Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu hấp phụ chọn lọc hơi Hg từ than hoạt tính

Lê Thị Cẩm Nhung

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa môi trường; Mã số: 60 44 41
Người hướng dẫn: PGS. TS. Đỗ Quang Trung
Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Tổng quan về thủy ngân, độc tính của thủy ngân, công nghệ kiểm soát hơi của thủy ngân và vật liệu hấp phụ xử lý hơi thủy ngân. Thiết kê, lắp đặt và vận hành thiết bị hấp phụ hơi thủy ngân quy mô phòng thí nghiệm. Khảo sát so sánh khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu than hoạt tính, thân hoạt tính ngân tẩm với: HCL, ZnCL2, CuCl2, FeCl3 và lựa chọ hóa chất ngân tẩm phù hợp. Nghiên cứu điều kiện chế tạo vật liệu hấp phụ hơi thủy ngân đối với hóa chất đã lựa chọn. Dựng đường hấp phụ của vật liệu và xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ cũng như dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu. Chụp các phổ SEM, IR, BET và EDS đối với các vật liệu để xác định một số đắc trưng của vật liệu. Đề xuất một số phản ứng cỏ thể xảy ra trong quá trình hấp phụ hơi thủy ngân trên than hoạt tính biến tính.

Keywords: Hóa môi trường; Than hoạt tính; Vật liệu; Công nghệ chống ô nhiễm; Thủy ngân

Content

LỜI MỞ ĐẦU

Theo báo cáo "Ô nhiễm Bắc Cực 2011" của Chương trình Đánh giá và Giám sát Bắc Cực (AMAP) tại Hội nghị Khoa học ở Copenhagen, có hai vấn đề cần được quan tâm nhiều: thứ nhất là, sự sống của các loài động vật như gấu Bắc Cực, cá voi Beluga và hải cẩu đang bị đe dọa bởi lượng thủy ngân cao phát hiện thấy trong cơ thể của chúng; thứ hai là, sự biến đổi khí hậu đang làm cho các lớp băng dần tan ra dẫn đến các quá trình biến đổi hóa học thuận lợi hơn, vì vậy thủy ngân dễ dàng được giải phóng ra ở các dạng độc hại hơn. Tổ chức này cũng nhận định, sự phát thải thủy ngân toàn cầu có thể tăng đến 25% vào năm 2020 nếu như chúng ta không có biện pháp kiểm soát chặt chẽ.

Theo số liệu thống kê, hằng năm có khoảng 1000 – 6000 tấn thủy ngân được phát thải ra môi trường, trong đó có khoảng 30 – 55% thủy ngân được phát thải vào khí quyển. Các nhà máy than nhiệt điện phát thải khoảng 150 tấn thủy ngân hằng năm, khoảng 1/3 lượng này có nguồn gốc từ các nhà máy than nhiệt điện của Mỹ, than của Trung Quốc có hàm lượng thủy

ngân cao nên thông qua hoạt động của các nhà máy than nhiệt điện có thể phát thải đến khoảng 1/2 lượng thủy ngân này. Các hoạt động khác như: các lò đốt rác thải nguy hại, các lò đốt rác thải bệnh viện, các cơ sở luyện kim và luyện thép… cũng phát thải một lượng lớn thủy ngân. Do đó, việc kiểm soát tốt thủy ngân ngay tại nguồn phát thải là một vấn đề cấp thiết. Các biện pháp để kiểm soát phát thải thủy ngân, đặc biệt là kiểm soát hơi thủy ngân đã được nghiên cứu và ứng dụng trong phạm vi phòng thí nghiệm cũng như trên thực tế. Trong quá trình này, nhiều loại vật liệu đã được nghiên cứu và ứng dụng về khả năng hấp phụ hơi thủy ngân để loại bỏ nó khỏi dòng khí thải của các nhà máy. Than hoạt tính là một trong những loại vật liệu đã được nghiên cứu nhiều do có khả năng bắt giữ tốt hơi thủy ngân với chi phí phù hợp. Nhược điểm của than hoạt tính là thủy ngân đã được hấp phụ có thể phát tán lại môi trường khi các điều kiện xử lý thay đổi. Do vậy, người ta thường biến tính bề mặt than hoạt tính nhằm tăng cường khả năng liên kết, lưu giữ thủy ngân trên than hoạt tính. Có nhiều phương pháp xử lý bề mặt than, trong đó gắn kết với các hợp chất halogenua được ứng dụng nhiều.

Trong đề tài ***"Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu hấp phụ chọn lọc hơi Hg từ than hoạt tính"***, chúng tôi sử dụng nguồn than hoạt tính có sẵn trong nước (Than hoạt tính Trà Bắc – Trà Vinh) và tiến hành ngâm tẩm với các hợp chất clorua để thu được vật liệu có khả năng hấp phụ tốt hơi thủy ngân. Từ thực tế đó, đánh giá vật liệu để xem xét chi phí khi sử dụng vật liệu cho các quá trình xử lý hơi thủy ngân trong nước.

Chương 1
TỔNG QUAN

1.1. Độc tính và các nguồn phát thải thủy ngân

1.1.1. Giới thiệu chung về thủy ngân

Thủy ngân là nguyên tố thứ 80 trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Với cấu hình electron nguyên tử là $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, thủy ngân là nguyên tố cuối cùng trong dãy nguyên tố d. Vì obitan d của nguyên tử nguyên tố đã điền đủ 10 electron nên electron hóa trị của nó chỉ là các electron s và chúng có các trạng thái oxy hóa là 0, +1, +2, trong đó với trạng thái oxy hóa +1 thủy ngân nằm ở dạng ion Hg_2^{2+} (-Hg-Hg-). Xác suất tạo thành hai trạng thái oxy hóa +1 và +2 là gần tương đương nhau về mặt nhiệt động học, nhưng người ta hay tìm thấy các hợp chất trong đó thủy ngân có số oxy hóa là +2.

Hình 1.1 Thủy ngân kim loại ở nhiệt độ phòng

Hình 1.2 Khoáng Cinnabar chứa thủy ngân

a) Tính chất vật lý

Thủy ngân là kim loại màu trắng bạc (Hình 1.1), nhưng trong không khí ẩm chúng dần dần bị bao phủ bởi màng oxit nên mất ánh kim. Trong thiên nhiên, thủy ngân có 7 đồng vị bền, trong đó ^{200}Hg chiếm 23,3% và ^{202}Hg chiếm 29,6%. Thủy ngân là chất lỏng ở nhiệt độ thường, đồng thời là kim loại nặng ở trạng thái lỏng (có tỷ khối lớn, d=13,55 g/cm^3) nên được dùng trong nhiệt kế, áp kế, phù kế và bơm chân không cao.

Thủy ngân kim loại có đặc điểm: mềm, nhiệt độ nóng chảy thấp -38,86˚C, nhiệt độ sôi cao 356,66˚C, dễ bay hơi và ở 20˚C áp suất hơi bão hòa của thủy ngân là 1,3x10^{-3} mmHg. Vì rất dễ nóng chảy, dễ bay hơi và thường tạo ra ion Hg_2^{2+} nên có giả thiết cho rằng trong thủy ngân lỏng tồn tại những phân tử giả Hg_2. Thủy ngân dễ tan trong dung môi phân cực và dung môi không phân cực. Với các đặc tính của thủy ngân; người ta đựng thủy ngân trong bình tối màu và phải cẩn thận khi sử dụng.

Thủy ngân tạo hợp kim với nhiều kim loại, gọi là hỗn hống (theo tiếng Ả Rập thì hỗn hống gọi là *amalgam* – nghĩa là hợp kim). Thủy ngân tạo được hỗn hống với Al, Ag, Au; khó tạo hỗn hống với Pt; không tạo hỗn hống với Mn, Fe, Co, Ni; do vậy người ta thường dùng các thùng sắt trong chuyên chở thủy ngân. Cũng dựa trên khả năng này của thủy ngân mà từ xưa người ta đã biết tách vàng, bạc ra khỏi đất.

b) Tính chất hóa học

Do tương đối trơ về mặt hóa học; thủy ngân không phản ứng với oxy ở nhiệt độ phòng, phản ứng mạnh ở 300˚C tạo ra HgO và ở 400˚C oxit đó lại phân hủy cho ra thủy ngân nguyên tố.

Thủy ngân dễ phản ứng với lưu huỳnh và iot ở nhiệt độ phòng. Vì vậy, người ta thường dùng lưu huỳnh ở dạng bột mịn để thu gom các hạt thủy ngân bị rơi vãi khi các dụng cụ chứa thủy ngân bị vỡ (bột lưu huỳnh mịn bao phủ xung quanh hạt thủy ngân lỏng ngăn cản nó bay hơi, đồng thời phản ứng tạo thành hợp chất bền HgS không gây độc với người).

Thủy ngân phản ứng với các axit có tính oxy hóa mạnh như HNO_3, H_2SO_4 đặc.

$$Hg + 4HNO_{3đ} \rightarrow Hg\left(NO_3\right)_2 + 2NO_2 + 2H_2O\left(1\right)$$

$$3Hg + 8HNO_{3l} \rightarrow 3Hg\left(NO_3\right)_2 + 2NO + 4H_2O\left(2\right)$$

Nếu trong phản ứng các phản ứng này mà người ta sử dụng dư thủy ngân thì sản phẩm của phản ứng có chứa thủy ngân (I) (ở dạng Hg_2^{2+}).

$$6Hg + 8HNO_{3l} \rightarrow 3Hg_2\left(NO_3\right)_2 + 2NO + 4H_2O\left(3\right)$$

1.1.2. Độc tính của thủy ngân

Trong tự nhiên, thủy ngân có mặt ở dạng vết trong nhiều loại khoáng đá với hàm lượng trung bình khoảng 80 phần tỷ, quặng chứa nhiều thủy ngân nhất là quặng Cinnabar (HgS). Than đá, than nâu chứa khoảng 100 phần tỷ thủy ngân. Trong đất trồng, hàm lượng trung bình của thủy ngân chiếm khoảng 0,1 phần triệu.

