

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



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

**Sinh viên : Đinh Thị Huệ Linh
Giảng viên hướng dẫn: ThS. Tô Thị Lan Phương**

HẢI PHÒNG - 2012

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

**KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHÌ TRONG
NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU XƯƠNG
SAN HÔ**

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

**Sinh viên : Đinh Thị Huệ Linh
Giảng viên hướng dẫn: ThS. Tô Thị Lan Phương**

HẢI PHÒNG – 2012

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Đinh Thị Huệ Linh

Mã SV: 120258

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Khảo sát khả năng hấp phụ chì trong nước bằng vật liệu xương san hô”.

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

- Thu thập tài liệu tìm hiểu về xương san hô và nước thải chứa chì.
- Tổng hợp các tài liệu tham khảo có liên quan đến nội dung khóa luận.
- Kỹ năng làm thực nghiệm.
- Kỹ năng xử lý và phân tích số liệu.
- Khảo sát sự ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ ion kim loại của vật liệu hấp phụ.

.....
.....

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

- Các số liệu thu được từ thực nghiệm.

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

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

- Phòng thí nghiệm F204, Trường Đại Học Dân Lập Hải Phòng

.....
.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên: **Tô Thị Lan Phương** .

Học hàm, học vị: **Thạc sỹ**.

Cơ quan công tác: **Trường Đại học Dân Lập Hải Phòng**.

Nội dung hướng dẫn:.....

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 02 tháng 09 năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 08 tháng 12 năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Đinh Thị Huệ Linh

ThS. Tô Thị Lan Phương

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2012

Hiệu trưởng

GS.TS.NGŨT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

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

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

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

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

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

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

Hải Phòng, ngày 08 tháng 12 năm 2012

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

ThS. Tô Thị Lan Phương

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn giảng viên Tô Thị Lan Phương đã tận tình giúp đỡ em hoàn thành khóa luận này.

Em cũng xin chân thành cảm ơn tới các Thầy Cô trong ban lãnh đạo nhà trường, các thầy cô trong Bộ môn kỹ thuật Môi trường đã tạo điều kiện giúp đỡ cho em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến bạn bè và gia đình đã tạo điều kiện giúp đỡ em suốt bốn năm học cũng như là thời gian làm khoá luận.

Vì khả năng và sự hiểu biết còn có hạn nên đề tài của em không tránh khỏi sự sai sót. Vậy em kính mong các Thầy Cô góp ý để đề tài của em được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Sinh viên

Đinh Thị Huệ Linh

MỤC LỤC

Trang

| | |
|---|----|
| MỞ ĐẦU | 0 |
| CHƯƠNG I: TỔNG QUAN | 2 |
| 1.1. Các phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm bởi các kim loại nặng | 2 |
| 1.1.1. Phương pháp kết tủa [2] | 2 |
| 1.1.2. Phương pháp trao đổi ion [3] | 2 |
| 1.1.3. Phương pháp điện hóa [2] | 2 |
| 1.1.4. Phương pháp oxi hóa khử [2] | 3 |
| 1.1.5. Phương pháp sinh học [2] | 3 |
| 1.1.6. Phương pháp hấp phụ [6,8] | 3 |
| 1.1.6.1 Các khái niệm | 3 |
| 1.1.6.2. Động học của quá trình hấp phụ [8] | 6 |
| 1.1.6.3. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ | 7 |
| 1.1.6.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp [3,8] | 12 |
| 1.1.6.5. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải [3] | 13 |
| 1.2. Sơ lược về một số kim loại nặng [1,4] | 14 |
| 1.2.1. Kim loại nặng | 14 |
| 1.2.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường [5]. | 15 |
| 1.2.3. Chì [1,4,13] | 15 |
| 1.2.3.1 Nguồn gốc phát sinh của Chì | 15 |
| 1.2.3.2 Đặc tính của Chì | 17 |
| 1.2.3.3 Định tính của Chì | 17 |
| 1.2.3.4 Độc tính của Chì | 18 |
| 1.2.4 Quy chuẩn Việt Nam về nước thải [9] | 20 |
| 1.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ - xương san hô [10,11,12] | 20 |
| 1.3.1 San hô [11] | 20 |
| 1.3.2 Cấu tạo xương san hô [10] | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 1.3.3 Thành phần chủ yếu của san hô | 24 |
| 1.3.4 Phân bố [11] | 24 |
| 1.3.5 Ứng dụng của san hô [12] | 25 |
| CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM | 26 |
| 2.1 Dụng cụ và hóa chất | 26 |
| 2.1.1 Dụng cụ | 26 |
| 2.1.2 Hóa chất | 26 |
| 2.1.3 Nguyên liệu dùng để chế tạo VLHP | 26 |
| 2.1.4 Điều kiện tiến hành thí nghiệm | 26 |
| 2.2 Phương pháp xác định Pb^{2+} | 27 |
| 2.2.1 Phương pháp xác định Pb^{2+} | 27 |
| 2.2.1.1: Nguyên tắc của phương pháp | 27 |
| 2.2.1.2 Hóa chất sử dụng | 27 |
| 2.3 Chế tạo vật liệu hấp phụ từ nguyên liệu xương san hô | 28 |
| 2.4 Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} | 28 |
| 2.5 Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP đối với Pb^{2+} | 29 |
| 2.7 Mô tả quá trình hấp phụ Pb^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir | 30 |
| 2.8 Khảo sát quá trình giải hấp phụ, thu hồi ion kim loại | 31 |
| 2.9 Bước đầu ứng dụng vật liệu hấp phụ vào xử lý nước thải | 31 |
| 2.9.1 Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} | 32 |
| của vật liệu | 32 |
| 2.9.2 Phương pháp xử lý nước thải | 33 |
| 2.9.2.1 Xử lý trên 1 cột hấp phụ | 33 |
| 2.9.2.2 Xử lý trên 2 cột hấp phụ | 33 |
| CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 35 |
| 3.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu | 35 |
| 3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} của VLHP | 36 |
| 3.3 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP | 37 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir | 39 |
| 3.5 Kết quả xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ động trên cột..... | 41 |
| 3.5.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu..... | 41 |
| 3.5.2 Kết quả xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ..... | 43 |
| 3.5.3 Kết quả xử lý nước thải trên 2 cột hấp phụ..... | 44 |
| KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ..... | 47 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 48 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình 1.1: Đường đẳng nhiệt Frenunrllich..... | 10 |
| Hình 1.2: Sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$ | 10 |
| Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt..... | 11 |
| Hình 1.4: Sự phụ thuộc của C_1/q vào C_1 | 11 |
| Hình 1.5: Dạng polyp của san hô tổ ong bộ schleractinia (theo Hickman)..... | 21 |
| Hình 1.6: Dạng polyp của san hô mềm, Alcyonaria (theo Hickman)..... | 21 |
| Hình 1.7: Hình chụp xương san hô..... | 22 |
| Hình 1.8: Mặt cắt ngang của xương..... | 22 |
| Hình 2.1: Quá trình xử lý vật liệu hấp phụ - xương san hô..... | 27 |
| Hình 2.2: Ảnh chụp xương san hô..... | 27 |
| Hình 2.3: Ảnh chụp vật liệu hấp phụ..... | 27 |
| Hình 2.4: Ảnh chụp vị trí lấy mẫu..... | 31 |
| Hình 2.5: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 1 cột hấp phụ..... | 32 |
| Hình 2.6: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 2 cột nối tiếp..... | 33 |
| Hình 3.1: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} | 34 |
| Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP..... | 36 |
| Hình 3.3: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP..... | 37 |
| Hình 3.4 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu Pb^{2+} | 39 |
| Hình 3.5 Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb^{2+} cực đại của vật liệu..... | 39 |
| Hình 3.6 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP..... | 40 |
| Hình 3.7 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Pb^{2+} trên 1 cột hấp phụ | 42 |
| Hình 3.8 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Pb^{2+} trên 2 cột hấp phụ..... | 43 |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|--|----|
| Bảng 1.1: Hàm lượng trung bình của Chì trong một số khoáng chất..... | 15 |
| Bảng 1. 2: Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp..... | 19 |
| Bảng 1.3 Thành phần các chất cấu tạo nên san hô..... | 23 |
| Bảng 2.1 Nồng độ các ion kim loại trong mẫu nước thải..... | 31 |
| Bảng 3.1 Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} | 34 |
| Bảng 3.2 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP..... | 35 |
| Bảng 3.3 Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP..... | 37 |
| Bảng 3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb^{2+} cực đại của VLHP..... | 38 |
| Bảng 3.5 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP..... | 40 |
| Bảng 3.6 Kết quả xử lý Ni^{2+} và Pb^{2+} trên 1 cột hấp phụ..... | 41 |
| Bảng 3.7 Kết quả xử lý Pb^{2+} trên 2 cột hấp phụ..... | 43 |

MỞ ĐẦU

Hiện nay, thế giới đang rung hồi chuông báo động về thực trạng ô nhiễm môi trường toàn cầu. Ước tính hàng năm có khoảng 3 triệu người chết vì ô nhiễm môi trường. Vấn đề giải quyết ô nhiễm đang là mối quan tâm của mọi quốc gia. Nằm trong bối cảnh chung của thế giới, môi trường Việt Nam cũng đang xuống cấp cục bộ. Cùng với sự phát triển không ngừng của các ngành công nghiệp là việc phát thải ra môi trường các chất ô nhiễm, tác động tiêu cực trực tiếp đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Nguyên nhân chính dẫn đến ô nhiễm môi trường là do nguồn nước thải, khí thải,.. của các khu công nghiệp, khu chế xuất,... Các nguồn nước thải này đều chứa nhiều ion kim loại nặng như: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ,... nhưng trước khi đưa ra ngoài môi trường hầu hết chưa được xử lý hoặc xử lý sơ bộ, do vậy đã gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước.

