Poland. <http://www.ar.wroc.pl.htm>.
  31. J.L.Gardea Torresdey, L. Tang and J.M Salvador - Department of chemistry – The University of Texas at EL Paso. *Copper adsorption by spagnum peat moss and its different humic fractions*, <http://www.engg.ksu.edu.pdf>
  32. M.J. Head, W.J. Zhou. *Evaluation of NaOH leaching techniques to extract humic acids from palaeosols*, [www.elsevier.nl/locate/nimb](http://www.elsevier.nl/locate/nimb).
  33. M. Suzuki. *Role of adsorption in water environment process*. Wat. Sci. Tech. Vol. 35, No. 7, 1 – 11 (1997).
  34. M. Teker. O. Saltabas. *Adsorption of cobalt by activated carbon from rice hulls*. J. Environ. Sci. A32(8) 2077 – 2086 (1997).
  35. Mihaela Ulmanu, Ildiko Anger, Janos Lakatos, Guta Aura, *Contribution to some heavy metals removal from aqueous solution using peat*, Proceeding on the first international conference on environmental research and assessment, Bucharest, Romania, March 23 – 27, 2003.

- 
36. P.L. Brezonik. *Chemical Kinetics and process dynamics in aquatic system*, Lewis Publ, Boca Raton 1994.
37. Pile of peat, <http://www.15five.com/ireland2001/peat.html>.
38. R. D. Stuesrt (ED). *Peat in wastewater treatment, in the use of inexpensive adsorbent to remove pollutants from wastewater*. Environ. System review, Bangkok 1994.
39. R. J. de Jong, A. M. Breure. *Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds*. Wat. Res. Vol.30, No. 4, 875 – 882 (1977).
40. S. Yiacoumi, Chi Tien. *Kinetics of metal ion adsorption from aqueous solution*. Models, Algorithms and application. Kluwer Aca publ Boston-London 1995.
41. S.Kohl and J.A. Rice. *The binding of organic contaminants to humin*, Department of Chemistry & Biochemistry, South Dakota State University, Brookings, SD, 57007 – 0896.
42. SEM image of a solid humic acid, <http://www.hagroup.neu.edu/htm>
43. T. Kameya, T. Hada, K. Orano. *Change of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment*. Wat. Sci. Tech. Vol.35, No.7, 155 – 162 (1997).
44. Yang-hsin Shih and Shian-chee Wu. *Sorption kinetics of Toluene under two different levels of relative humidity*, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, 2001.
45. W.W. Eckenfelder. *Industrial water pollution control 2<sup>nd</sup> Ed*. Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York 1989.