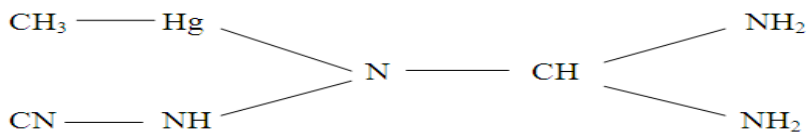
Trong công nghiệp, thủy ngân được sử dụng nhiều nhất trong quá trình sản xuất NaOH và Cl_2 (điện phân dung dịch muối ăn bão hòa với điện cực thủy ngân). Quá trình sản xuất các thiết bị điện: đèn hơi thủy ngân, pin thủy ngân, các rơle điện… cũng dùng khá nhiều thủy ngân.

Trong nông nghiệp, người ta dùng một lượng lớn các hợp chất cơ thủy ngân (RHgX, R_2Hg trong đó R là gốc hydrocacbon và X là anion gốc axit) để diệt nấm, làm sạch các hạt giống. Các hợp chất cơ thủy ngân thường dùng là:

+ Metyl nitril thủy ngân:

$$CH_3 - Hg - CN$$

+ Metyl dixan diamit thủy ngân:



+ Metyl axetat thủy ngân:

$$CH_3 - COO - Hg - CH_3$$

+ Etyl clorua thủy ngân:

$C_2H_5 - Hg - Cl$

Các hợp chất cơ thủy ngân thường dùng để ngâm hạt giống và khi trồng chúng thì các hợp chất này sẽ được phân tán rộng trên mặt đất. Từ đó thủy ngân được chuyển đến thực vật, động vật và cuối cùng chuyển vào chuỗi thức ăn của người.

Như vậy, thủy ngân xâm nhập vào môi trường chủ yếu do các hoạt động của con người. Thủy ngân được rửa trôi vào các nguồn nước, và nó được tích tụ dần trong các lớp trầm tích dưới đáy nước. Đồng thời, nhờ cân bằng động giữa hấp phụ và giải hấp, một lượng thủy ngân lại đi vào nước. Do vậy, sự nhiễm bẩn thủy ngân trong môi trường nước mang tính thường xuyên và lâu dài. Hằng năm, nguồn thủy ngân tự nhiên bổ sung vào đại dương khoảng 5000 tấn; và cũng một lượng thủy ngân như vậy, thông qua các hoạt động của con người được đưa vào môi trường.

Thủy ngân là một kim loại gây độc mạnh. Vào những năm 1953-1960, tại Nhật Bản có khoảng 111 trường hợp bị nhiễm độc nặng do ăn phải cá có nhiễm thủy ngân ở vịnh Minamata. Nước thải của nhà máy hóa chất Minamata thải vào vịnh và làm cá sống ở vịnh này bị nhiễm độc, trong cơ thể chúng chứa tới 27 – 102 ppm thủy ngân (dưới dạng metyl thủy ngân). Năm 1972, khoảng 450 nông dân Irac đã chết do ăn phải loại lúa mạch bị nhiễm thủy ngân do nông dân sử dụng thuốc trừ sâu có thủy ngân và còn tồn dư trong lúa mạch.

1.1.3. Các nguồn phát thải thủy ngân

Hàm lượng thủy ngân phát thải vào sinh quyển ngày càng tăng, vừa do các quá trình tự nhiên, vừa do các hoạt động của con người. Theo ước tính, từ các hoạt động của mình con người đã phát thải khoảng 1000 – 6000 tấn thủy ngân hằng năm, trong đó có khoảng 30-55% thủy ngân phát thải vào khí quyển trên phạm vi toàn cầu. Năm 2004, phát thải thủy ngân ở Mỹ là 158 tấn/năm, còn ở Canada con số này là 7,84 tấn/năm. Thủy ngân phát thải vào khí quyển chủ yếu từ quá trình than nhiệt điện; sản xuất và xử lý bóng đèn huỳnh quang; sản xuất màn hình LCD của máy vi tính; quá trình đốt chất thải rắn đô thị và bệnh viện; và từ nhiều quá trình công nghệ khác có sử dụng thủy ngân (như làm catot trong quá trình sản xuất khí clo từ điện phân muối ăn; sử dụng trong thiết bị ngắt và đo dòng điện; làm xúc tác; thuốc chống nấm mốc; sản xuất pin…).

a) Các nhà máy than nhiệt điện

Năm 1999, theo thống kê của EPA (Environmental Protection Agency), lượng thủy ngân phát thải vào không khí ở Mỹ qua các hoạt động: nhà máy than nhiệt điện chiếm 31,0%, lò đốt chất thải nguy hại là 4,0%, lò đốt chất thải bệnh viện là 11,0%, lò đốt chất thải đô thị là

18,5%, quá trình sản xuất khí clo là 5,6%, quá trình sản xuất xi măng là 3,0%, và các quá trình khác là 27,0%.

Trong mọi sinh hoạt hằng ngày, chúng ta sử dụng điện như một nhu cầu thiết yếu và một thực tế cần quan tâm là nguồn năng lượng cung cấp cho nhu cầu điện năng của chúng ta lại xuất phát chủ yếu từ quá trình đốt than đá. Tại Mỹ và nhiều quốc gia trên thế giới (trong đó có Việt Nam) đều dùng than đá để sinh ra điện và quá trình đốt than này gây ô nhiễm không khí nhiều nhất.

b) Bóng đèn compact

Các loại đèn huỳnh quang (đèn tuýt, đèn cao áp, đèn compact) ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các hoạt động của con người vì nó là nguồn cung cấp ánh sáng hiệu quả và đặc biệt là tiết kiệm điện năng. Hiện nay ở Mỹ, 90% lượng đèn huỳnh quang được sử dụng trong các hoạt động thương mại và công nghiệp. Trong điều kiện thông thường, mỗi bóng đèn hoạt động khoảng từ 3 đến 4 năm, thiết kế vận hành cho thấy nó hoạt động khoảng 20000 giờ nhưng trên thực tế nó chỉ hoạt động được 15000 giờ. Như vậy, với chính sách tiết kiệm điện năng cũng như nhu cầu sử dụng ngày càng gia tăng, số lượng bóng đèn compact được sản xuất ra ngày càng nhiều. Các tính toán cho thấy hằng năm người ta thường thay thế khoảng 20% số bóng đèn sử dụng (không còn khả năng sử dụng). Trong những năm gần đây, số lượng bóng đèn quang thải bỏ ngày càng nhiều (tại Mỹ khoảng 200 triệu, tại Anh khoảng 100 triệu, Thái Lan khoảng 45 triệu…). Nếu như năm 2005, cả nước ta mới tiêu thụ được 3 triệu bóng đèn compact thì năm 2006 con số này đã là 10,5 triệu chiếc. Với quyết định của Thủ tướng về phê duyệt chương trình tiết kiệm điện giai đoạn 2006 – 2010, đèn huỳnh quang compact chính thức được phép thay thế cho đèn dây tóc nóng sáng tại các vị trí thích hợp (công suất khoảng 9 – 15 W, gọn nhẹ và giá thành hợp lý). Tuy nhiên, một thực tế đáng quan tâm là trong mỗi bóng đèn compact được sản xuất trung bình chứa 5 mg thủy ngân nguyên tố. Khi bóng đèn hỏng, chúng được chuyển đến các bãi rác, đây chính là nguồn phát thải hơi thủy ngân vào môi trường. Như vậy, cùng với việc sử dụng ngày càng nhiều bóng đèn compact, hàm lượng thủy ngân phát thải ra môi trường khi bóng đèn vỡ cũng càng ngày tăng.

1.2. Các công nghệ kiểm soát hơi thủy ngân

Có rất nhiều công nghệ được áp dụng để kiểm soát phát thải thủy ngân, nhưng không có một công nghệ nào tốt nhất có thể áp dụng cho tất cả các trường hợp xử lý thủy ngân. Khi kết hợp các công nghệ này, có thể đạt hiệu suất loại bỏ thủy ngân đến 90%, nhưng cũng chỉ áp dụng được với một số nhà máy chứ không phải tất cả. Ba công nghệ thường được áp dụng để kiểm soát hơi thủy ngân đối với các nhà máy than nhiệt điện: công nghệ tinh chế nguyên liệu đầu vào, công nghệ dùng tháp hấp thụ và công nghệ dùng tháp hấp phụ.

1.3. Các loại vật liệu hấp phụ xử lý hơi thủy ngân

Hơi thủy ngân là một khí ô nhiễm nguy hiểm, gây ra những lo ngại cho con người, động vật và các hệ sinh thái của Trái đất nói chung. Các dòng khí thải thoát ra từ các nhà máy than nhiệt điện là một trong những nguồn chính phát thải thủy ngân. Để bảo vệ môi trường và sức khỏe con người, sự phát thải thủy ngân phải được giảm thiểu tuân theo các quy định của Liên bang. Trong các phương pháp xử lý hơi thủy ngân, phương pháp phun vật liệu vào dòng khí thải được ứng dụng nhiều để kiểm soát thủy ngân. Do đó, nghiên cứu và ứng dụng các loại vật liệu trong xử lý hơi thủy ngân là một hướng phát triển mạnh, các tác giả đã tiến hành chế tạo các loại vật liệu khác nhau, biến tính chúng trong các điều kiện hấp phụ sao cho đạt hiệu suất tối ưu nhất và dễ thực hiện trong điều kiện xử lý môi trường và áp dụng trong các ngành công nghiệp có liên quan đến phát thải hơi thủy ngân theo khuynh hướng xử lý tốt tại nguồn phát thải.

1.3.1. Các loại vật liệu từ than hoạt tính

Nhiều nghiên cứu cho thấy than hoạt tính có khả năng hấp phụ hơi thủy ngân khá tốt. Để nâng cao khả năng hấp phụ của chúng, người ta đã tiến hành biến tính chúng bằng cách ngâm tẩm trong các dung dịch muối halogen (chứa Cl, Br, I), ngâm tẩm với các chất có chứa lưu huỳnh (như S, H_2S, đithizon, đithiocacbamat,…) hoặc gắn các nhóm chức khác vào chúng (như nhóm amino chẳng hạn).

