

## LOẠI BỎ THUỶ NGÂN DẠNG HƠI BẰNG THAN HOẠT TÍNH BIẾN TÍNH VỚI IODUA

Đến toà soạn 16 - 6 - 2015

Nguyễn Thị Thanh Hải, Nguyễn Thị Hương Giang, Nguyễn Thị Huệ  
Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đỗ Quang Trung, Trần Hồng Côn

Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐH Quốc gia Hà Nội

### SUMMARY

#### REMOVAL OF MERCURY VAPOR BY IODINE IMPREGNATED ACTIVATED CARBON

*Iodine-impregnated activated carbon (AC) was synthesized and applied to remove vapor-phase elemental mercury ( $Hg^0$ ). Adsorption experiments of  $Hg^0$  was tested in a laboratory-scale fixed-bed reactor for KI/AC and  $I_2$ /KI/AC performances on  $Hg^0$  adsorption were compared with AC. Effects of KI,  $I_2$  contents, and temperature were investigated to understand the mechanism of capturing  $Hg^0$ . The results show that Hg removal efficiency increases with the increase of KI or  $I_2$  content and temperature in the case of iodine-impregnated activated carbon, while it decreases with temperature increase for activated carbon. Moreover, when the KI or  $I_2$  content increases, the area of carbon surface decreased and its morphology becomes more complicated.*

*Iodine-impregnated activated carbon has high efficiency for gas-phase  $Hg^0$  removal and the mercury vapor adsorption process on this material complies with the chemical adsorption mechanisms.*

**Keyword:** mercury, adsorption, impregnation, activated carbon, iodine

#### 1. MỞ ĐẦU

Thuỷ ngân là kim loại có tính độc đối với môi trường và có khả năng tích lũy sinh học cao. Lượng thuỷ ngân phát thải vào không khí từ các hoạt động của con người khoảng 2.000 tấn/năm, trong đó 30% từ các nhà máy nhiệt điện đốt than [1]. Trong khí thải lò đốt than đá, thuỷ ngân tồn tại ở các dạng thuỷ ngân nguyên tố ( $Hg^0$ ), thuỷ ngân hoá

trị (II) ( $Hg^{2+}$ ) và dạng liên kết với hạt bụi ( $HgP$ ) [2]. Trong đó, 2 dạng  $Hg^{2+}$  và  $HgP$  có thể dễ dàng loại bỏ bằng các thiết bị kiểm soát ô nhiễm [35]. Dạng  $Hg^0$  rất khó loại bỏ do tính trơ về mặt hoá học và không tan trong nước [4]. Sử dụng than hoạt tính, đặc biệt than hoạt tính được biến tính bề mặt bằng việc gắn kết các hợp chất như lưu huỳnh (S), clorua (Cl) hoặc iodua (I) cho

hiệu quả cao trong việc loại bỏ Hg<sup>0</sup> từ khí thải [5].

Trong nghiên cứu trước [6], nhóm tác giả đã nghiên cứu chế tạo vật liệu than hoạt tính biến tính bằng iodua và đánh giá khả năng loại bỏ ion thủy ngân trong dung dịch nước. Kết quả cho thấy, AC biến tính có dung lượng hấp phụ ion thủy ngân cao hơn AC thông thường. Trong bài báo này sẽ đưa ra các kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu than hoạt tính biến tính bằng iodua.

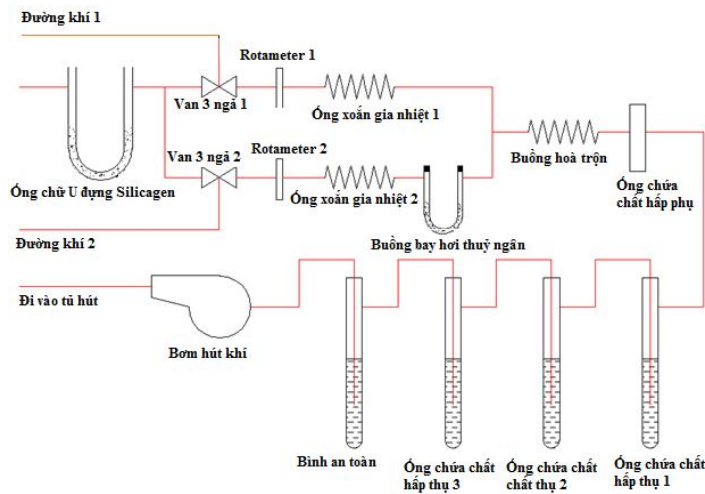
## 2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