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách loại các ion kim loại nặng khỏi môi trường nước, như: phương pháp hóa lý (phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion,...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học,... Trong đó hấp phụ là một trong những phương pháp có nhiều ưu điểm so với các phương pháp khác, vì các vật liệu sử dụng làm chất hấp phụ tương đối phong phú, dễ điều chế, không đắt tiền, thân thiện với môi trường. Đây là vấn đề đang và được nhiều nhà khoa học quan tâm, nghiên cứu. Do vậy việc tìm kiếm và nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ có khả năng xử lý các ion kim loại gây ô nhiễm nước là rất cần thiết. Một trong những vật liệu sử dụng để hấp phụ kim loại đang được nhiều người quan tâm là các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên như: vỏ trấu, bã mía, lõi ngô, vỏ sò, xỉ than... San hô là một loài sinh vật phổ biến rất nhiều tại vùng biển Việt Nam. Bộ xương san hô có cấu tạo chính từ thành phần đá vôi, với đặc điểm có rất nhiều lỗ rỗng li ti bên trong, có khả năng giữ lại một số chất trên bề mặt nên đây có thể là một vật liệu có khả năng hấp phụ. Do đó, em chọn đề tài: ***“Khảo sát khả năng hấp phụ Chì trong nước bằng vật liệu xương san hô.”***

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1. Các phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm bởi các kim loại nặng

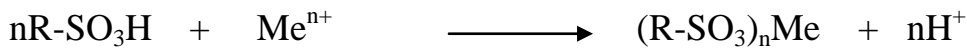
1.1.1. Phương pháp kết tủa [2]

Đây là phương pháp thông dụng để xử lý nước thải chứa KLN kết hợp với đông keo tụ. Phương pháp này dựa trên phản ứng hóa học giữa chất đưa vào nước thải với kim loại cần tách, ở độ pH thích hợp sẽ tạo thành hợp chất kết tủa và được tách ra khỏi nước thải bằng phương pháp lắng.

Đối với phương pháp kết tủa, độ pH của dung dịch đóng vai trò rất quan trọng vì độ hòa tan của kim loại trong dung dịch phụ thuộc pH. Ở một giá trị pH nhất định của dung dịch, nồng độ kim loại vượt quá nồng độ bão hòa thì sẽ bị kết tủa. Để điều chỉnh pH, các hóa chất thường dùng là sữa vôi, soda và xút. Khi xử lý nước thải chứa kim loại cần chọn tác nhân trung hòa và điều chỉnh pH thích hợp.

1.1.2. Phương pháp trao đổi ion [3]

Phương pháp trao đổi ion được ứng dụng để làm sạch nước thải khỏi kim loại nặng như: Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd, Hg... Phương pháp này sẽ cho phép thu hồi các chất có giá trị và đạt mức độ làm sạch cao. Nhựa trao đổi ion có thể tổng hợp từ các chất vô cơ hay hữu cơ có gắn các nhóm như: $-SO_3H$, $-COOH$, amin... Các cation và anion được hấp phụ trên bề mặt nhựa trao đổi ion.



Khi nhựa trao đổi ion đã bão hòa, người ta khôi phục lại cationit và anionit bằng dung dịch axit loãng hoặc bazơ loãng.

1.1.3. Phương pháp điện hóa [2]

Dựa trên cơ sở của quá trình oxi hóa khử để tách kim loại trên các điện cực nhúng trong nước thải chứa kim loại khi cho dòng điện chạy qua. Bằng phương pháp này cho phép tách các ion kim loại ra khỏi nước thải, không bổ sung hóa

chất, song thích hợp với nước thải có nồng độ kim loại cao (trên 1g/l), chi phí điện năng khá lớn.

1.1.4. Phương pháp oxy hóa khử [2]

Để làm sạch nước thải người ta có thể sử dụng pemanganat Kali, H_2O_2 , oxy trong không khí, ozon, MnO_2 ... Trong quá trình oxy hóa, các chất độc hại trong nước thải được chuyển thành các chất ít độc hơn và tách ra khỏi nước. Quá trình này tiêu tốn một lượng lớn các tác nhân hóa học, do đó quá trình oxy hóa chỉ được dùng khi các tạp chất gây nhiễm bẩn trong nước thải không thể bị tách bằng phương pháp khác.

Phương pháp làm sạch nước thải bằng quá trình khử được ứng dụng trong các trường hợp khi nước thải chứa các chất bị khử. Phương pháp này được dùng rộng rãi để tách các hợp chất Hg, Cr, As... ra khỏi nước thải.

1.1.5. Phương pháp sinh học [2]

Một số loài thực vật, vi sinh vật trong nước sử dụng kim loại như chất vi lượng trong quá trình phát triển sinh khối như bèo tây, bèo tở ong, tảo, cỏ ventiver, rong đuôi chồn... Với phương pháp này, nước thải có nồng độ KLN nhỏ hơn 60mg/l và bổ sung đủ chất dinh dưỡng (nitơ, photpho), các nguyên tố vi lượng cần thiết khác cho sự phát triển của các loài thực vật như rong tảo. Phương pháp này cần diện tích lớn và nếu nước thải có lẫn nhiều kim loại thì hiệu quả xử lý kém.

1.1.6. Phương pháp hấp phụ [6,8]

1.1.6.1 Các khái niệm

**Sự hấp phụ [2,3]:*

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí – rắn, lỏng – rắn, khí – lỏng, lỏng – lỏng). Đây là một phương pháp nhiệt tách chất, trong đó các cấu tử xác định từ hỗn hợp lỏng hoặc khí được hấp phụ trên bề mặt chất rắn, xốp.

Chất hấp phụ là chất mà phần tử ở lớp bề mặt có khả năng hút các phần tử của các pha khác nằm tiếp xúc với nó.

Chất bị hấp phụ là chất bị hút ra khỏi pha thể tích đến tập trung trên bề mặt chất hấp phụ.

Thông thường quá trình hấp phụ là một quá trình tỏa nhiệt.

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Vander Waals giữa phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ, liên kết này yếu, dễ bị phá vỡ.

Hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học giữa bề mặt chất hấp phụ và phân tử chất bị hấp phụ, liên kết này bền, khó bị phá vỡ.

Trong thực tế, sự phân biệt giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt. Một số trường hợp tồn tại cả quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Ở vùng nhiệt độ thấp xảy ra quá trình hấp phụ vật lý, khi tăng nhiệt độ khả năng hấp phụ vật lý giảm và khả năng hấp phụ hóa học tăng lên.

**Giải hấp phụ:*

Giải hấp phụ là quá trình chất bị hấp phụ ra khỏi lớp bề mặt chất hấp phụ. Giải hấp phụ dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi đối với quá trình hấp phụ. Giải hấp phụ là phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ để có thể tiếp tục sử dụng lại nó nên nó mang đặc trưng về hiệu quả kinh tế.

Một số phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ [3]:

- Phương pháp nhiệt: được sử dụng cho các trường hợp chất bị hấp phụ bay hơi hoặc sản phẩm phân hủy nhiệt của chúng có khả năng bay hơi.
- Phương pháp hóa lý: có thể thực hiện tại chỗ, ngay trong cột hấp phụ nên tiết kiệm được thời gian, công tháo dỡ, vận chuyển, không vỡ vụn chất hấp phụ và có thể thu hồi chất bị hấp phụ ở trạng thái nguyên vẹn. Phương pháp hóa lý có thể thực hiện theo cách: chiết với dung môi, sử dụng phản ứng oxi hóa khử, áp đặt các điều kiện làm dịch chuyển cân bằng không có lợi cho quá trình hấp phụ.

- Phương pháp vi sinh: là phương pháp tái tạo khả năng hấp phụ của chất hấp phụ nhờ vi sinh vật.

**Cân bằng hấp phụ [5,8]:*

Hấp phụ vật lý là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang (hỗn hợp tiếp xúc với chất hấp phụ). Theo thời gian, lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược trở lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ phản hấp phụ thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

**Dung lượng hấp phụ cân bằng (tải trọng hấp phụ) [3,5,6]:*

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

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

Trong đó:

q : dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)

C_i : nồng độ dung dịch đầu (mg/l)

C_f : nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

V : thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l)

m : khối lượng chất hấp phụ (g)

Cũng có thể biểu diễn đại lượng hấp phụ theo khối lượng chất hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt chất hấp phụ.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m \cdot S} \quad (1.2)$$

S : diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ.

**Hiệu suất hấp phụ:*

Hiệu suất hấp phụ là tỷ số giữa nồng độ dung dịch bị hấp phụ và nồng độ dung dịch ban đầu

$$H = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (1.3)$$

H : hiệu suất hấp phụ (%).

1.1.6.2. Động học của quá trình hấp phụ [8]

Quá trình hấp phụ từ pha lỏng trên bề mặt của chất hấp phụ gồm 3 giai đoạn:

- Chuyển chất từ lòng pha lỏng đến bề mặt ngoài của hạt chất hấp phụ: chất hấp phụ trong pha lỏng sẽ được chuyển dần đến bề mặt của hạt chất hấp phụ nhờ đối lưu. Ở gần bề mặt hạt luôn có lớp màng giới hạn làm cho sự truyền chất và nhiệt bị chậm lại.

- Khuếch tán vào các mao quản của hạt: sự chuyển chất từ bề mặt ngoài của chất hấp phụ vào bên trong diễn ra phức tạp. Với các mao quản đường kính lớn hơn quãng đường tự do trung bình của phân tử thì diễn ra khuếch tán phân tử. Với các mao quản nhỏ hơn thì khuếch tán Knudsen chiếm ưu thế. Cùng với chúng còn có cơ chế khuếch tán bề mặt, các phân tử dịch chuyển từ bề mặt mao quản vào trong lòng hạt, đôi khi giống như chuyển động trong lớp màng (lớp giới hạn).