1.3.2. Các vật liệu khác

Vật liệu hấp phụ nền zeolit

Một nhóm chất đang được nghiên cứu về khả năng hấp phụ thủy ngân liên quan đến zeolit. Panagiotou và cộng sự đã kiểm tra hai loại zeolit đã xử lý với tác nhân riêng và một loại thứ ba là zeolit chưa xử lý, các loại vật liệu này được phun vào các dòng khí thải để kiểm tra. Trong các kiểm tra này, khí thải ở 130 và 230˚C được phát sinh thông qua quá trình đốt cháy nhiên liệu, không khí, than đá, và các khí khác, với nồng độ thủy ngân trong giới hạn 10 – 70 $\mu g/m^3$. Một trong các loại zeolit đã xử lý có thể loại bỏ thủy ngân với hiệu suất 92% khi tỉ lệ khối lượng chất hấp phụ/thủy ngân là 25000, dẫn đến khả năng hấp phụ là 40 µg/g. Tuy rằng khả năng hấp phụ thuỷ ngân của zeolit và than hoạt tính thì gần như nhau, nhưng zeolit lại có khả năng tái sinh tốt nhờ làm sạch theo nhiệt độ, vì vậy các chất hấp phụ trên nền zeolit cần được nghiên cứu thêm.

Vật liệu hấp phụ nền boxit

Do độ bền nhiệt của thủy ngân cũng như các chất hấp phụ thủy ngân trên nền than thấp, người ta đã tiến hành các thực nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của boxit. Quặng boxit có diện tích bề mặt cao hơn nhiều so với các vật liệu khác, góp phần làm

tăng khả năng hấp phụ thủy ngân. Người ta cho rằng sự truyền khối từ pha khí đến bề mặt tiếp xúc khí – rắn nhiều hơn sự khuếch tán nội hoặc hấp phụ tại bề mặt của chất hấp phụ, đây là bước kiểm soát đối với sự bắt giữ thủy ngân. Các nhân tố khác thì ảnh hưởng vừa hoặc rất ít đối với chất hấp phụ thủy ngân gồm có sự ngâm tẩm lưu huỳnh, lưu lượng không khí cũng như kích thước hạt của chất hấp phụ.

Chương 2

THỰC NGHIỆM

2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

Mục tiêu của đề tài là trên nền than hoạt tính Trà Bắc – Việt Nam tiến hành tổng hợp và xác định các đặc trưng vật liệu hấp phụ hơi thủy ngân có dung lượng cao.

Nội dung nghiên cứu:

- Thiết kế, lắp đặt và vận hành thiết bị hấp phụ hơi thủy ngân quy mô phòng thí nghiệm.
- Khảo sát so sánh khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu than hoạt tính, than hoạt tính ngâm tẩm với: HCl. $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ và lựa chọn hóa chất ngâm tẩm phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.
- Khảo sát các điều kiện chế tạo vật liệu hấp phụ hơi thủy ngân đối với hóa chất đã lựa chọn. Dựng đường hấp phụ của vật liệu và xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ cũng như dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu.
- Chụp các phổ SEM, IR, BET và EDS đối với các vật liệu để xác định một số đặc trưng của vật liệu. Trên cơ sở đó giải thích quá trình hấp phụ xảy ra trên vật liệu cũng như đề xuất một số phản ứng có thể xảy ra trong quá trình hấp phụ hơi thủy ngân trên than hoạt tính biến tính.

2.2. Nguyên vật liệu, hóa chất

2.2.1. Nguyên vật liệu

a) Than hoạt tính

Than hoạt tính (AC – activated carbon) dùng trong thí nghiệm này là than hoạt tính Trà Bắc – Trà Vinh – Việt Nam với một số đặc điểm: hạt màu đen, khô, rời có kích thước 2,36 – 4,76 mm; chúng được tạo thành khi hoạt hóa sọ dừa ở nhiệt độ 900 – 1000^{0}C. Từ than hoạt tính có thô ban đầu, tiến hành nghiền và sàng lọc lấy kích thước kích thước hạt d < 0,5 mm phù hợp cho nghiên cứu, sau đó rửa sạch với nước cất và để khô tự nhiên. Đây chính là nguyên liệu ban đầu cho quá trình nghiên cứu và tổng hợp ở giai đoạn sau.

b) Cát

Để tạo thuận lợi cho quá trình thực nghiệm, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng cát lọc nước với kích thước với kích thước hạt 0,5 mm < d < 1,18 mm. Cát thô được sàng lọc lấy kích thước phù hợp, rửa sạch với nước cất và sấy khô ở nhiệt độ 100-110°C; sau khi cát khô, ta để nguội tự nhiên và cho vào lọ đựng. Dựa trên kết quả nghiên cứu trước và các tài liệu tham khảo [4, 35] hỗn hợp vật liệu được lấy theo tỷ lệ 1 than và 4 cát.

c) Khí mang hơi thủy ngân

Khí mang hơi thủy ngân sử dụng trong quá trình thực nghiệm là khí N_2 mua từ Công ty Tư nhân Hữu hạn Thương mại Khí Công nghiệp – Tân Mỹ - Mỹ Đình – Từ Liêm – Hà Nội.

2.2.2. Hóa chất

* Dung dịch HCl 10N: Đong chính xác 424 mL HCl đặc (C=36,5%, d=1,18 g/mL, M=36,46 đvC), chuyển vào bình định mức 500mL và thêm nước cất đến vạch. Lắc đều dung dịch và chuyển vào bình đựng.

* Dung dịch $ZnCl_2$ 1M: Cân chính xác 68,14 g $ZnCl_2$ (M=136,29 đvC), hòa tan trong 30 mL HCl đặc và chuyển vào bình định mức 500 mL, thêm nước cất và lắc đều cho muối $ZnCl_2$ tan hết rồi định mức đến vạch. Lắc đều dung dịch và chuyển vào bình đựng.

* Dung dịch $CuCl_2$ 1M: Cân chính xác 85,24 g $CuCl_2.2H_2O$ (M=170,48 đvC), hòa tan trong 20 mL HCl đặc và chuyển vào bình định mức 500 mL, thêm nước cất và lắc đều cho muối $CuCl_2.2H_2O$ tan hết rồi định mức đến vạch. Lắc đều dung dịch và chuyển vào bình đựng.

* Dung dịch $FeCl_3$ 1M: Cân chính xác 135,14 g $FeCl_3.6H_2O$ (M= 270,29 đvC), hòa tan trong 30 mL HCl đặc và chuyển vào bình định mức 500 mL, thêm nước cất và lắc đều cho muối $FeCl_3.6H_2O$ tan hết rồi định mức đến vạch. Lắc đều dung dịch và chuyển vào bình đựng.

* Dung dịch $KMnO_4$ 0,1N: Cân chính xác 3,16 g $KMnO_4$ (M=158,03 đvC), hòa tan bằng nước cất, sau đó thêm vào dung dịch 1 mL H_2SO_4 đặc và chuyển vào bình định mức 1000 mL, thêm nước cất và lắc đều cho muối $KMnO_4$ tan hết rồi định mức đến vạch. Lắc đều dung dịch và chuyển vào bình đựng tối màu.

* Dung dịch H_2SO_4 2N: Hút chính xác 28 mL H_2SO_4 đặc (C=96%, d=1,84 g/mL, M=98,08 đvC) cho vào bình định mức 500 mL đã chứa sẵn nước cất, lắc đều và thêm nước cất đến vạch. Lắc đều dung dịch và chuyển vào bình đựng.

2.3. Thiết bị hấp phụ hơi thủy ngân

2.3.1. Cấu tạo thiết bị

Bom khí N_2 (1), lưu lượng kế (2), máy điều nhiệt (3), bình cầu chứa Hg lỏng (4), ống chứa Hg hơi đã trộn với khí N_2 (5), cột hấp phụ hơi thủy ngân (6), hai ống nghiệm chứa dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 loãng để hấp thụ Hg hơi dư sau khi cho hơi thủy ngân đi qua

vật liệu (7), bình an toàn chứa dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 loãng để hấp thụ lượng hơi thủy ngân còn sót lại sau khi đã được hấp thụ ở hai ống nghiệm trước (8), van chỉnh khí thoát ra sau hấp thụ (9).

2.3.2. Nguyên tắc vận hành

Điều chỉnh dòng khí N_2 và quan sát lưu lượng khí vào trên lưu lượng kế, khí N_2 thổi vào Hg lỏng chứa trong bình cầu (đặt trong máy điều nhiệt được chỉnh ở nhiệt độ nghiên cứu), dòng khí N_2 mang hơi thủy ngân được trộn đều và ổn định trong ống thủy tinh dài, dòng khí hỗn hợp này đi qua cột hấp phụ (cột được nhồi vật liệu hoặc là cột trống, tùy theo thực nghiệm), khí sau khi đi qua cột hấp phụ được dẫn vào hai ống nghiệm chứa dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 để hấp phụ hơi thủy ngân dư. Bình an toàn chứa dung dịch $KMnO_4$ trong H_2SO_4 và van (9) để chỉnh khí thoát ra sao cho phù hợp đảm bảo khí thoát ra khỏi hệ thống là khí N_2 sạch.

2.4. Biến tính than hoạt tính bằng các hợp chất chứa clorua

Biến tính than hoạt tính bằng các hợp chất có chứa gốc clorua như: HCl, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$.

2.5. Xác định đặc trưng của vật liệu

Để xác định một số đặc trưng của vật liệu; chúng tôi chụp các phổ SEM, IR, BET của các mẫu: than hoạt tính, than hoạt tính biến tính ; và chụp phổ EDS của các mẫu: than hoạt tính, than hoạt tính biến tính và than hoạt tính biến tính đã hấp phụ hơi thủy ngân.

2.5.1. Đo phổ bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM – Scanning Electronic Microscopy)

Các mẫu vật liệu được gửi chụp ảnh SEM trên máy Hitachi S – 4800 ở Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt – Cầu Giấy – Hà Nội.

2.5.2. Đo phổ hồng ngoại (IR – InfraRed Spectroscopy)

Các mẫu vật liệu được gửi chụp phổ hồng ngoại trên máy GX – PerkinElmer – US ở Khoa Hóa học, 19 Lê Thánh Tông – Hoàn Kiếm – Hà Nội.