Các hóa chất KI, I<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, HCl<sub>d</sub> và H<sub>2</sub>SO<sub>4d</sub> đều đạt độ sạch phân tích, được mua từ hãng Merck (Đức) dùng để biến tính than hoạt tính và hấp thụ thủy ngân. Than hoạt tính Trà Bắc (do Công ty CP Trà Bắc sản xuất) được sử dụng trong nghiên cứu có kích thước  $d < 0,5$  mm.

Nồng độ thủy ngân được xác định bằng thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS-6800 (Shimadzu, Nhật Bản) sử dụng hệ

hóa hơi lạnh MVU có giới hạn phát hiện 0,5 µg/L.

Thiết bị hấp phụ hơi thủy ngân gồm 2 đường khí chính và 2 đường khí phụ. 2 đường khí chính được dẫn qua 1 ống chữ U chứa chất hút ẩm silicagen để tách ẩm, sau đó sẽ dẫn qua 2 van 3 nhánh (van này có chức năng thay đổi khí từ đường khí chính hay đường khí phụ). Tiếp tục đưa 2 dòng khí đi qua 02 thiết bị đo lưu lượng khí (rotameter), sau đó đi qua 2 bộ ống xoắn ruột gà bằng thép không rỉ để gia nhiệt. Một dòng khí được gia nhiệt sẽ dẫn qua ống bay hơi thủy ngân làm bằng thủy tinh để hấp thụ hơi thủy ngân và hòa trộn với dòng khí còn lại, sau đó đi qua ống chứa chất hấp phụ. Sau khi ra khỏi chất hấp phụ, dòng khí được dẫn qua 03 ống nghiệm chứa dung dịch KMnO<sub>4</sub> nhằm hấp thụ lượng hơi thủy ngân còn tồn dư. Để đảm bảo an toàn tuyệt đối, dòng khí sẽ được sục vào một bình chứa nhằm triệt tiêu hàm lượng Hg còn sót lại. Dòng khí sau đó sẽ được thải vào hệ thống ống dẫn khí của tủ hút (hình 1).



Hình 1. Thiết bị nghiên cứu quá trình hấp phụ hơi thủy ngân

## 3. THỰC NGHIỆM

### 3.1. Vật liệu và phương pháp chế tạo

Than hoạt tính (AC) sau khi nghiền đến kích thước  $< 0,5$  mm sẽ được rửa sạch bằng nước

cát, sấy khô ở nhiệt độ 100-110 °C trong 24 giờ, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng và sử dụng cho quá trình biến tính [6].

Cân chính xác lượng  $I_2$  và KI với khối lượng đều là 0,05; 0,25; 0,45; 0,6; 1g và hòa tan trong 20mL nước cất. Đối với  $I_2$  cần dùng một lượng dung dịch KI 20% vừa đủ để hòa tan hoàn toàn, sau đó định mức đến thể tích 20mL. Cân 5g AC cho vào 10 bình tam giác có chứa các dung dịch nêu trên và ký hiệu lần lượt là  $I_2/KI/AC-0,05$ ;  $I_2/KI/AC-0,25$ ;  $I_2/KI/AC-0,45$ ;  $I_2/KI/AC-0,6$ ;  $I_2/KI/AC-1$  và  $KI/AC-0,05$ ;  $KI/AC-0,25$ ;  $KI/AC-0,45$ ;  $KI/AC-0,6$ ;  $KI/AC-1$ . Lắc mẫu với tốc độ 150 vòng/phút trong 15 giờ. Lọc lấy vật liệu, rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ lượng hoá chất dư, sấy ở nhiệt độ  $105^{\circ}C$  trong 24 giờ, để nguội đến nhiệt độ phòng và sử dụng để hấp phụ hơi thủy ngân.