Hấp phụ là bước cuối cùng diễn ra do tương tác của bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Lực tương tác này là các lực vật lý và khác nhau đối với các phân tử khác nhau, tạo nên một tập hợp bao gồm các lớp phân tử nằm trên bề mặt, như một lớp màng chất lỏng tạo nên trở lực chủ yếu cho giai đoạn hấp phụ.

Quá trình hấp phụ làm bão hoà dần từng phần không gian hấp phụ, đồng thời làm giảm độ tự do của các phân tử bị hấp phụ nên luôn kèm theo sự toả nhiệt.

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

1.1.6.3.1. Mô hình động học hấp phụ

Đối với hệ hấp phụ lỏng – rắn, quá trình động học hấp phụ xảy ra theo các giai đoạn chính sau:

- Khuếch tán của các chất bị hấp phụ từ pha lỏng tới bề mặt chất hấp phụ.
- Khuếch tán bên trong hạt hấp phụ.
- Giai đoạn hấp phụ thực sự: các phân tử bị hấp phụ chiếm chỗ các trung tâm hấp phụ.

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định toàn bộ quá trình động học hấp phụ. Với hệ hấp phụ trong môi trường nước, quá trình khuếch tán thường chậm và đóng vai trò quyết định [9]

Sự tích tụ chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn gồm hai quá trình:

- *Khuếch tán ngoài*: khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ từ pha mang đến bề mặt vật rắn.
- *Khuếch tán trong*: khuếch tán các phân tử bị hấp phụ vào trong lỗ xốp.

Như vậy lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn sẽ phụ thuộc vào 2 quá trình khuếch tán. Tải trọng hấp phụ sẽ thay đổi theo thời gian tới khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Gọi tốc độ hấp phụ là biến thiên độ hấp phụ theo thời gian, ta có:

$$R = \frac{Dx}{Dt}$$

Khi tốc độ hấp phụ phụ thuộc bậc nhất vào sự biến thiên nồng độ theo thời gian thì:

$$R = \frac{Dx}{Dt} = \beta.(C_i - C_f) = k.(C_m - q) \quad (1.4)$$

Trong đó:

x : nồng độ chất bị hấp phụ (mg/l)

t : thời gian (giây)

β : hệ số chuyển khối

C_i : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu (mg/l)

C_f : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t (mg/l)

k : hằng số tốc độ hấp phụ

C_m : tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g)

q : tải trọng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g)

1.1.6.3.2. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Có thể mô tả quá trình hấp phụ dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm đó ở một nhiệt độ xác định. Đường đẳng nhiệt hấp phụ được thiết lập bằng cách cho một lượng xác định chất hấp phụ vào một lượng cho trước dung dịch có nồng độ đã biết của chất bị hấp phụ.

Với chất hấp phụ là chất rắn, chất bị hấp phụ là chất lỏng thì đường đẳng nhiệt hấp phụ được mô tả qua các phương trình đẳng nhiệt: phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Henry, phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Frenundrich, và phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir...[3,8]

a, Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Henry

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Henry: là phương trình đẳng nhiệt đơn giản mô tả sự tương quan tuyến tính giữa lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt pha rắn và nồng độ (áp suất) của chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng:

$$a = K.P \quad (1.5)$$

Trong đó:

- K : hằng số hấp phụ Henry
- a : lượng chất bị hấp phụ (mol/g)
- P : áp suất (mmHg)

Từ số liệu thực nghiệm cho thấy vùng tuyến tính này nhỏ. Trong vùng đó, sự tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn là không đáng kể.

b, Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Frenundrich

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Frenundrich là phương trình thực nghiệm có thể sử dụng để mô tả nhiều hệ hấp phụ hóa học hay vật lý. Các giả thiết của phương trình như sau:

- Do tương tác đẩy giữa các phân tử, phân tử hấp phụ sau bị đẩy bởi phân tử hấp phụ trước, do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng nhiệt độ che phủ bề mặt.
- Do bề mặt không đồng nhất, các phân tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn hơn, về sau chỉ còn lại các trung tâm

hấp phụ có nhiệt hấp phụ thấp hơn. Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm mũ:

$$q = k.C_f^{1/n} \quad (1.6)$$

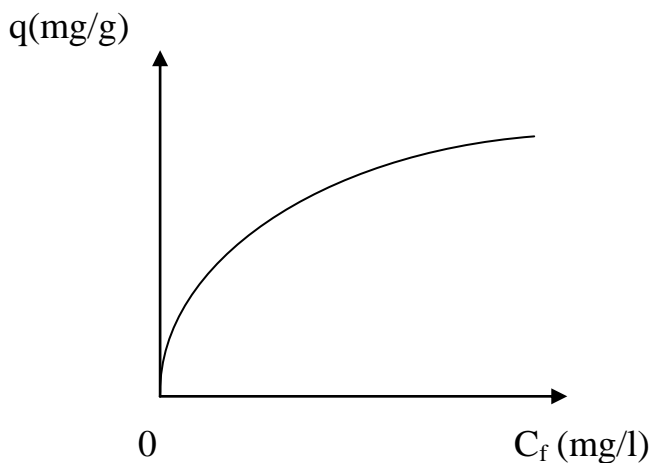
Trong đó:

- q : tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)
- k : dung lượng hấp phụ (ái lực chất hấp phụ đối với bề mặt chất hấp phụ). Hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bề mặt và các yếu tố khác.
- C_f : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l)
- n : cường độ hấp phụ, hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn >1.

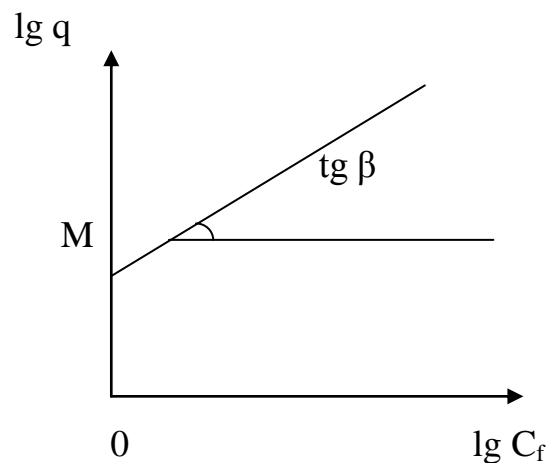
Phương trình Freundlich phản ánh khá sát số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

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

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_f \quad (1.7)$$



Hình 1.1: Đường đẳng nhiệt Frenunrlich



Hình 1.2: Sự phụ thuộc lgq vào lgC_f

$$\text{tg}\beta = \frac{1}{n}$$

$$\text{OM} = \lg k$$

c, Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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

- Các phân tử được hấp phụ đơn lớp phân tử trên bề mặt chất hấp phụ (tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại mỗi trung tâm xác định).
- Sự hấp phụ là chọn lọc (mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân).
- Giữa các phân tử chất hấp phụ không có tương tác qua lại với nhau.
- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng, tức sự hấp phụ xảy ra trên bất kì chỗ nào thì nhiệt hấp phụ vẫn là một giá trị không đổi. Hay trên bề mặt chất hấp phụ không có những trung tâm hoạt động.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

$$q = C_m \cdot \frac{b \cdot C_1}{1 + b \cdot C_1} \quad (1.8)$$

Trong đó:

q : tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

C_m : tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g)

b : hằng số, chỉ ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ

Khi $b \cdot C_1 \ll 1$ thì $q = C_m \cdot b \cdot C_1$ mô tả vùng hấp phụ tuyến tính.

Khi $b \cdot C_1 \gg 1$ thì $q = C_m$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa.

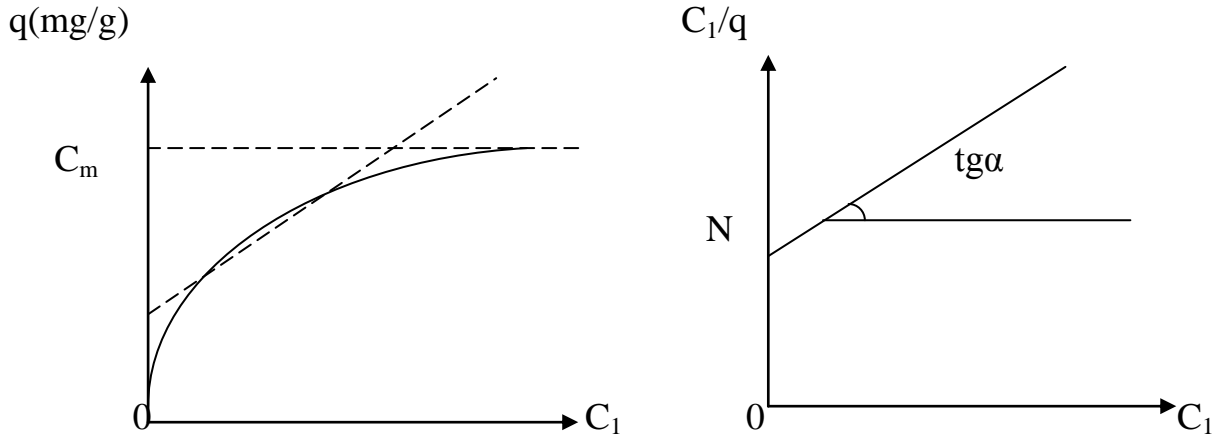
Khi nồng độ chất hấp phụ nằm giữa 2 giới hạn trên thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đường cong.

Để xác định các hằng số trong quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, ta có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình về phương trình đường thẳng:

$$\frac{C_1}{q} = \frac{1}{C_m} + \frac{C_1}{C_m \cdot b} \quad (1.9)$$

$$q \quad b.C_m \quad C_m$$

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của C_1/q vào C_1 sẽ xác định các hằng số trong phương trình Langmuir.



Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Hình 1.4: Sự phụ thuộc của C_1/q vào C_1

Langmuir:
$$tg\alpha = \frac{1}{C_m} \qquad ON = \frac{1}{b.C_m}$$

1.1.6.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp [3,8]

Hấp phụ là một quá trình phức tạp, nó chịu ảnh hưởng bởi một số yếu tố sau:

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

- b, Độ xốp của chất hấp phụ: khi kích thước mao quản trong chất hấp phụ giảm thì sự hấp phụ từ dung dịch thường tăng lên. Nhưng đến một giới hạn nào đó, kích thước mao quản quá nhỏ sẽ cản trở sự đi vào của chất bị hấp phụ.

- c, Nhiệt độ: khi tăng nhiệt độ sự phụ thuộc trong dung dịch giảm, tuy nhiên đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng làm cho nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ cũng có thể tăng lên.

- d, pH của môi trường: ảnh hưởng nhiều lên tính chất bề mặt của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong dung dịch, nên cũng ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ.

Ngoài ra còn có các yếu tố khác như: nồng độ của chất tan trong dung dịch, áp suất đối với chất khí, quá trình hấp phụ cạnh tranh đối với các chất bị hấp phụ.

1.1.6.5. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải [3]

Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải công nghiệp vì nó cho phép tách loại đồng thời nhiều chất bẩn (bao gồm cả chất vô cơ và chất hữu cơ) từ một nguồn nước bị ô nhiễm và tách loại tốt ngay khi chúng ở nồng độ thấp. Bên cạnh đó, sử dụng phương pháp hấp phụ còn tỏ ra có ưu thế hơn các phương pháp khác vì giá thành xử lý thấp.

Triển vọng của hấp phụ sinh học:

Phương pháp hấp phụ sinh học là phương pháp hấp phụ sử dụng VLHP tự nhiên, sinh khối thô hoặc sinh khối thải ra từ các hoạt động nông nghiệp. Một vài dạng sinh khối có thể hấp phụ chọn lọc đối với kim loại nặng. Bằng cách điều khiển đặc tính của VLHP mà người ta có thể thu được nồng độ kim loại xác định trong quá trình hấp phụ và giải hấp. Nước thải công nghiệp sau khi xử lý có thể đạt mức nồng độ các ion kim loại cỡ ppb, đồng thời kim loại được thu hồi sau khi giải hấp.

Về khía cạnh thương mại, hấp phụ sinh học có thể cạnh tranh được với phương pháp sử dụng nhựa trao đổi ion là phương pháp rất phổ biến hiện nay. Sức hấp dẫn chính của hấp phụ sinh học chính là giá thành. VLHP sinh học có giá thành chỉ bằng khoảng 1/10 giá thành của nhựa trao đổi ion. Nếu như phương pháp nhựa trao đổi ion được xem như là một kỹ thuật đã được phát triển từ khá lâu thì hấp phụ sinh học vẫn đang ở giai đoạn phát triển đầu tiên và sẽ tiếp tục được hoàn thiện về phương thức thực hiện để đạt được tính khả thi cao.

VLHP sinh học sau khi bão hòa có thể dễ dàng giải hấp để tái sử dụng, đồng thời nồng độ kim loại rửa giải ra được làm giàu lên cao gấp nhiều lần so với nồng độ kim loại có trong nước thải đầu vào.

1.2. Sơ lược về một số kim loại nặng [1,4]

1.2.1. Kim loại nặng

**Khái niệm:*

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5g/cm^3 .

Nhiều kim loại nặng có vai trò quan trọng cho dinh dưỡng của động vật và thực vật. Chúng đóng một vai trò thiết yếu trong biến dưỡng ở mô và sự phát triển. Các kim loại cần thiết gồm Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, ... Nhu cầu đối với kim loại nặng ở các sinh vật khác nhau thay đổi khác nhau nhưng đều ở mức vi lượng. Sự mất cân đối nghiêm trọng có thể dẫn đến tử vong, trong khi đó, sự mất cân bằng vừa vượt qua ngưỡng cho phép làm cho sinh vật giảm sinh trưởng và yếu ớt. Một số kim loại nặng như Pb, Hg, Cd... có thể gây độc ở nồng độ thường quan sát được trong đất và nước.

Trong tự nhiên kim loại tồn tại trong 3 môi trường: môi trường không khí, môi trường nước, môi trường đất. Trong những điều kiện thích hợp kim loại nặng trong môi trường nước có thể phát tán vào trong môi trường đất hoặc khí.

Trong môi trường nước thì kim loại nặng tồn tại dưới 3 dạng khác nhau và đều có thể ảnh hưởng tới sinh vật, đó là: (1) hòa tan, (2) bị hấp thụ bởi các thành phần vô sinh hoặc hữu sinh và lơ lửng trong nguồn nước hoặc lắng tụ xuống đáy và (3) tích tụ trong cơ thể sinh vật. Các chất hòa tan trong nguồn nước dễ bị các sinh vật hấp thụ. Các độc chất kỵ nước có thể lắng xuống bùn đáy, ở dạng keo, khó bị sinh vật hấp thụ. Tuy nhiên, cũng có một số sinh vật đáy có thể sử dụng chúng qua đường tiêu hóa hay hô hấp. Các độc chất trở thành trầm tích đáy có thể tái hoạt động khi lớp trầm tích bị xáo trộn. Độc chất có thể tích tụ trong cơ thể sinh vật tại các mô khác nhau, qua quá trình trao đổi chất và thải trở lại môi trường qua con đường bài tiết.

Kim loại nặng trong nước làm ô nhiễm cây trồng khi các cây trồng này được tưới bằng nguồn nước có chứa kim loại nặng hoặc đất trồng cây bị ô nhiễm bởi

nguồn nước có chứa kim loại nặng chảy qua. Do đó kim loại nặng trong môi trường nước có thể đi vào cơ thể con người thông qua con đường ăn hoặc uống.

Nguyên nhân chủ yếu gây ô nhiễm kim loại nặng là Sự tập trung công nghiệp và đô thị hoá cao độ gây tác động lớn đối với môi trường, trong đó có môi trường nước. Quá trình đổ vào môi trường nước nước thải công nghiệp và nước thải độc hại không xử lý hoặc xử lý không đạt yêu cầu. Ô nhiễm nước bởi kim loại nặng có tác động tiêu cực tới môi trường sống của sinh vật và con người. Kim loại nặng tích lũy theo chuỗi thức ăn thâm nhập và cơ thể người. Nước mặt bị ô nhiễm sẽ lan truyền các chất ô nhiễm vào nước ngầm, vào đất và các thành phần môi trường liên quan khác.

1.2.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường [5]

Các kim loại nặng ở nồng độ vi lượng là các nguyên tố dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển bình thường của con người. Tuy nhiên nếu như vượt quá hàm lượng cho phép chúng lại gây ra các tác động hết sức nguy hại tới sức khỏe con người.

Các kim loại nặng xâm nhập vào cơ thể thông qua các chu trình thức ăn. Khi đó, chúng sẽ tác động đến các quá trình sinh hóa và trong nhiều trường hợp dẫn đến những hậu quả nghiêm trọng về mặt sinh hóa. Các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm - SH, - SCH₃ của các nhóm enzym trong cơ thể. Vì thế các enzym bị mất hoạt tính, cản trở quá trình tổng hợp protein của cơ thể.

1.2.3. Chì [1,4,13]

1.2.3.1 Nguồn gốc phát sinh của Chì

**Nguồn tự nhiên:*

Trong tự nhiên, Chì là nguyên tố vi lượng có trong thành phần của vỏ trái đất. Hàm lượng Chì có trong vỏ trái đất khoảng 13,0 µg/g. Chì tồn tại trong khoảng 84 khoáng chất, điển hình là galen PbS. Hàm lượng Chì trong một số khoáng chất tiêu biểu được cho ở bảng dưới đây:

Bảng 1.1: Hàm lượng trung bình của Chì trong một số khoáng chất

GVHD: ThS. Tô Thị Lan Phương

Sinh viên: Đinh Thị Huệ Linh – MT1201

| <i>Khoáng chất</i> | <i>Hàm lượng Chì ($\mu\text{g/g}$)</i> |
|-------------------------------------|---|
| Ultramafic – igneous (đá hóa thành) | 1 |
| Basaltic – igneous | 6 |
| Granitic – igneous | 18 |
| Đá phiến sét và đất sét | 20 |
| Đá phiến sét đen | 30 |
| Đá vôi | 9 |
| Đá cát kết (sa thạch) | 12 |

(Nguồn Lê Huy Bá – Độc học môi trường, 2000)

**Nguồn nhân tạo:*

Lượng chì tiêu thụ trên thế giới ngày một tăng do vậy lượng chì thải ra môi trường ngày càng lớn. Các nguồn thải ra chì chính là:

- + Khai thác quặng có chứa chì như: mỏ chì sunfit (PbS), chì cacbonat (PbCO_3) và chì sunfat (PbSO_4)...
- + Tinh luyện chì.
- + Sản xuất pin, acquy có sử dụng điện cực chì.
- + Sử dụng xăng có pha chì.
- + Quá trình luyện thép.
- + Sản xuất chất màu, thuốc trừ sâu có sử dụng chì và một số quá trình sản xuất khác.

1.2.3.2 Đặc tính của Chì

Chì là một chất độc bản chất, có ảnh hưởng quan trọng trong môi trường sinh thái.

Chì là nguyên tố thuộc nhóm IV trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học. Chì có hai trạng thái oxy hóa bền là Pb(II) và Pb(IV) và có 4 đồng vị bền là ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . Trong môi trường, nó tồn tại chủ yếu dưới dạng Pb^{2+} trong các hợp chất vô cơ và hữu cơ.