2.5.3. Đo phổ BET

Các mẫu vật liệu được chụp BET và Pore trên máy Gemini VII 2390 V1.02 (V1.02 t) ở Viện AIST (Advanced Institute for Science and Technology), 40 Tạ Quang Bửu – Hai Bà Trưng – Hà Nội.

2.5.4. Đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS – Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)

Các mẫu vật liệu được gửi chụp phổ EDS trên máy JSM – 6490LA ở Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu – Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt – Cầu Giấy – Hà Nội.

Chương 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khí mang đến nồng độ thủy ngân đầu vào

Kiểm soát nồng độ thủy ngân đầu vào là vấn đề hết sức quan trọng trong quá trình nghiên cứu. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến nồng độ thủy ngân sinh ra trong đó tốc độ dòng khí mang là rất quan trọng. Các kết quả nghiên cứu được thể hiện trong bảng dưới đây.

Bảng 3.1 Lượng hơi thủy ngân lôi cuốn được với các tốc độ thổi khí N_2 khác nhau theo thời gian

Mẫu	Thời gian (giờ)	Tốc độ thổi khí (lít/phút)	Tổng lượng hơi thủy ngân lôi cuốn được (mg/L)	Lượng hơi thủy ngân lôi cuốn được trong 1 giờ (mg/giờ)
1	4	1,0	2,7454	0,6863
2	8	1,0	5,5039	0,6879
3	10	1,0	5,5261	0,5526
4	4	1,5	2,1519	0,5379
5	9	1,5	5,7286	0,6365
6	10	1,5	7,6202	0,7620

Từ Bảng 3.1, chúng tôi thấy với tốc độ thổi khí N_2 là 1,0 lít/phút thì lượng hơi thủy ngân được lôi cuốn theo thời gian đạt giá trị ổn định, còn với tốc độ thổi khí N_2 là 1,5 lít/phút thì lượng hơi thủy ngân được lôi cuốn không ổn định. Vì vậy, trong các thí nghiệm về sau chúng tôi chọn tốc độ dòng khí N_2 là 1,0 lít/phút.

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu

3.2.1. Khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của cát và than hoạt tính

Bảng 3.2 Lượng hơi thủy ngân còn lại sau khi cho lượng hơi thủy ngân ban đầu đi qua cột nhồi các loại vật liệu sau 4 giờ chạy phản ứng

Vật liệu	Khối lượng vật liệu nhồi cột hấp phụ (g)	Lượng hơi thủy ngân còn lại sau khi vật liệu đã hấp phụ (mg/L)
Cát	11,65	2,0823
Than hoạt tính trộn cát	9,51	0,4916

Công thức tính dung lượng hấp phụ của vật liệu thể hiện theo phương trình (3.1).

$$Q = \frac{m_{hi\ thy\ ngân\ ban\ đu} - m_{hi\ thy\ ngân\ còn\ li} - m_{hi\ thy\ ngân\ cát\ hp\ ph}}{m_{vt\ liu\ hp\ ph\ đang\ kho\ sát}}$$

(3.1)

Với:

Q là dung lượng hấp phụ của vật liệu đang khảo sát (g/g) hoặc (mg/g) hoặc (µg/g).

$m_{hơi\ thủy\ ngân\ ban\ đầu}$ là lượng hơi thủy ngân xác định được khi cột hấp phụ không có vật liệu (g) hoặc (mg) hoặc (µg).

$m_{hơi\ thủy\ ngân\ còn\ lại}$ là lượng hơi thủy ngân xác định được khi cột hấp phụ đã nhồi hỗn hợp vật liệu (g) hoặc (mg) hoặc (µg).

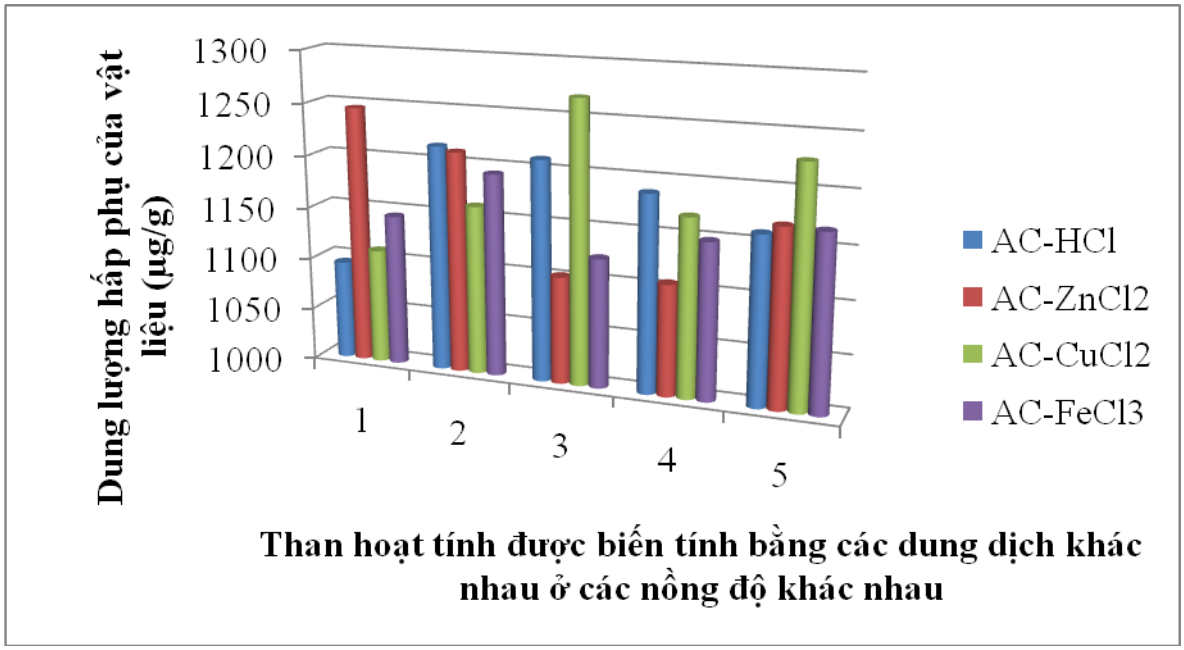
$m_{hơi\ thủy\ ngân\ cát\ hấp\ phụ}$ là lượng hơi thủy ngân do cát (có trong cột nhồi hỗn hợp vật liệu) hấp phụ (g) hoặc (mg) hoặc (µg).

$m_{vật\ liệu\ hấp\ phụ\ đang\ khảo\ sát}$ là lượng vật liệu đang khảo sát (có trong cột nhồi hỗn hợp vật liệu) hấp phụ (g).

Dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính đang khảo sát trong 4 giờ chạy phản ứng là 957,4 (µg/g).

3.2.2. Khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính đã biến tính bằng dung dịch HCl, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ ở các nồng độ khác nhau

Đánh giá khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính bằng các hóa chất khác nhau chúng tôi dựng biểu đồ (Hình 3.1) chung về dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu. Theo Hình 3.1, than hoạt tính được biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ ở các nồng độ khác nhau là vật liệu thể hiện khả năng hấp phụ hơi thủy ngân tốt hơn. Vì vậy,trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn $CuCl_2$ là hóa chất để biến tính than hoạt tính và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính nhằm thu được vật liệu có khả năng hấp phụ hơi thủy ngân cao hơn.