### 3.2. Phương pháp nghiên cứu

*Xác định lượng hơi thủy ngân khi không có vật liệu*

Các điều kiện như lưu lượng dòng khí, nhiệt độ, thời gian được khảo sát để tính toán lượng hơi thủy ngân được tạo ra cũng như để xác định các giá trị tối ưu cho các thí nghiệm hấp phụ hơi thủy ngân. Lưu lượng khí được khảo sát với các giá trị 0,25; 0,5; 0,75; 1 và 1,5 lít/phút (L/p). Thời gian phản ứng được thay đổi từ 2, 4, 6, 8 giờ. Nhiệt độ cung cấp cho dòng khí là 30, 40, 50, 60,  $70^{\circ}C$ . Lượng hơi thủy ngân thoát ra được hấp thụ trong các ống chứa hỗn hợp dung dịch  $KMnO_4$  0,05M,  $HNO_3$  10%.

*Đánh giá khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu*

Cân 0,2 g than hoạt tính/ than hoạt tính sau khi biến tính trộn với 0,8 g cát vàng (đã được rửa sạch, sấy khô và rây đến kích thước  $< 0,5$  mm) cho vào cột chứa chất hấp

phụ. Với các điều kiện tối ưu như lưu lượng khí, thời gian đã được lựa chọn, các loại vật liệu sẽ được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ hơi thủy ngân. Bên cạnh đó, khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của cát cũng được khảo sát, đánh giá.

Dung lượng hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu được tính toán theo biểu thức (1):

$$Q_{(mg/g)} = \frac{m_{hg1} - m_{hg2} - m_{hg3}}{m_{vl}} \quad (1)$$

Trong đó:  $Q$ -dung lượng hấp thụ hơi thủy ngân (mg/g);  $m_{hg1}$ - lượng hơi thủy ngân ban đầu (mg);  $m_{hg2}$ - lượng hơi thủy ngân còn lại (mg);  $m_{hg3}$ - lượng hơi thủy ngân bị cát hấp phụ (mg);  $m_{vl}$ - khối lượng vật liệu hấp phụ sử dụng (g).

## 4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 4.1. Đặc tính của than hoạt tính biến tính

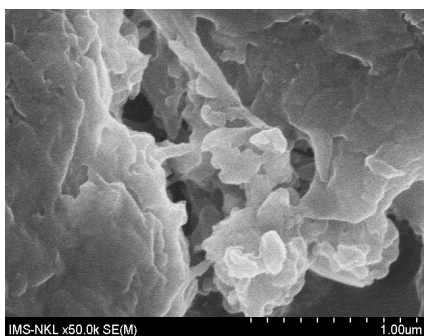
Kết quả đánh giá ảnh hưởng của dung dịch biến tính đến diện tích bề mặt riêng của AC sau khi biến tính thể hiện trong bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt riêng của AC biến tính giảm khi tăng hàm lượng KI hoặc  $I_2$  từ 0,05 - 1g. Điều này có thể do các phân tử I phân tán trong dung dịch xâm nhập vào các lỗ xốp hoặc chiếm diện tích bề mặt rỗng của AC làm giảm diện tích bề mặt. Kết quả này tương tự như nghiên cứu của nhóm tác giả Sung Jun Lee [7] và Pengfei Zhao [8], khi các phân tử I trong dung dịch tăng sẽ làm giảm diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ. Bên cạnh đó, kết quả chụp ảnh SEM cho thấy có sự thay đổi bề mặt của AC trước và sau khi biến tính. Từ hình 2-4 có thể nhận thấy hình thái học bề mặt của AC sau quá trình ngâm tẩm đã thay đổi, điều này cho thấy khả năng xuất hiện của các phân tử I lên bề mặt than.

Bảng 1. Ảnh hưởng của lượng KI và I<sub>2</sub> đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu

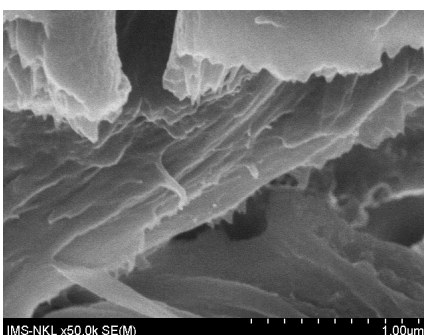
Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)	Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)
AC	956,044		
I <sub>2</sub> /KI/AC-0,05	917,628	KI/AC-0,05	955,633
I <sub>2</sub> /KI/AC-0,25	914,087	KI/AC-0,25	940,412
I <sub>2</sub> /KI/AC-0,6	883,724	KI/AC-0,6	918,147
I <sub>2</sub> /KI/AC-1	866,746	KI/AC-1	916,147