Chì là kim loại nặng ($M = 207,1$; $d = 11,3 \text{ g/cm}^3$) màu xám xanh, nóng chảy ở nhiệt độ $327,5^\circ\text{C}$ và sôi ở nhiệt độ 1744°C . Chì có tính mềm, dễ cán mỏng, dễ cắt và dễ định hình. Chính vì vậy mà Chì được dùng nhiều trong công nghiệp và trong cuộc sống ngay từ thời xa xưa.

Chì được coi là mềm và nặng nhất trong tất cả các kim loại thông thường. Tuy nhiên, chỉ cần bổ sung một lượng nhỏ các nguyên tố như antimon, arsen, đồng hay kim loại kiềm thổ là có thể tăng độ cứng của Chì lên đáng kể. Vì vậy, trong công nghiệp chế tạo máy, Chì thường được sử dụng dưới dạng hợp kim.

Chì có mật độ phân tử cao, hấp thụ tia X tốt. Đồng thời, các đồng vị của Chì là những đồng vị bền vững nhất trong các dãy phóng xạ: sự phân rã liên tục của các nguyên tố này trong dãy phóng xạ cuối cùng đều tạo thành đồng vị của Chì.

Hơi Chì có vị ngọt ở họng nên trong quá khứ người ta lén cho Chì vào trong rượu để làm cho rượu ngọt. Hiện nay, một số rượu thuốc ở Trung Hoa cũng như một số thuốc cổ truyền vẫn thịnh hành ở vùng Trung Đông đều chứa một lượng Chì đáng kể.

Về mặt phản ứng với các axit, Chì khó bị tác dụng bởi HCl, H_2SO_4 loãng. Nhưng H_2SO_4 đặc đun nóng tác dụng với Chì cho PbSO_4 và tạo khí SO_3 . Chì hòa tan trong HNO_3 tạo thành Chì nitrat và khí NO_2 .

1.2.3.3 Định tính của Chì

- Tác dụng với H_2S trong môi trường clohydric cho kết tủa PbS đen.

- Tác dụng với KI cho kết tủa vàng tan trong nước nóng và lại kết tinh thành tinh thể vàng óng khi để nguội.
- Tác dụng với K_2SO_4 cho kết tủa màu vàng $PbSO_4$ tan trong dung dịch KOH và không tan trong axit axetic.
- Tác dụng với HCl và H_2SO_4 đều cho kết tủa clorua và sunfat.
- Chì có ái lực mạnh với lưu huỳnh, trong tự nhiên thường tồn tại dưới dạng sunfit.
- Chì nguyên chất ở trong không khí thường được phủ nhanh bởi một lớp oxit mỏng PbO .
- Chì khó bị ăn mòn, Chì tan trong các axit sunfuric và nitric đậm đặc.
- Trong các hợp chất, Chì có số oxy hóa là +2 và +4. Những hợp chất của Chì +2 thì bền hơn.

Chì và các hợp chất của Chì là những chất độc. Chì không bị phân hủy và có khả năng tích tụ trong cơ thể sinh vật thông qua chuỗi thức ăn.

1.2.3.4 Độc tính của Chì

Cách đây 8000 năm khi loài người bắt đầu luyện chì bên cạnh khói, chì là chất độc nhân tạo trong khí quyển. Ngày nay ngộ độc chì vẫn tiếp tục là một bệnh do tiếp xúc với độc tố chì trong nghề nghiệp và môi trường, tuy đây là một bệnh có thể phòng ngừa được. Các tác động của chì lên quá trình sinh hóa, đặc biệt lên quá trình tổng hợp heme (heme là nhóm thay thế chứa nguyên tố sắt màu đỏ $C_{34}H_{32}N_4O_4Fe$ của hemoglobin và myoglobin) cả ở người lớn và trẻ em. Khi nồng độ chì trong máu cao người ta thấy:

- + Tăng tỉ lệ protoporphyrin ở hồng cầu.

+ Tăng đào thải coproporphyrin và axit δ - aminolevulinic trong nước tiểu, vì vậy axit này không được tích lũy trong cơ thể.

+ Do thiếu heme để tổng hợp hemoglobin nên gây bệnh thiếu máu khi nồng độ chì lên tới $1.92\mu\text{mol/l}$ ($40\mu\text{g/dl}$).

+ Chì ảnh hưởng đến hệ thần kinh, hệ sinh sản và máu của con người và động vật, chì được tích lũy trong xương và máu. Khi bị nhiễm độc chì thì sẽ ảnh hưởng có hại tới chức năng của trí óc, thận, gây vô sinh, sảy thai và tăng huyết áp.

+ Trẻ em dễ bị ngộ độc chì hơn người lớn vì cơ thể của trẻ em hấp thụ chì dễ dàng hơn và ít có khả năng đào thải chúng. Một số kết quả nghiên cứu cho ta thấy nhiễm độc chì làm giảm mạnh chỉ số thông minh (IQ) của trẻ em ở tuổi đi học. Một số đánh giá cho thấy cứ 10mg/dl tăng về chì trong máu sẽ gây ra mức giảm từ 1 đến 5 điểm IQ đối với trẻ em bị nhiễm chì. Nhiễm chì làm cho hệ thần kinh luôn căng thẳng, phạm tội và sự rối loạn trong tập trung chú ý ở trẻ em từ 7-11 tuổi. Ở tuổi trung niên nhiễm độc chì sẽ làm cho huyết áp tăng gây nhiều rủi ro về bệnh tim mạch. Khác với các hoá chất mà tác động lên sức khoẻ khi ở nồng độ thấp còn chưa chắc chắn, việc nhiễm chì mặc dù ở mức thấp cũng sẽ bị ngộ độc cao. Dù mức chì 10mg/dl là mốc giới hạn có ảnh hưởng đến sức khoẻ, nhiều nhà khoa học không cho là ở mức thấp hơn là không có hại đến cơ thể con người. Một số nghiên cứu đã phát hiện ra tác hại đối với trẻ em khi mức chì trong máu mới từ $5-10\text{mg/dl}$.

Trong trẻ em đô thị các nước đang phát triển phần lớn các em dưới 2 tuổi có mức chì trung bình trong máu lớn hơn 10mg/dl . Một cuộc khảo sát tại 17 điểm nghiên cứu của Trung Quốc đã xác định được từ 65-99.5% trẻ em sống trong vùng công nghiệp và giao thông phát triển mạnh có mức chì trong máu vượt 10mg/dl . Ngay cả các vùng ngoại vi có đến 50% trẻ em có mức chì trong máu không chấp nhận được. Ở Châu Phi mặc dù trình độ công nghiệp hoá và mức sử

dụng ô tô tương đối thấp song ô nhiễm chì vẫn là một vấn đề nghiêm trọng. Tại Nigeria 15-30% trẻ em ở các đô thị có mức chì trong máu lớn hơn 25mg/dl.

**Dấu hiệu và triệu chứng:*

+Chì và hơi chì làm cho mắt, cổ họng và mũi đau rất khi tiếp xúc.

+ Sau vài tháng tiếp xúc với chì ở nồng độ thấp: kém thông minh, mất trí, da tái do thiếu máu , chán ăn, đau đầu, nôn, đau bụng, mệt mỏi, có vị kim loại trong miệng.

+ Với nồng độ cao có thể bị nôn dữ dội, đau khớp, cổ tay, bàn chân rã rời, co giật, đau bụng.

1.2.4. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải [9]

QCVN 40:2011/ BTNMT quy định giá trị tối đa cho phép các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả thải ra nguồn tiếp nhận nước thải.

Bảng 1. 2: Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

| STT | Thông số | Đơn vị | Giá trị C | |
|-----|----------|--------|-----------|-----|
| | | | A | B |
| 1 | Chì | mg/l | 0.1 | 0.5 |

Trong đó:

C : giá trị của thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp.

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

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

1.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ - xương san hô [10,11,12]

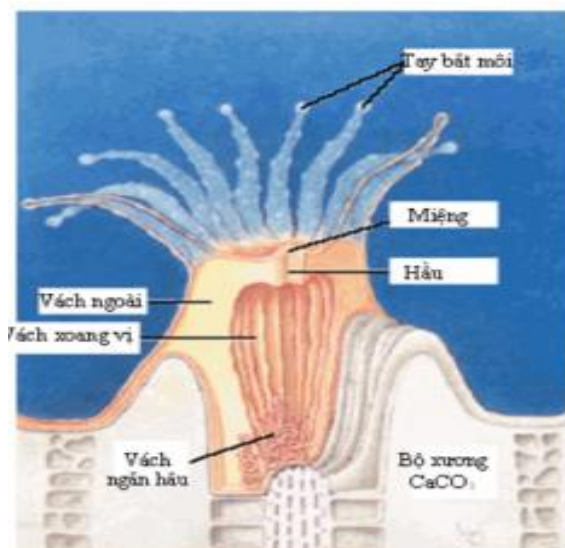
1.3.1 San hô [11]

San hô là các sinh vật biển bậc thấp thuộc lớp San hô, tồn tại dưới dạng các thể polyp nhỏ giống hải quỳ, sống bám cố định vào các giá thể nhờ bộ xương bằng vôi. San hô tiết ra một chất chủ yếu là carbonat hình thành khung vôi để bảo vệ các cơ thể sống polyp chỉ nằm ở phần đầu khung xương. Khi polyp sinh sản và phát triển, các khung carbonat cũng lớn dần lên và phát triển nhiều nhánh.