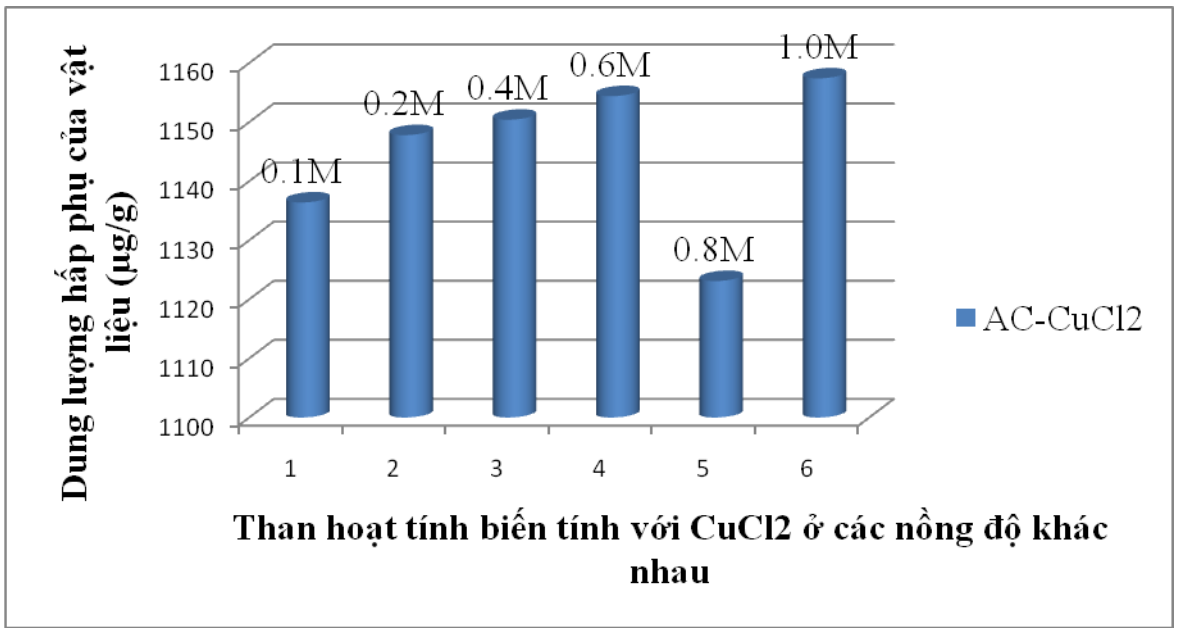


Hình 3.1 Biểu đồ về dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu

3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch $CuCl_2$

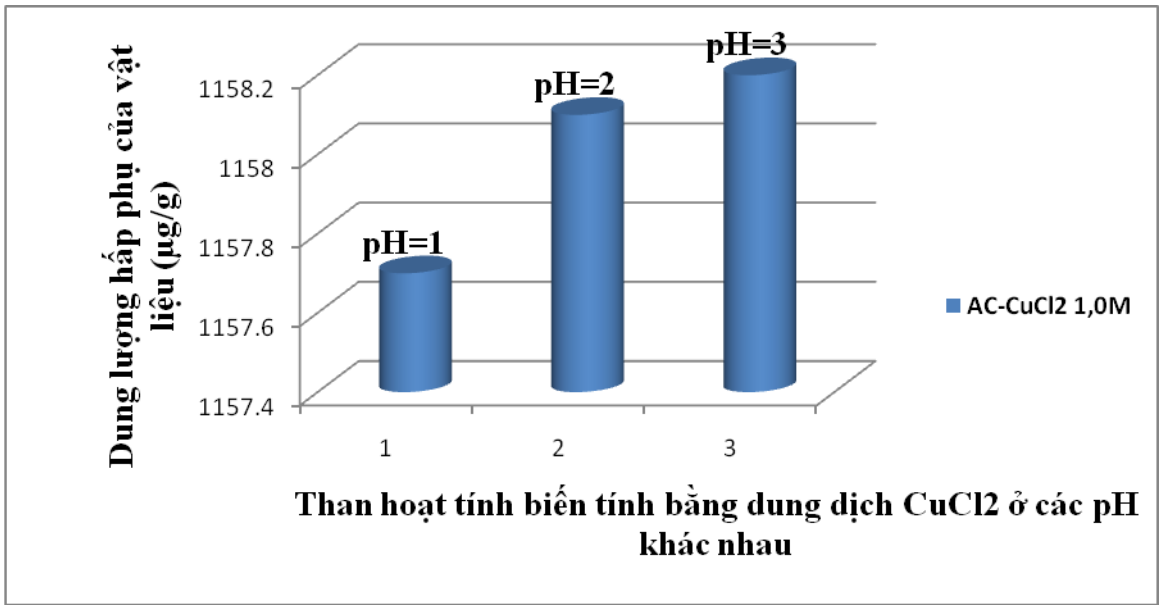
3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $CuCl_2$ đến khả năng hấp phụ hơi Hg

Từ Hình 3.2, chúng tôi nhận thấy than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M cho khả năng hấp phụ hơi thủy ngân tốt hơn. Do vậy trong các bước khảo sát tiếp theo, chúng tôi giữ cố định giá trị nồng độ dung dịch $CuCl_2$ là 1,0M và thay đổi các yếu tố khác.



Hình 3.2 Biểu đồ về dung lượng hấp phụ của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ ở các nồng độ khác nhau

3.3.2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M

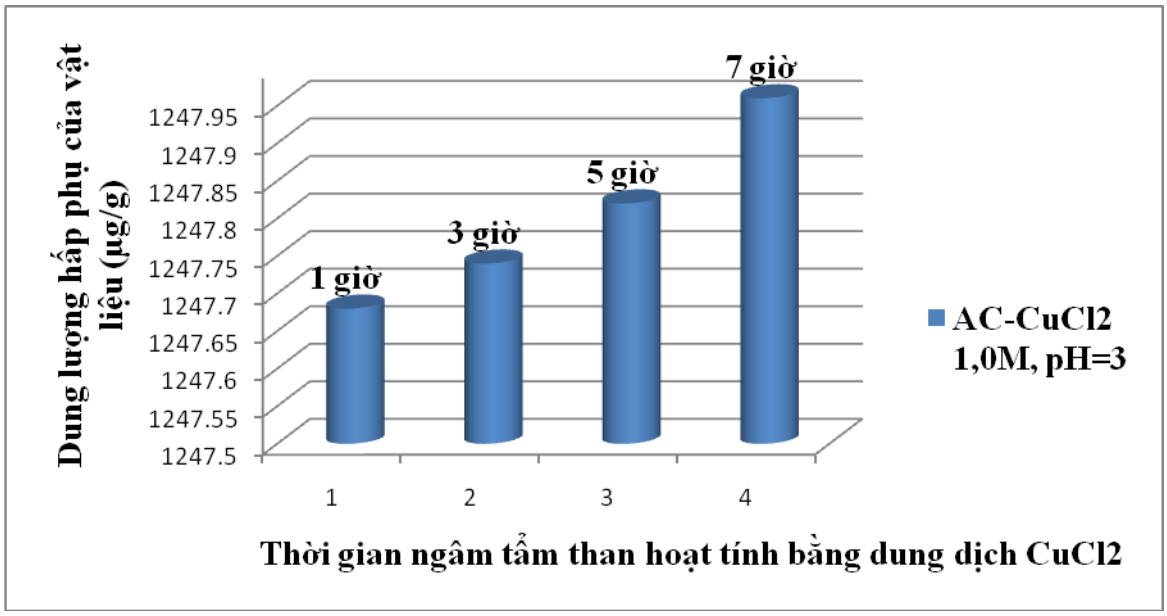


Hình 3.3 Biểu đồ về dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M ở các pH khác nhau

Các kết quả thực nghiệm cho thấy than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M ở pH=3 có khả năng hấp phụ hơi thủy ngân tốt hơn. Do vậy, ở bước khảo sát tiếp theo chúng tôi cố định giá trị pH của dung dịch $CuCl_2$ 1,0M là 3 và thay đổi yếu tố khác.

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm tẩm đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M ở pH=3

Từ kết quả nghiên cứu thể hiện trong Hình 3.4, chúng tôi chọn 7 giờ là thời gian ngâm tẩm thích hợp để thu được vật liệu hấp phụ tốt hơi thủy ngân.



Hình 3.4 Biểu đồ về dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M, pH=3, ở các thời gian ngâm tẩm khác nhau

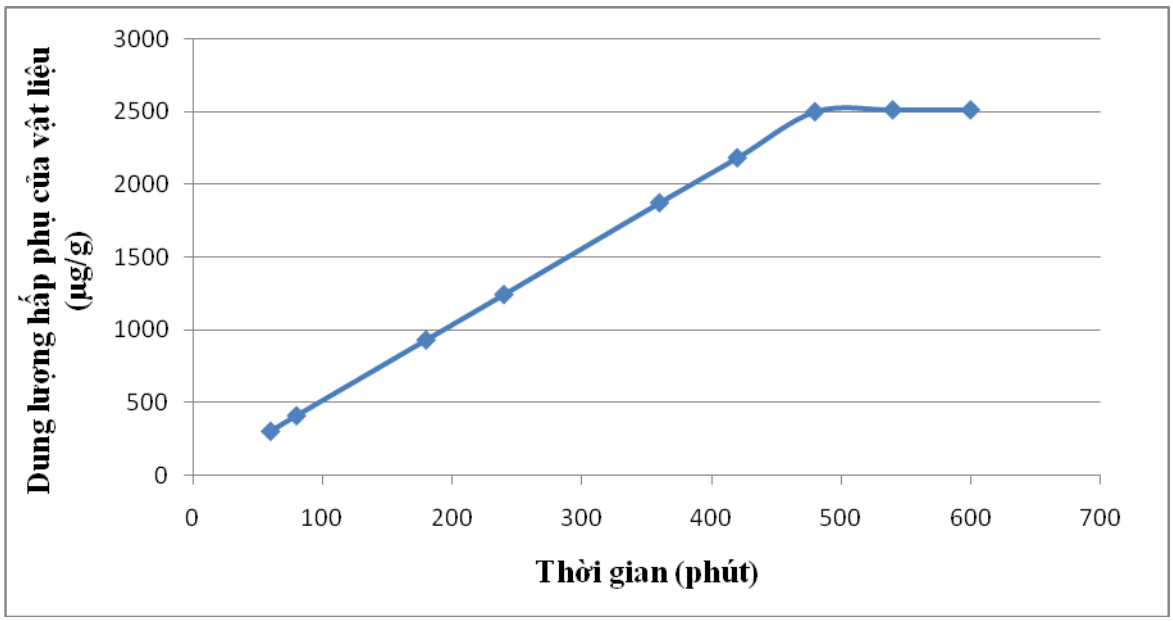
Nhận xét chung:

Kết hợp các kết quả thực nghiệm ở trên, chúng tôi nhận thấy để thu được vật liệu có khả năng hấp phụ tốt hơi thủy ngân, than hoạt tính được ngâm tẩm với dung dịch $CuCl_2$ ở các điều kiện:

- *Nồng độ của dung dịch $CuCl_2$ là 1,0M.*
- *pH của dung dịch $CuCl_2$ đạt giá trị bằng 3.*
- *Thời gian ngâm tẩm than hoạt tính trong dung dịch $CuCl_2$ diễn ra trong 7 giờ.*

3.4. Xác định dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu

Từ kết quả nghiên cứu thời gian đạt cân bằng hấp phụ hơi thủy ngân ở nhiệt độ phòng với lưu lượng khí mang là 1,0 lít/phút, chúng tôi dựng đường hấp phụ của vật liệu. Theo Hình 3.5, chúng tôi nhận thấy sau 480 phút (tức 8 giờ) quá trình hấp phụ hơi thủy ngân đối với vật liệu đạt cân bằng và dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu là 2500 µg/g.