Hình 2. Ảnh SEM của AC



Hình 3. Ảnh SEM của I<sub>2</sub>/KI/AC-0,6

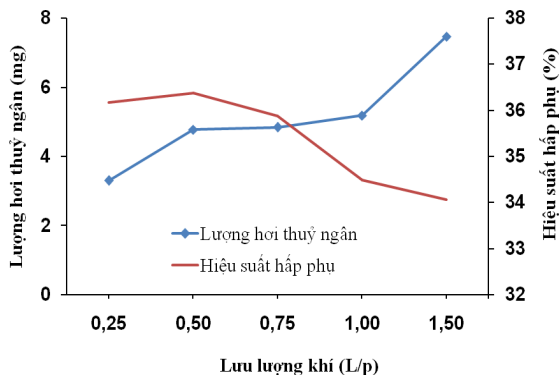


Hình 4. Ảnh SEM của KI/AC-0,6

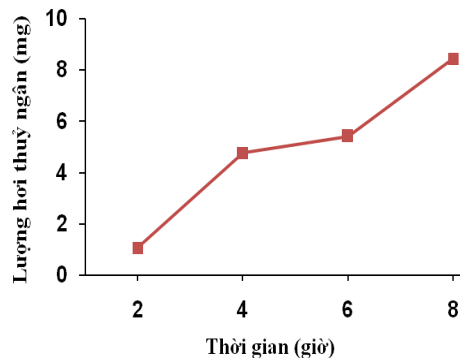
#### 4.2. Khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình tạo hơi thủy ngân

##### Ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí đến quá trình tạo hơi thủy ngân thể hiện trong hình 5 cho thấy khi tốc độ dòng khí tăng từ 0,25 - 1,5L/p, lượng hơi thủy ngân tạo ra tăng từ 3,29 - 7,46 mg. Trong khoảng từ 0,5 - 1 L/p lượng hơi thủy ngân tạo ra tương đối ổn định. Tuy nhiên, khi tốc độ dòng khí tăng từ 0,5 - 1 L/p thì hiệu suất hấp phụ hơi thủy ngân giảm dần do dòng khí đi qua cột chứa chất hấp phụ nhanh sẽ làm giảm khả năng tiếp xúc của hơi thủy ngân với vật liệu. Do đó tốc độ dòng khí 0,5 L/p được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí đến lượng hơi thủy ngân và hiệu suất hấp phụ



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến lượng hơi thủy ngân

Với tốc độ dòng khí 0,5 L/p, khi thời gian tăng từ 2 đến 8 giờ, lượng hơi thủy ngân tăng từ 1,08 - 8,44mg/g (hình 6). Đến 4 giờ, lượng hơi thủy ngân tạo ra tương đối ổn định (4,77mg). Do đó, quá trình khảo sát đánh giá khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu sẽ lựa chọn khoảng thời gian là 4 giờ.

#### 4.3. Đánh giá khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của cát, AC và AC biến tính

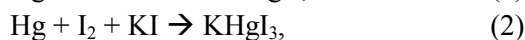
*Khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của cát*

Với các điều kiện tối ưu như lưu lượng khí 0,5 L/p, thời gian phản ứng là 4 giờ, lượng thủy ngân hấp phụ trên 1g cát được tính theo công thức (1) là 0,681 mg. Như vậy, với lượng cát sử dụng để trộn với than hoạt tính là 0,8g thì lượng thủy ngân hấp phụ bởi cát là 0,545 mg. Kết quả này sẽ được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

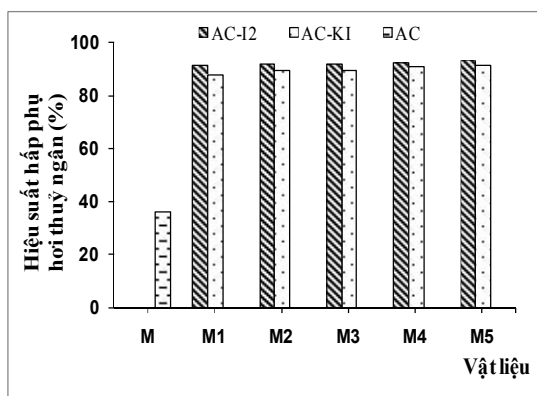
*Ảnh hưởng của hàm lượng KI và I<sub>2</sub>*