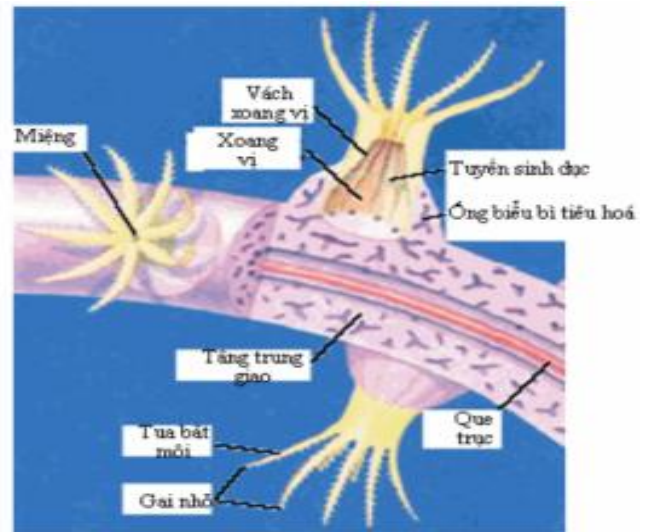
Hầu hết san hô phụ thuộc vào ánh sáng mặt trời, chúng sống ở vùng biển:

- Trong và nông, thường ở độ sâu không tới 60m.
- Nhiệt độ 22–29°C (nhiệt độ trung bình hàng năm).
- Nước trong, độ đục thấp.
- Ít chất dinh dưỡng.
- Độ mặn ổn định.

1.3.2 Cấu tạo xương san hô [10]



Hình 1.5: Dạng polyp của san hô tổ ong bộ schleroactinia (theo Hickman)



Hình 1.6: Dạng polyp của san hô mềm, Alcyonaria (theo Hickman)

Bộ xương bằng đá vôi hay chất sừng. San hô đơn độc và tập đoàn có cấu tạo cơ thể phần thịt mềm và bộ xương rất phát triển. Ở san hô 6 ngăn (*Hexacoralia*), bộ xương được hình thành do tế bào lớp ngoài ở phần đế của từng cá thể tiết ra,

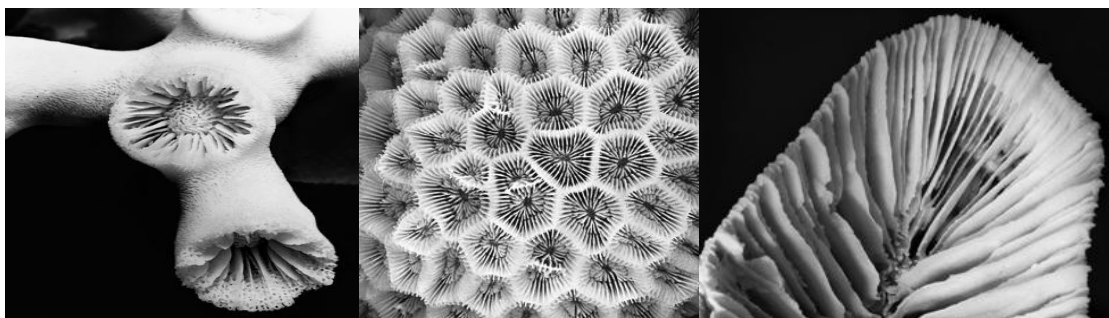
tạo thành các tia đâm sâu vào cơ thể con vật sau đó chúng liên kết với nhau để tạo thành bộ xương vững chắc.

Fungia là san hô 6 ngăn đơn độc. Bộ xương có hình đĩa hẹp, đôi khi hơi lõm ở mặt dưới, các vách có độ cao khác nhau: vách càng cao thì sinh trưởng càng thấp. *Galaxea* là san hô 6 ngăn tập đoàn với bộ xương của các polyp nằm sát bên nhau, dính liền ở thành ngoài. *Symphillia* là san hô 6 ngăn tập đoàn, mức độ dính của các polyp cao hơn.

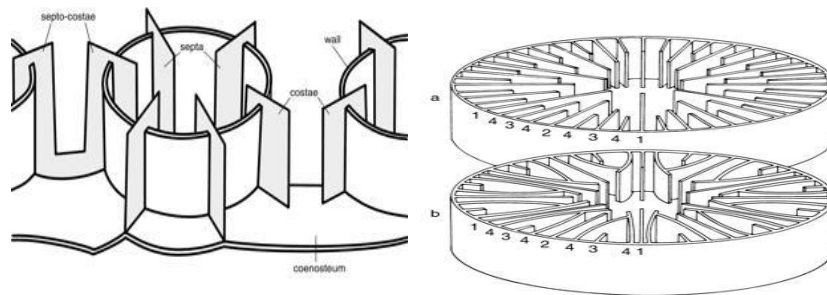
Ở san hô 8 ngăn (*Octocorallia*), bộ xương nằm trong tầng trung giao, do các tế bào xương bằng chất sừng, thấm canxi, ghép với nhau và thường có màu sắc khác nhau (đỏ, đen, nâu...). Như vậy bộ xương san hô 8 ngăn cơ bản khác rất nhiều so với bộ xương 6 ngăn.

Tubipora là san hô 8 ngăn tập đoàn có bộ xương gồm những ống dài ghép song song với nhau. Mỗi ống là phần xương của polyp trong tập đoàn, xoang rỗng của ống xương ứng với xoang vị của polyp, cuối ống xương về phía dưới là phần đáy của polyp, hợp thành phần đế của tập đoàn. Dọc theo các ống xương có các cầu nối liên kết các ống lại với nhau, đó cũng chính là cầu nối giữa các tập đoàn. Trong quá trình phát triển các tầng mới được hình thành và tập đoàn sẽ có cấu tạo nhiều lớp.

Gorgonia có bộ xương không còn phân biệt được từng xương riêng biệt của mỗi cá thể: cả tập đoàn có một bộ xương chung dưới dạng 1 trụ cứng có nhiều nhánh, nằm trong phần mềm của các cá thể tập đoàn. Các polyp cá thể *Gorgonia* thường mọc thẳng góc với bề mặt nhô cao lên trên phần mềm phủ bên ngoài trụ xương.



Hình 1.7: Hình chụp xương san hô



Hình 1.8: Mặt cắt ngang của xương

Bộ xương là một cấu tạo đặc biệt của san hô, có tác dụng nâng đỡ và bảo vệ, thích nghi với lối sống cố định. Tuy nhiên, chính bộ xương đã cản trở bước tiến hóa xa hơn của nhóm động vật này, tách chúng ra khỏi con đường phát triển chung của giới động vật.

1.3.3 Thành phần chủ yếu của san hô

Bảng 1.3 Thành phần các chất cấu tạo nên san hô

| <i>Tên các chất</i> | <i>Thành phần (%)</i> |
|--------------------------------|-----------------------|
| CaO | 53.2 |
| SiO ₂ | 2.2 |
| Al ₂ O ₃ | 1.2 |
| MgO | 1.2 |
| P ₂ O ₅ | 0.67 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.4 |
| SO ₂ | 0.3 |
| Na ₂ O | 0.17 |
| K ₂ O | 0.02 |
| Các chất dễ bay hơi | 41.84 |
| Tổng | 100 |

(Nguồn Kajiyama, 1975, United States Patent)

1.3.4 Phân bố [11]

Các rạn san hô sinh trưởng xung quanh các sườn dốc của lục địa hoặc các bờ lục địa. Chúng được biết đến như các rạn viền.

Vùng biển Việt Nam có tới 550 loài san hô khác nhau, 3200 km bờ biển cùng 4000 đảo và quần đảo có san hô phân bố rộng rãi từ Bắc tới Nam. Rạn san hô tập trung với mật độ cao ở vùng biển Nha Trang, Trường Sa, Hoàng Sa, biển Hòn Mun – Khánh Hòa, vịnh Hạ Long, vùng biển Côn Đảo. Quần đảo Hoàng Sa

và Trường Sa là hai vùng san hô tốt nhất Việt Nam. Đây được xem là trung tâm đa dạng sinh học biển thế giới nằm trong trung tâm phát triển san hô lớn nhất thế giới.

Hàng năm, lượng san hô chết đi là khá lớn do các hoạt động tự nhiên và nhân tạo như: sự nóng lên của Trái đất, lượng khí CO₂ tăng, hoạt động đánh bắt hải sản, do ô nhiễm môi trường, thảm họa tự nhiên.... Vì vậy, trữ lượng xương san hô ở Việt Nam nói riêng và thế giới nói chung là rất lớn.

1.3.5 Ứng dụng của san hô [12]

Xương san hô được ứng dụng trong ngành y học: trong răng - hàm - mặt, trong các bệnh lý gây chèn ép tủy do hẹp ống sống (do thoái hóa xương hoặc đĩa đệm, chèn ép vào lòng tủy).

Năm 2003 bắt đầu dùng san hô để tạo hình những phần khiếm khuyết xương cho bệnh nhân bị tổn thương xương hàm, xương gò má, xương hốc mắt...

Hoá thạch san hô là vật chỉ thị quan trọng của các địa tầng trong nghiên cứu địa chất.

Rạn san hô bảo vệ bờ biển chống xói lở, ngăn chặn các tác động của sóng biển.

Làm sạch môi trường...

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1 Dụng cụ và hóa chất

2.1.1 Dụng cụ

- Cân kỹ thuật
- Cân phân tích
- Tủ sấy
- Máy lắc
- Các dụng cụ thí nghiệm khác: bình định mức, ống đong, cốc thủy tinh, bình tam giác, pipet, buret, phễu nhỏ giọt . . .
- Một số dụng cụ phụ trợ khác

2.1.2 Hóa chất

PbNO₃

H₂SO₄

NaOH

NH₄Cl

ETOO

2.1.3 Nguyên liệu dùng để chế tạo VLHP

Xương san hô được lấy từ Đảo Khỉ thuộc huyện đảo Cát Bà– Thành phố Hải Phòng.