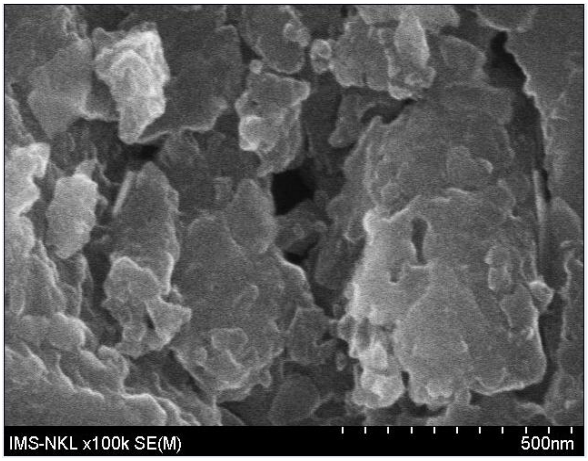


Hình 3.5 Đường hấp phụ của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M, pH=3, 7 giờ

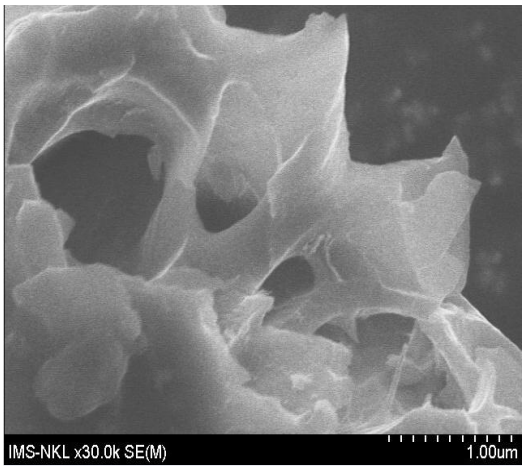
3.5. Đặc trưng của vật liệu được xác định dựa trên dữ liệu phổ SEM, IR, BET và EDS

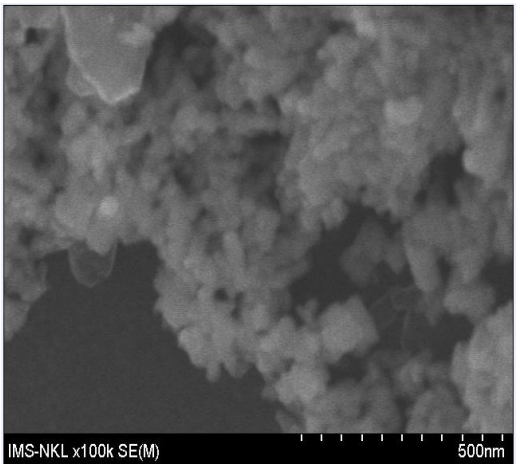
* Những thay đổi bề mặt của than hoạt tính trước và sau khi biến tính đã thể hiện rõ trên phổ SEM. Từ Hình 3.6 và Hình 3.7, chúng tôi nhận thấy hình thái học bề mặt của than hoạt tính sau quá trình ngâm tẩm đã thay đổi. Do vậy, chúng tôi dự đoán đã có sự gắn kết các

phân tử $CuCl_2$ lên bề mặt than, tạo ra các trung tâm phản ứng thuận lợi cho quá trình hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu.



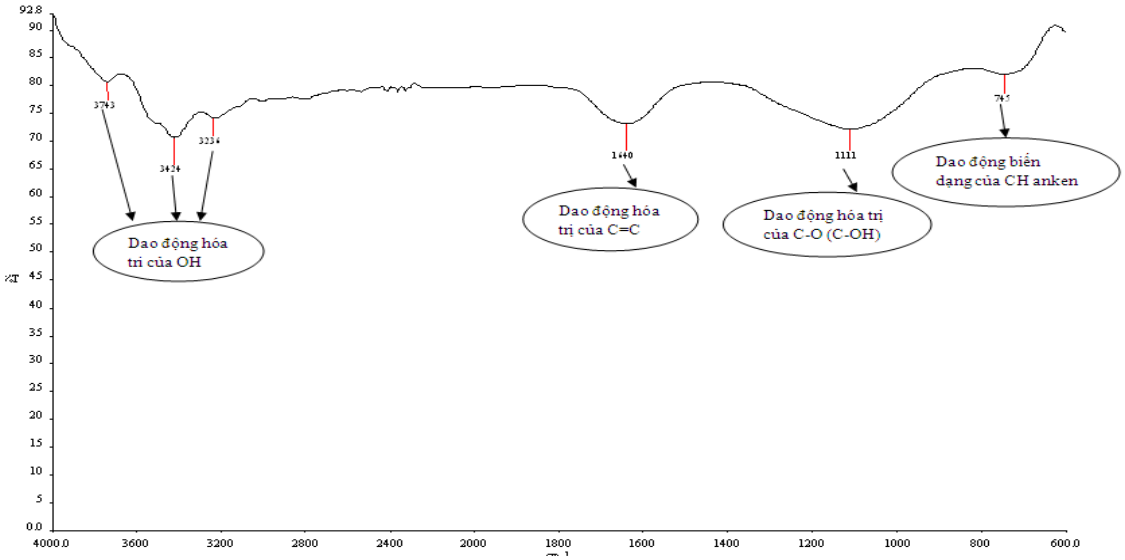
Hình 3.6 Ảnh SEM của than hoạt tính



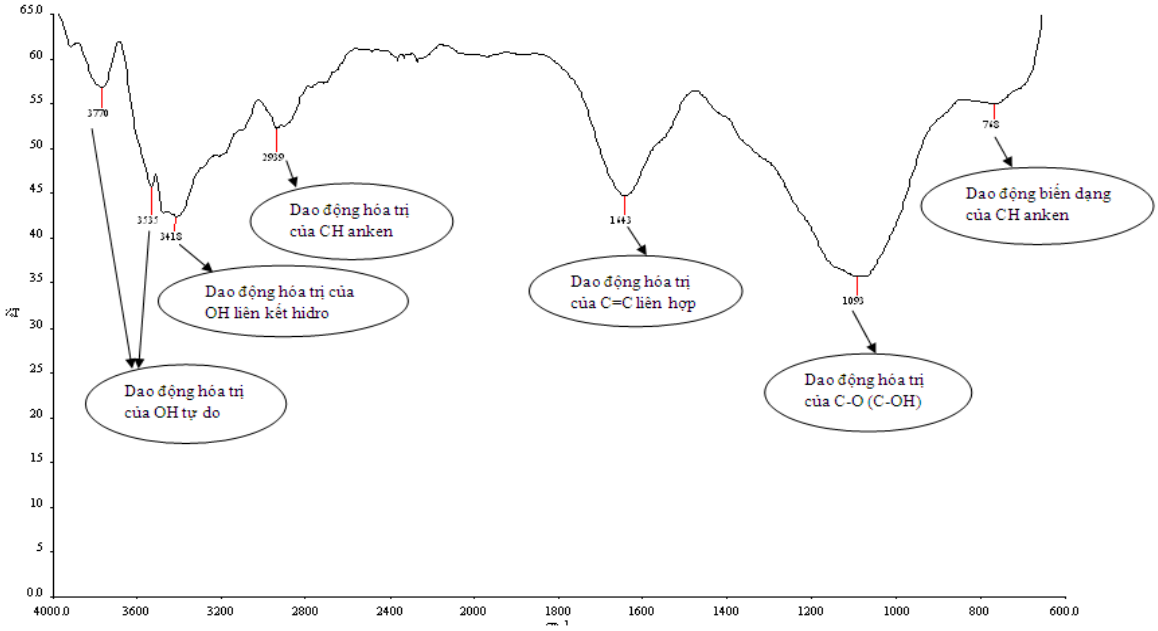


Hình 3.7 Ảnh SEM của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M, pH=3, 7 giờ

* Các nhóm chức trên bề mặt than hoạt tính và than hoạt tính biến tính được thể hiện rõ trên phổ IR. Chúng tôi nhận thấy quá trình ngâm tẩm than hoạt tính đã làm hoạt hóa các nhóm chức trên bề mặt than thể hiện qua số sóng của pic có thay đổi và bề rộng cũng như độ mạnh của pic được tăng cường. Dữ liệu này giúp ta dự đoán khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính phải cao hơn than hoạt tính ban đầu.



Hình 3.8 Phổ hồng ngoại của than hoạt tính



Hình 3.9 Phổ hồng ngoại của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ 1,0M, pH=3, 7 giờ

* Kết quả đo BET đã thể hiện rõ sự thay đổi diện tích bề mặt của vật liệu, diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính và than hoạt tính biến tính theo phương pháp đo 6 điểm cho kết quả theo Bảng 3.3.

Bảng 3.3 Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
Than hoạt tính	516,2658
Than hoạt tính biến tính	470,5595

Với mẫu than hoạt tính biến tính chúng tôi có đo thêm thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp, kết quả đo:

- Thể tích lỗ xốp: 0,20783 cm^3/g.
- Đường kính lỗ xốp: 27,583 A^0.

Từ bảng 3.3, chúng tôi nhận thấy than hoạt tính sau khi ngâm tẩm có diện tích bề mặt riêng giảm so với ban đầu. Như vậy có thể dự đoán, khả năng hấp phụ tăng lên là do trên bề mặt than biến tính đã hình thành các trung tâm hoạt động và tạo được các liên kết chặt chẽ với Hg.

Bảng 3.4 Dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính và than hoạt tính biến tính sau 4 giờ chạy phản ứng

Vật liệu	Dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu (µg/g)
Than hoạt tính	957,4
Than hoạt tính biến tính	1247,96

Kết hợp Bảng 3.3 và Bảng 3.4, chúng tôi nhận thấy quá trình hấp phụ hơi thủy ngân đối với than hoạt tính biến tính diễn ra theo kiểu hấp phụ hóa học.

Từ dữ liệu của phổ SEM, IR chúng tôi nhận thấy quá trình ngâm tẩm than hoạt tính đã tạo ra được vật liệu có bề mặt hoạt hóa tốt, thể hiện khả năng hấp phụ hơi thủy ngân cao hơn so với than hoạt tính ban đầu. Đồng thời dựa trên kết quả đo BET và tính toán dung lượng hấp phụ của than hoạt tính và than hoạt tính biến tính, chúng tôi cho rằng quá trình hấp phụ hơi thủy ngân trên vật liệu tuân theo nhiều cơ chế hấp phụ.

* Thành phần của các nguyên tố trong các mẫu vật liệu: than hoạt tính, than hoạt tính biến tính và than hoạt tính biến tính đã hấp phụ hơi thủy ngân được xác định dựa trên dữ liệu phổ EDS theo Bảng 3.5.