Ảnh hưởng của lượng KI và I<sub>2</sub> đến hiệu suất hấp phụ hơi thủy ngân được chỉ ra trong hình 7. Tất cả các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ 40<sup>0</sup>C trong 4 giờ. Kết quả cho thấy hiệu suất loại bỏ hơi thủy ngân của than hoạt tính chưa biến tính chỉ đạt 36% trong khi của than hoạt tính biến tính đạt > 88% và tăng khi lượng KI hoặc I<sub>2</sub> tăng từ 0,05 - 1g. Mặc dù diện tích bề mặt

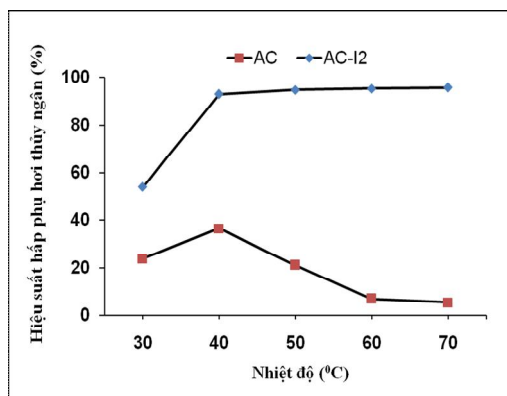
riêng của chất hấp phụ giảm khi tăng lượng KI hoặc I<sub>2</sub> nhưng khả năng hấp phụ hơi thủy ngân lại tăng. Sung Jun Lee et al. (2004) [7] đã chỉ ra rằng quá trình hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính bằng các halogen có xu hướng tuân theo cơ chế hóa học, Hg<sup>0</sup> đã phản ứng với I<sup>-</sup> trên bề mặt chất hấp phụ tạo thành HgI. Các phản ứng có thể được thể hiện như sau (USDOE, 1998) [9].



Kết quả nghiên cứu còn chỉ ra khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính bằng I<sub>2</sub> cao hơn so với KI. Khi hòa tan I<sub>2</sub> bằng KI, trong dung dịch KI<sub>3</sub> tồn tại dạng phức hoà tan tri - iodate (I<sup>3-</sup> ⇌ I<sub>2</sub> + I<sup>-</sup>), I<sub>2</sub> sẽ oxi hóa bề mặt chất hấp phụ làm cho quá trình hấp phụ hơi thủy ngân tăng. Ghorishi et al. (2002) đã cho rằng sự gia tăng chất oxi hóa trong dung dịch biến tính sẽ làm tăng khả năng loại bỏ Hg<sup>0</sup> của chất hấp phụ mặc dù diện tích bề mặt riêng giảm và kích thước lỗ xốp tăng [10].



Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng KI hoặc I<sub>2</sub> đến khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ hơi thủy ngân của các vật liệu được thể hiện trong hình 8. Thí nghiệm được thực hiện với 2 loại vật liệu AC và I<sub>2</sub>/KI/AC-1g trong khoảng thời gian 4 giờ. Các giá trị nhiệt độ được thay đổi từ 30 - 70<sup>0</sup>C. Đối với vật liệu AC, hiệu suất hấp phụ hơi thủy ngân tăng khi nhiệt độ tăng từ 30 - 40<sup>0</sup>C, sau đó giảm mạnh khi nhiệt độ tăng đến 70<sup>0</sup>C. Điều này thể hiện quá trình hấp phụ hơi thủy ngân của AC theo cơ chế vật lý dựa trên lực Van de Waals giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Theo H. Zeng et al (2004), ở giá trị nhiệt độ 50<sup>0</sup>C, các phân tử Hg<sup>0</sup> tạo ra đủ lớp đầy các vị trí hấp phụ trên than, tỉ lệ hấp phụ theo cơ chế hóa học tương đối thấp, chủ yếu theo cơ chế vật lý. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng, lượng hơi thủy ngân tạo ra lớn kèm theo quá trình giải hấp thủy ngân ra khỏi chất hấp phụ làm cho hiệu quả loại bỏ hơi thủy ngân giảm [11].