2.1.4 Điều kiện tiến hành thí nghiệm

Các thí nghiệm trong quá trình được tiến hành trong điều kiện:

- dung dịch Pb²⁺ = 625 mg/l.
- Quá trình tiến hành trong máy lắc. Tốc độ máy lắc 150 vòng/ phút.

GVHD: ThS. Tô Thị Lan Phương

Sinh viên: Đinh Thị Huệ Linh – MT1201

- Nhiệt độ làm việc 25⁰C.
- pH của dung dịch được xác định bằng máy đo pH và giấy quỳ.

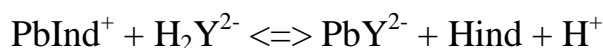
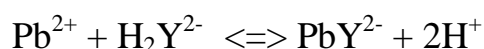
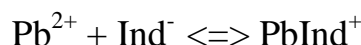
2.2 Phương pháp xác định Pb²⁺

2.2.1 Phương pháp xác định Pb²⁺

2.2.1.1: Nguyên tắc của phương pháp

Phân tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng dựa trên thể tích dung dịch chuẩn (đã biết chính xác nồng độ) cần dùng để phản ứng vừa đủ với chất cần xác định có trong dung dịch phân tích. Đây là phương pháp hóa học dùng để xác định nhanh, đơn giản các nguyên tố có hàm lượng lớn.

Dựa vào phản ứng tạo phức bền giữa Pb²⁺ với Complexon ở môi trường pH = 9÷10 với chỉ thị là ETOO. Điểm tương đương nhận biết khi dư 1 giọt H₂Y²⁻ dung dịch sẽ chuyển từ đỏ nho sang màu xanh.



(Đỏ)

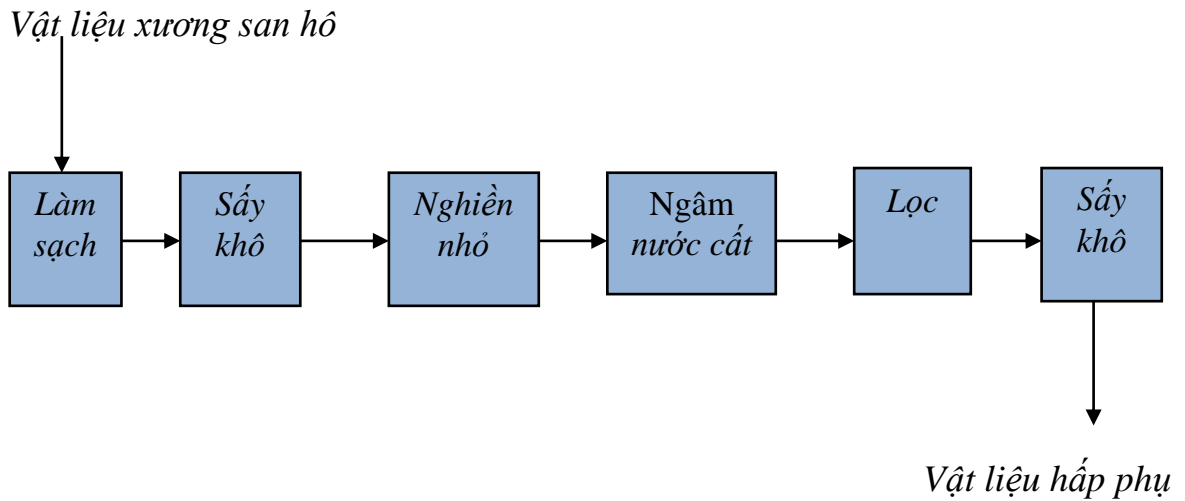
(Xanh)

2.2.1.2 Hóa chất sử dụng

- Dung dịch chuẩn EDTA 0.01M: cân 1.861g muối EDTA sau đó định mức 500ml bằng nước cất.
- Dung dịch PbNO₃ 0.01M: cân 1.656g muối PbNO₃ sau đó định mức 500ml bằng nước cất.
- Chỉ thị ETOO: trộn lẫn 1g ETOO và 100g NaCl sau đó nghiền nhỏ.
- Dung dịch đệm ammoniac: hòa tan 35g muối NH₄Cl vào 285ml NH₃, sau đó định mức 500ml bằng nước cất.

2.3 Chế tạo vật liệu hấp phụ từ nguyên liệu xương san hô

Quá trình xử lý xương san hô được mô tả theo hình sau:



Hình 2.1: Quá trình xử lý vật liệu hấp phụ - xương san hô

Xương san hô lấy về, được ngâm nước, rửa đi rửa lại nhiều lần cho sạch. Sau đó, đem sấy khô và nghiền tới kích thước nhỏ hơn 0.5mm. Tiếp đó đem ngâm trong nước cất qua đêm, rồi rửa sạch, đem sấy khô ở nhiệt độ 105°C tới khối lượng không đổi.



Hình 2.2 Ảnh chụp xương san hô



Hình 2.3 Ảnh chụp vật liệu hấp phụ

2.4 Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Pb²⁺

Bước 1: lấy 5 bình tam giác thủy tinh cỡ 250ml, đánh số từ 1 – 5.

Bước 2: cho vào mỗi bình 50ml dung dịch Pb²⁺ nồng độ 625 mg/l.

Bước 3: cân lần lượt vào mỗi bình 0.2; 0.5; 1; 1.5; 2g VLHP rồi đem lắc trên máy lắc trong thời gian 60 phút.

Bước 4: sau khi lắc, tiến hành lọc và xác định nồng độ còn lại của Pb^{2+} .

Từ đó xác định khối lượng VLHP tối ưu.

2.5 Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP đối với Pb^{2+}

Để khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP. Tiến hành các bước như sau:

Bước 1: chuẩn bị 6 bình tam giác thủy tinh 250ml, cân chính xác 1g vật liệu cho vào các bình trên.

Bước 2: thêm 30ml dung dịch Pb^{2+} có nồng độ 625mg/l điều chỉnh về giá trị pH tối ưu đã khảo sát ở trên.

Bước 3: tiến hành lắc, cứ sau thời gian khác nhau 5phút, 15phút, 30phút, 60phút, 120 phút, 180 phút, lấy ra lọc và xác định nồng độ Pb^{2+} còn lại.

Từ kết quả trên xác định được đạt cân bằng hấp phụ đối với Pb^{2+} .

2.6 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của VLHP đối với Pb^{2+}

Tiến hành khảo sát pH tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu thực hiện theo các bước sau:

Bước 1: chuẩn bị 8 bình tam giác thủy tinh cỡ 250ml, cân chính xác 1g vật liệu vào mỗi bình.

Bước 2: dùng pipet hút 30ml Pb^{2+} có nồng độ 625mg/l lần lượt vào 8 cốc thủy tinh 100ml.

Bước 3: điều chỉnh pH từ khoảng 3 ÷ 10 và lắc trong 1h.

Bước 4: sau khi lắc xong ta tiến hành lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Pb^{2+} .

- Hút 10ml dung dịch Pb^{2+} cần xác định vào bình nón cỡ 250ml, thêm 5ml dung dịch đệm amoniac, 20ml nước cất, 1 ít chất chỉ thị ETOO. Đem đun nóng nhẹ đến khoảng $50^{\circ}C$.

- Đem chuẩn độ dung dịch trên bằng dung dịch EDTA, cho đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ sang xanh. Ghi số ml EDTA đã chuẩn độ. Và nồng độ Pb^{2+} được xác định theo công thức sau:

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{C_{EDTA} \cdot V_o}{V} \quad (2.2)$$

Trong đó:

$C_{Pb^{2+}}$: Nồng độ chì cần xác định (mg/l)

C_{EDTA} : Nồng độ EDTA (mg/l)

V_o : Thể tích EDTA cần dùng (ml)

V : Thể tích dung dịch Pb^{2+} cần xác định (ml)

Từ kết quả trên xác định được pH tối ưu với quá trình hấp phụ Pb^{2+} .

2.7 Mô tả quá trình hấp phụ Pb^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ đối với Pb^{2+} nhằm tìm được tải trọng hấp phụ cực đại. Cách tiến hành như sau:

Bước 1: chuẩn bị 10 bình tam giác và cân 1g vật liệu cho vào mỗi bình.

Bước 2: tiến hành pha loãng dung dịch Pb^{2+} bằng cách hút 5ml, 10ml, 15ml, 20ml, 25ml, 30ml, 35ml, 40ml, 45ml, 50ml vào bình định mức 50 ml và định mức bằng nước cất.

Bước 3: điều chỉnh pH dung dịch về pH tối ưu và lắc trong thời gian tối ưu hấp phụ khảo sát ở trên.

Bước 4: sau đó lọc lấy dung dịch và tiến hành xác định lại nồng độ Pb^{2+} bằng cách chuẩn độ bằng Complexon như trên.

Bước 5: tính toán nồng độ Pb^{2+} trước và sau khi hấp phụ sẽ xác định tải trọng hấp phụ theo công thức (2.2).

2.8 Khảo sát quá trình giải hấp phụ, thu hồi ion kim loại

Quá trình giải hấp phụ là quá trình ngược lại với quá trình hấp phụ, nghĩa là quá trình tách Pb^{2+} ra khỏi vật liệu hấp phụ. Để giải hấp phụ có thể sử dụng nhiều cách khác nhau đối với từng loại vật liệu hấp phụ cũng như từng phương thức hấp phụ. Thông thường để giải hấp các VLHP đã hấp phụ Pb^{2+} người ta thường sử dụng dung dịch axit đặc. Tuy nhiên, quá trình giải hấp phụ không thể tiến hành đối với xương san hô do thành phần chính của nó là $CaCO_3$ (53.2%).

2.9 Bước đầu ứng dụng vật liệu hấp phụ vào xử lý nước thải

Nước thải được lấy tại miệng cống thải nằm trong nhà máy thép thuộc cụm công nghiệp Nam Cầu Kiền thuộc địa bàn xã Kiền Bái, Huyện Thủy Nguyên, Thành phố Hải Phòng.