Bảng 3.5 Kết quả phân tích các nguyên tố trong các mẫu vật liệu sau khi chụp phổ EDS

Vật liệu	% khối lượng các nguyên tố									Tổng %
	C	O	Cl	Al	Si	K	Fe	Cu	Hg	
AC	81,84	17,03	0,00	0,22	0,33	0,59	0,00	0,00	0,00	100
AC-$CuCl_2$	81,72	12,96	1,86	0,00	0,09	0,00	0,49	2,89	0,00	100
AC-$CuCl_2$-Hg^0	79,50	13,75	1,96	0,00	0,00	0,19	0,00	3,26	1,33	100

Với kết quả phân tích các nguyên tố của các mẫu vật liệu đã chứng minh bề mặt than hoạt tính được hoạt hóa tốt sau quá trình ngâm tẩm (% khối lượng của các nguyên tố như: Si, Al, O… giảm đáng kể, thay vào đó có sự hình thành của các liên kết mới có mặt của Cu, Cl). Vật liệu đã biến tính thể hiện khả năng hấp phụ hơi thủy ngân tốt và tạo ra các liên kết khá mạnh nên lượng thủy ngân được hấp phụ thể hiện rõ.

⇨Dựa trên các dữ liệu phổ SEM, IR, BET, EDS cho thấy quá trình hấp phụ hơi thủy ngân trên vật liệu có thể xảy ra theo cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học . Việc dùng dung dịch $CuCl_2$ để hoạt hóa than hoạt tính đã làm cho kích hoạt các vị trí tương tác trên bề mặt than, giúp khuếch tán các phần tử Hg^0 vào các lỗ xốp (hấp phụ vật lý). Đồng thời, than hoạt tính sau khi hoạt hóa đã thể hiện tương tác giữa các nhóm chức trên bề mặt vật liệu với Hg^0, hình thành các liên kết mới và giữ thủy ngân lại (hấp phụ hóa học). Trong quá trình này, các phần tử Cu có thể nằm ở dạng kim loại trên bề mặt than, tạo nên hỗn hống khi gặp thủy ngân và giúp bắt giữ thủy ngân trên bề mặt vật liệu.

KẾT LUẬN

Trong thời gian thực hiện luận văn này, chúng tôi đã thu được một số kết quả chính sau:

1. Đã thiết kế, lắp đặt và vận hành thiết bị hấp phụ hơi thủy ngân ở quy mô phòng thí nghiệm. Điều kiện vận hành thiết bị an toàn và ổn định: khí mang hơi thủy ngân là khí N_2 với lưu lượng dòng 1,0 lít/phút; nhiệt độ tạo hơi thủy ngân là 60^0C; hơi thủy ngân sau khi qua cột hấp phụ được hấp thụ vào dung dịch $KMnO_4 – H_2SO_4$.
2. Đã khảo sát so sánh khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính và các loại than hoạt tính biến tính (bằng các hợp chất chứa gốc clorua: HCl, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$). Dựa trên dung lượng hấp phụ của các vật liệu, chúng tôi chọn than hoạt tính biến tính bằng dung dịch $CuCl_2$ là vật liệu phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.
3. Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch $CuCl_2$ và kết quả thu được: nồng độ dung dịch $CuCl_2$ là 1,0M; pH của dung dịch là 3; thời gian ngâm tẩm là 7 giờ. Đã xác định được dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu là 2500 µg/g, thời gian đạt được cân bằng hấp phụ là sau 480 phút.
4. Đã chụp một số phổ SEM, IR, BET và EDS đối với các mẫu vật liệu. Dựa trên dữ liệu phổ thu được, chúng tôi nhận thấy trên bề mặt than hoạt tính sau khi ngâm tẩm với dung dịch $CuCl_2$ đã xuất hiện các vị trí hoạt động hơn và khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu tuân theo nhiều cơ chế hấp phụ. Từ đó, chúng tôi có đề nghị một số phản ứng diễn ra trên bề

mặt vật liệu trong quá trình biến tính vật liệu cũng như trong quá trình vật liệu thực hiện hấp phụ hơi thủy ngân.

Trong thời gian tới chúng tôi sẽ tiếp tục phát triển thêm các nghiên cứu khác về khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu, cũng như đánh giá chi phí sử dụng vật liệu và khả năng áp dụng vào thực tế.

References

Tài liệu tiếng Việt

1. Trần Thị Đà, Đặng Trần Phách (2004), *Cơ sở lý thuyết các phản ứng hóa học*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

2. N. Hiếu (08/2007), "Đèn compact có chứa chất thủy ngân", Việt Báo (Theo – Vn.Media), www.vietbao.vn.

3. Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội (2008), *Cơ sở hóa học Môi trường*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

4. Nguyễn Thị Thu Huyền (2010), *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu có dung lượng hấp phụ cao và khảo sát khả năng tách loại thủy ngân trong quá trình xử lý bóng đèn huỳnh quang thải bỏ*, Luận văn Thạc sĩ Khoa học Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN.

5. Phạm Huyền (07/2007), "Đèn compact chứa thủy ngân: Nguy hại đến mức nào?", An ninh Thủ đô, www.anninhthudo.vn.

6. Hoàng Nhâm (1999), *Hóa học vô cơ*, Tập 3, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.

7. Nhóm PV Tiền Phong (06/2007), "Cẩn thận với thủy ngân trong đèn compact", http://www.tienphong.vn/Tianyon/Index.aspx.

8. Đỗ Quang Trung (2010), "Tóm tắt thuyết minh công nghệ tái chế an toàn bóng đèn huỳnh quang thải bỏ", Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.

9. TS. Mai Thanh Truyết (12/2008), "Hiểm họa thủy ngân trong than nhiệt điện", Y dược Ngày nay, www.yduocngaynay.com.

Tài liệu tiếng Anh

10. A.A. Atia et al. (2009), "Effect of amine type modifier on the uptake behaviour of silica towards mercury(II) in aqueous solution", Desalination 246, pp. 257–274, www.elsevier.com/locate/desal.

11. D.J. Akers, B. Toole-O'Neil (1998), "Coal cleaning for HAP control: cost and performance", *Presented at the International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, March 9– 13.

12. C. Battistoni, E. Bemporad, A. Galdikas, S. Kačiulis, G. Mattogno, S.Mickevičius, V. Olevano (1996), "Interaction of mercury vapour with thin films of gold", Appl. Surf. Sci. 103, pp. 107–111.

13. P. Biswas, C.Y. Wu (2005), "Critical review: nanoparticles and the environment", J. Air Waste Manage. Assoc. 55, pp. 708–746.

14. T. Chien, H. Chu, and H. Hsueh (2003), "Kinetic study on absorption of SO_2 and NO_x with acidic $NaClO_2$ solutions using the spraying column", *Journal of Environmental Engineering*, vol. 129, pp. 967-974.

15. J. Dong, Z. Xu, S.M. Kuznicki (2009), "Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications", Adv. Funct. Mater. 19, pp. 1268–1275.

16. J. Dong, Z. Xu, S.M. Kuznicki (2009), "Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents", Environ. Sci. Technol. 43, pp. 3266–3271.

17. D.D. Ferris, et al. (1992), "Engineering Development of Advanced Physical Fine Coal Cleaning Technologies-Froth Flotation", *ICF Kaiser Engineers Final Report for U.S. Department of Energy Agreement No. DEAC22- 88PC88881*, Dec.

18. R.B. Finkelman, R.W. Stanton, C.B. Cecil, J.A. Minken (1979), "Modes of occurrence of selected trace elements in several Appalachian coals", Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 23– 24, pp. 6 –24.

19. K.C. Galbreath, D.L. Toman, C.J. Zygarlicke, J.H. Pavlish (2000), "Trace element partitioning and transformations during combustion of bituminous and subbituminous U.S. coals in a 7-kW combustion system", Energy Fuels 14 (6), pp. 1265– 1279.

20. S.B. Ghorishi, R.M. Keeney, S.D. Serre (2002), "Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained-flow capture of elemental mercury", Environ. Sci. Technol. 36, pp. 4454–4459.

21. T.C. Ho, A.R. Ghai, F. Guo, K.S. Wang, J.R. Hopper (1998), "Adsorption and desorption of mercury on sorbents at elevated temperatures", Combust. Sci. Tech. 134, pp. 263–289.

22. M. Horvat, V. Lupšina, B. Pihlar (1991), "Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry", Anal. Chim. Acta 243, pp. 71–79.

23. H. Hsi, M.J. Rood, M. Rostam-Abadi (2000), “Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers (ACFs)”, Environ. Sci. Technol. 25, pp. 2785–2791.

24. H. Hsi, M.J. Rood, M. Rostam-Abadi (2002), “Mercury adsorption properties

of sulfur-impregnated adsorbents”, J. Environ. Eng. 128, pp. 1080–1089.

25. H. Hsi, S. Chen, M. Rostam-Abadi (1998), “Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapor from simulated coal combustion flue gases”, Energy Fuels 12, pp. 1061–1070.

26. N.D. Hutson, B.C. Attwood, K.G. Scheckel (2007), “XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon”, Environ. Sci. Technol. 41, pp. 1747–1752.

27. (2006), “International Joint Commission and the Commission for Environmental Cooperation”, Consultation on Emissions from Coal-Fired Electrical Utilities, Quebec, Canada, July 20–21, http://www.ijc.org/rel/pdf/IAQAB-emiss coal-fired uti.pdf, accessed October 2006.

28. P.S. Jacobsen, M.B. Binn, E.I. Wan, M.A. Nowak (1992), “The role of coal preparation in the precombustion control of hazardous air pollutants”, *Proceedings of the 8th Annual Coal Preparation, Utilization, and Environmental Control Contractors’ Conference*, DOE Pittsburgh Energy Technology Center, Pittsburgh,
PA, pp. 412– 419.

29. S. Ho Jeon et al. (2008), “Photocatalytic oxidation of gas-phase elemental mercury by nanotitanosilicate fibers”, Chemosphere 71, pp. 969–974, www.elsevier.com/locate/chemosphere.

30. J. Johnson (2001), “Power plants to limit mercury”, C&EN 79 (1).

31. J. J. Kaczur (1996), “Oxidation chemistry of chloric acid in NO_x/SO_x and air toxic metal removal from gas streams”, Environ. Progr., vol. 15, pp. 245-254.

32. D. Karatza, A. Lancia (2000), “Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon”, Exp. Thermal Fluid Sci. 21, pp. 150–155.