Đối với I<sub>2</sub>/KI/AC, hiệu suất hấp phụ hơi thủy ngân tăng khi nhiệt độ tăng từ 30 - 70<sup>0</sup>C. F.E. Huggins et al (2003) đã chỉ ra rằng quá trình hấp phụ hơi thủy ngân trên bề

mặt vật liệu có thể xảy ra theo 2 cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học. Hấp phụ vật lý thường chiếm ưu thế khi nhiệt độ thấp và diện tích bề mặt riêng là yếu tố quan trọng để xác định khả năng hấp phụ theo cơ chế vật lý. Trong khi hấp phụ hóa học xảy ra khi có năng lượng hoạt hóa, quá trình hấp phụ hóa học tăng khi nhiệt độ tăng [12]. Khi nhiệt độ tăng sẽ xảy ra phản ứng giữa Hg<sup>0</sup> với I<sup>-</sup> trên bề mặt chất hấp phụ tạo ra HgI. Như vậy, quá trình hấp phụ hơi thủy ngân trên vật liệu I<sub>2</sub>/KI/AC chủ yếu xảy ra theo cơ chế hóa học.

#### 4. KẾT LUẬN

Than hoạt tính biến tính bằng iodua (KI hoặc I<sub>2</sub> và KI) cho hiệu suất loại bỏ hơi thủy ngân lớn hơn 88%, cao hơn so với than hoạt tính ban đầu (36%). Ảnh hưởng của lượng KI và I<sub>2</sub> đến khả năng hấp phụ hơi thủy ngân rất rõ ràng. Hiệu suất hấp phụ tăng khi tăng lượng KI và I<sub>2</sub>, mặc dù diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính biến tính giảm. Bên cạnh đó, khi nhiệt độ phản ứng tăng, khả năng loại bỏ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính tăng, trong khi đối với than

hoạt tính lại giảm. Do đó có thể thấy quá trình hấp phụ hơi thủy ngân của than hoạt tính biến tính chủ yếu xảy ra theo cơ chế hấp phụ hóa học. Ngoài ra, than hoạt tính biến tính bằng  $I_2$  và KI cho khả năng loại bỏ hơi thủy ngân cao hơn so với than hoạt tính biến tính với KI. Sự có mặt của chất oxy hóa  $I_2$  trong dung dịch biến tính đã làm tăng hiệu quả hấp phụ hơi thủy ngân của vật liệu than hoạt tính.

**LỜI CẢM ƠN:** Bài báo này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí từ nguồn đề tài cấp nhà nước KC08.15/11-15. Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ, Ban chủ nhiệm các chương trình trọng điểm cấp nhà nước, chương trình KC.08 đã tạo điều kiện để đề tài được thực hiện.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Morency J R, Panagiotou T, Senior C L., (2002) *Filtration and Separation*, **39** (7) 24-26.
- [2] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, Olson E S, Galbreath K C, Laudal D L., (2003) *Fuel Processing Technology*, **82** (2-3) 89-165.
- [3] Granite E J, Pennline H W, Hargis R A., (2000) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (4) 1020-1029.
- [4] Presto A A, Granite E J., (2006) *Environmental Science & Technology*, **40** (18) 5601-5609.
- [5] Karatza D., Lancia A., Musmarra D., Zucchini C., (2000) *Exp Therm Fluid Sci*, 150-155, **21**.
- [6] N.T.T.Hải, N.T.Huê, N.T.H.Giang, Đ.Q.Trung., (2013) *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, **18** (3) 22-28.
- [7] Lee S J, Seo Y C, Jurng J S, Lee T G., (2004) *Atmospheric Environment* **38** 4887-4893 (2004).
- [8] Zhao P, Guo X, Zheng C., (2010) *Journal of Environmental Sciences* **22** (10) 1629-1636.
- [9] US DOE., (1998) DOE/FETC/TR-98-01.
- [10] Ghorishi S B, Singer C F, Jozewicz W S, Sedman C B, Srivastava R K., (2002) *Journal of the Air & Waste Management Association* **52** 273-278.
- [11] Zeng H, Jin F, Guo J., (2004) *Fuel* **83** 143-146.
- [12] Huggins F E, Yap N, Huffman G P, Senior C L., (2003) *Fuel. Process. Technol.* **82** 167-196.