33. T.G. Lee, P. Biswas, E. Hedrick (2001), “Comparison of Hg^0 capture efficiencies of three in situ generated sorbents”, AIChE J. 47, pp. 954–961.

34. S.H. Lee, Y.J. Rhim, S.P. Cho (2006), “Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury”, Fuel 85, pp. 219–226.

35. S.J. Lee et al. (2004), "Removal of gas-phase elemental mercury by iodine- and chlorine-impregnated activated carbons", Atmospheric Environment 38, pp. 4887–4893, , www.elsevier.com/locate/atmosenv.

36. S.S. Lee, J.Y. Lee, T.C. Keener (2008), "Novel sorbents for mercury emissions control from coal-fired power plants", J. Chin. Inst. Chem. Eng. 39, pp. 137–142.

37. Ying Li, Patrick Murphy, Chang-Yu Wu (2008), "Removal of elemental mercury from simulated coal-combustion flue gas using a SiO_2–TiO_2 nanocomposite", Fuel Processing Technology 89, pp. 567-573.

38. Y. Li, C.Y. Wu (2006), "Role of moisture in adsorption, photocatalytic oxidation, and reemission of elemental mercury on a SiO_2–TiO_2 nanocomposite", Environ. Sci. Technol. 40, pp. 6444–6448.

39. Y. Li, C.Y. Wu (2007), "Kinetic study for photocatalytic oxidation of elemental mercury on a SiO2–TiO2 nanocomposite", Environ. Eng. Sci. 24, pp. 3–12.

40. C. J. Lin, and S. O.Pehkonen (1999), "Aqueous phase reactions of mercury with free radicals and chlorine: implications for atmospheric mercury chemistry", Chemosphere, vol.38, pp. 1253 – 1263.

41. S.H. Liu, N.Q. Yan, Z.R. Liu, Z. Qu, H.P.Wang, S.G. Chang, C. Miller (2007), "Using bromine gas to enhance mercury removal from flue gas of coal-fired power plants", Environ. Sci. Technol. 41, pp. 1405–1412.

42. Songtao Liu, Yi Zhao, Chuanmin Chen, Guohua Shi, Xutao Zhang (2010), "Experiment on Hg^0 Removal from Flue Gas by Sodium Chlorite Solution", *Conference on Industrial Electronics and Applicationsis*, 5th IEEE, pp.903-906.

43. W. Liu, R.D. Vidic, T.D. Brown (1998), "Optimization of sulfur impregnation protocol for fixed-bed application of activated carbon-based sorbents for gas-phase mercury removal", Environ. Sci. Technol. 32, pp. 531–538.

44. Y. Liu, D.J.A. Kelly, H. Yang, C.C.H. Lin, S.M. Kuznicki, Z. Xu (2008), "Novel regenerable sorbent for mercury capture from flue gases of coal-fired power plant", Environ. Sci. Technol. 42, pp. 6205–6210.

45. Y. Liu et al. (2010), "Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up", Fuel Processing Technology 91, pp. 1175–1197, www.elsevier.com/locate/fuproc.

46. Y. Liu (2009), "Zeolite-supported silver nanoparticles for coal-fired power plant mercury emission control", Ph.D. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.

47. C. D. Livengood, and M. H. Mendelsohn (1997), "Improved mercury control in wet scrubbing through modified speciation", *Presented at the EPRIDOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium*, Washington, D.C.

48. S.J. Long, D.R. Scott, R.J. Thompson (1973), "Atomic absorption determination of elemental mercury collected from ambient air on silver wool", Anal. Chem. 45, pp. 2227–2233.

49. G.H. Luttrell, J.N. Kohmuench, R.-H. Yoon (2000), "An evaluation of coal preparation technologies for controlling trace element emissions", Fuel Process. Technol. 65–66, pp. 407–422.

50. S. Mendioroz, M.I. Guijarro, P.J. Bermejo, V. Muñoz (1999), "Mercury retrieval from flue gas bymonolithic adsorbents based on sulfurized sepiolite", Environ. Sci. Technol. 33, pp. 1697–1702.

51. MERSORB Mercury Adsorbents (2004), "Design and Performance Characteristics", NUCON Bulletin 11B28 – August, http://www.nucon-int.com.

52. S.J. Miller, G.E. Dunham, E.S. Olson (2000), "Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent", Fuel Process. Technol. 65/66, pp. 343–363.

53. KUANG Min et al. (2008), "Study on mercury desorption from silver-loaded activated carbon fibre and activated carbon fibre", Journal of Fuel Chemistry and Technology, 36(4), pp. 468-473.

54. J.R. Morency, T. Panagiotou, C.L. Senior (2000), "Laboratory duct injection of a zeolite-based mercury sorbent, Proceedings of the 93rd Air & Waste Management Association Annual Conference and Exhibition", Salt Lake City, Utah, June 18–22, A&WMA, Pittsburgh, Pa.

55. C. Neme (1991), "'Electric Utilities and Long-Range Transport of Mercury and Other Toxic Air Pollutants", Center for Clean Air Policy: Washington, DC, Nov.

56. S. Nene, and V. C. Rane (1981), "Kinetics of the absorption of mercury", Indian J. Techno., vol. 19 , pp. 20–25.

57. G.A. Norton, R. Markuszewski (1989), "Trace element removal during physical and chemical coal cleaning", Coal Prep. 7, pp. 55– 68.

58. R. Nowakowski, T. Kobiela, Z.Wolfram, R. Duś (1997), "Atomic forcemicroscopy of Au/Hg alloy formation on thin Au films", Appl. Surf. Sci. 115, pp. 217–231.

59. T. Panagiotou, J.R. Morency, C.L. Senior (2000), "Zeolite-based mercury sorbent laboratory testing and modeling", Prepr. DiV, Fuel Chem. Am. Chem. Soc. 45, pp. 426–430.

60. J.H. Pavlish et al. (2003), "Status review of mercury control options for coal-fired power plants", Fuel Processing Technology 82, pp. 89–165, www.elsevier.com/locate/fuproc.

61. E. Pitoniak, C.Y. Wu, D. Londeree, D. Mazyck, J.C. Bonzongo, K. Powers, W. Sigmund (2003), “Nanostructured silica–gel doped with TiO2 for mercury vapor control”, J. Nanopart. Res. 5, pp. 281–292.

62. E. Pitoniak, C.Y. Wu, D.W. Mazyck, K.W. Powers, W. Sigmund (2005), “Adsorption enhancement mechanisms of silica–titania nanocomposites for elemental mercury vapor removal”, Environ. Sci. Technol. 39, pp. 1269–1274.

63. REN Jian-li, CHEN Jun-jie, LUO Yu-ya (2009), “Research on vapor mercury adsorption by Ca-based sorbents Research on vapor mercury adsorption by Ca-based sorbents”, *International Conference on Energy and Environment Technology*, pp. 504-508.

64. S. Roy (2002), “Absorption of chlorine and mercury in sulfite solutions”, Ph.D. Thesis, The University of Texas at Austin.

65. D.R. Simpson (2005), “Method of removing mercury from exhaust gases”, U.S. Patent 6,962,617 B2.

66. V. A. Skripnik, L. F. Fedorovskaya, L. I. Kravetskii, and I. M. Umanskaya (1979), “Mechanism and kinetics of mercury oxidation by chlorinecontaining solutions”, Zhurnal Prikladnoi Khimii, vol. 52, pp. 1233-1237.

67. F.J. Smit, N. Moro, G.L. Shields, M.C. Jha, T.J. Feeley (1996), “Reduction of toxic trace elements in coal by advanced coal cleaning”, *Proceedings of the 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Vol. 2, Pittsburgh, PA, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA, pp. 879–884.

68. (July 9, 2009), “Sorbents that remove mercury from flue gases”, http://www.tda.com/Library/docs/ Mercury_Sorbents.pdf.

69. R.C. Timpe, M.D. Mann, J.H. Pavlish, P.K.K. Louie (2001), “Organic sulfur and HAP removal from coal using hydrothermal treatment”, Fuel Process. Technol. 1470.

70. U.S. EPA (1997), Mercury Study Report to Congress; EPA-452/R-97-003; U.S. EPA Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, Dec.

71. U.S. EPA (1997), “Mercury Study Report to Congress”, Volume I Executive Summary, EPA-452/R-97-003.

72. R.D. Vidic, D.P. Siler (2001), “Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents”, Carbon 39, pp. 3 –14.

73. T.S. West (1969), “Complexometry with EDTA and Related Reagents”, 3rd ed., BDH Chemicals Ltd., pp.195–196.

74. B. Wu, T.W. Peterson, F. Shadman (2000), “Interactions between vapor-phase mercury compounds and coal char in synthetic flue gas”, Fuel Process. Technol.63, pp. 93–107.

75. C.Y. Wu, T.G. Lee, G. Tyree, E. Arar, P. Biswas (1998), “Capture of mercury in combustion systems by in-situ generated titania particles with UV irradiation”, Environ. Eng. Sci. 15, pp. 137–148.

76. Z. Xu, J. Dong (2008), “Synthesis, characterization, and application of magnetic nanocomposites for the removal of heavy metals from industrial effluents”, in: V. Shah (Ed.), Emerging Environmental Technologies, Springer, USA, pp. 105–148.

77. H. Yang et al. (2007), “Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas”, Journal of Hazardous Materials 146, 1–11, www.elsevier.com/locate/jhazmat

78. R. Yan, D.T. Liang, L. Tsen (2004), “Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapor adsorption”, Fuel 83, 2401–2409.

79. T.Y. Yan (1994), “A novel process for Hg removal from gases”, Ind. Eng. Chem. Res. 33, 3010–3014.

80. Yunpeng Zhang, Jiancheng Wang, Lina Han, Liping Chang, Weiren Bao (2011), “Removal Hg from simulated coal fuel gas over sulfide iron-based sorbent”, *Interational Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring*, Key Laboratory of Coal Science and Technology, pp. 938-941.

81. Zhao L. L. and G. T. Rochelle (1999), “Mercury absorption in aqueous hypochlorite”, Chem. Eng. Sci., vol. 54, pp. 655-662.

82. H. Zeng et al. (2004), “Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon”, Fuel 83, 143–146, www.fuelfirst.com.