Vị trí lấy mẫu: miệng cống chứa nước thải tập trung của nhà máy trước khi đưa vào xử lý, cách bãi phế liệu khoảng 30m.



Hình 2.4 Ảnh chụp vị trí lấy mẫu

Sau khi lấy nước thải, tiến hành đo pH và cố định mẫu bằng axit H_2SO_4 đặc. Kết quả xác định nồng độ của các ion kim loại trong nước thải thể hiện ở bảng sau:

Bảng 2.1 Nồng độ các ion kim loại trong mẫu nước thải

| <i>Các chỉ tiêu cần xác định</i> | <i>Kết quả phân tích</i> | <i>QCVN 40:2011 giá trị C</i> | <i>Vượt QCVN 40:2011</i> |
|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| pH | 6 | 5.5 – 9 | Không vượt QCVN |
| Nồng độ Pb^{2+} (mg/l) | 142.1 | 0.5 | 141.6 |

2.9.1 Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu

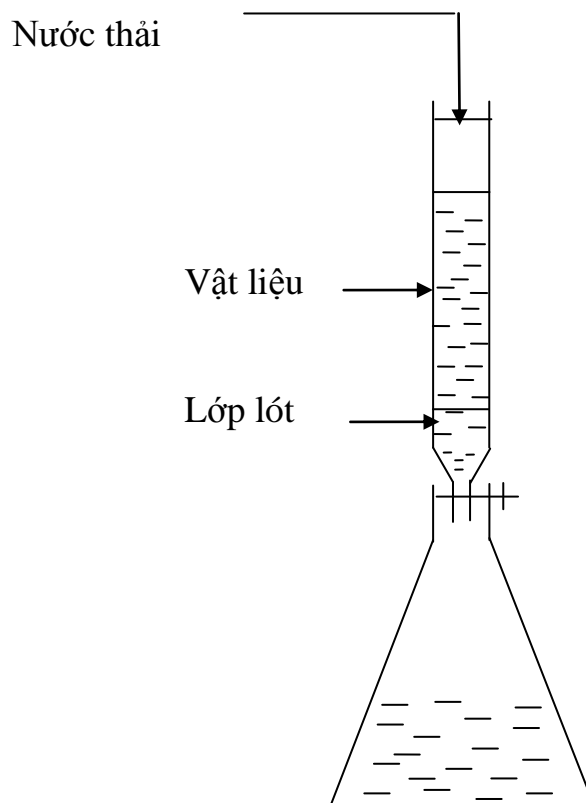
Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng em tiến hành thí nghiệm: cân 10g vật liệu cho vào 3 cột thí nghiệm. Cho nước thải có chứa Pb^{2+} với nồng độ là 142.1 mg/l chảy qua các cột. Điều chỉnh tốc độ qua mỗi cột lần lượt là 0.5ml/phút, 0.8ml/phút, 1.6ml/phút.

2.9.2 Phương pháp xử lý nước thải

Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với Pb^{2+} trong nước thải, em chọn phương pháp hấp phụ động trên cột.

2.9.2.1 Xử lý trên 1 cột hấp phụ

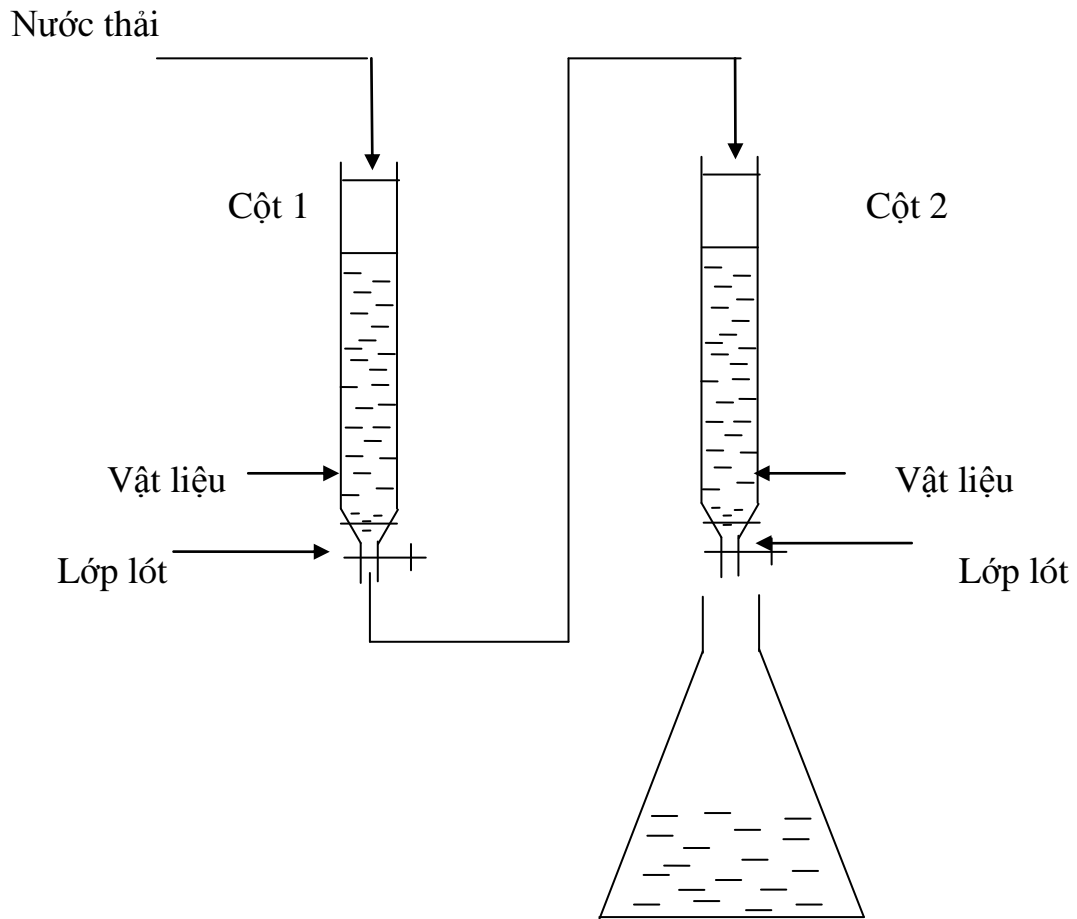
- Chọn cột hấp phụ là buret 25 ml, đường kính 1cm. Lớp dưới cùng của cột được lót bằng lớp dây bao dứa tước nhỏ, sau đó nhồi 10g vật liệu vào cột.
- Cho nước thải có chứa Pb^{2+} với nồng độ đầu của Pb^{2+} là 142.1 mg/l qua cột hấp phụ với tốc độ dòng chảy là 0.8 ml/phút.



Hình 2.5 Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 1 cột hấp phụ

2.9.2.2 Xử lý trên 2 cột hấp phụ

- Chuẩn bị 2 cột buret sạch, đường kính 1cm. Lớp dưới cùng mỗi cột được lót bằng lớp dây bao dứa tước nhỏ, sau đó nhồi 5g vật liệu mỗi cột.
- Cho nước thải có chứa Ni^{2+} và Pb^{2+} với nồng độ đầu của Ni^{2+} là 94.4 mg/l và Pb^{2+} là 142.1 mg/l chảy nối tiếp qua 2 cột hấp phụ với tốc độ dòng chảy là 0.8 ml/phút.



Hình 2.6 Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 2 cột nối tiếp

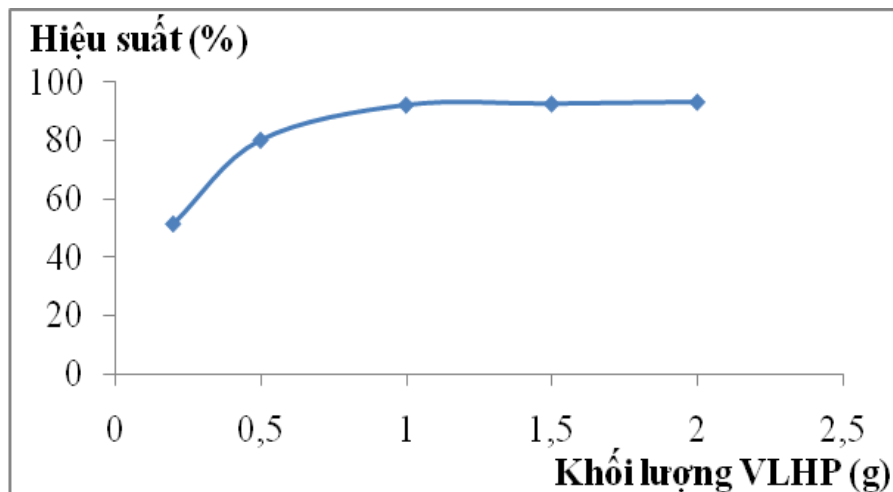
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Pb²⁺ của vật liệu

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ Pb²⁺ của vật liệu thu được kết quả như bảng 3.1:

Bảng 3.1 Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ Pb²⁺

| STT | Khối lượng VLHP (g) | Nồng độ Pb ²⁺ ban đầu (mg/l) | Nồng độ Pb ²⁺ còn lại (mg/l) | Hiệu suất (%) |
|------------|---------------------|---|---|---------------|
| 1 | 0.2 | 625 | 304.74 | 51.24 |
| 2 | 0.5 | 625 | 125.32 | 79.95 |
| 333 | 1 | 625 | 50.24 | 91.96 |
| 4 | 1.5 | 625 | 47.63 | 92.38 |
| 5 | 2 | 625 | 43.85 | 92.98 |



Hình 3.1 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến quá trình hấp phụ Pb²⁺

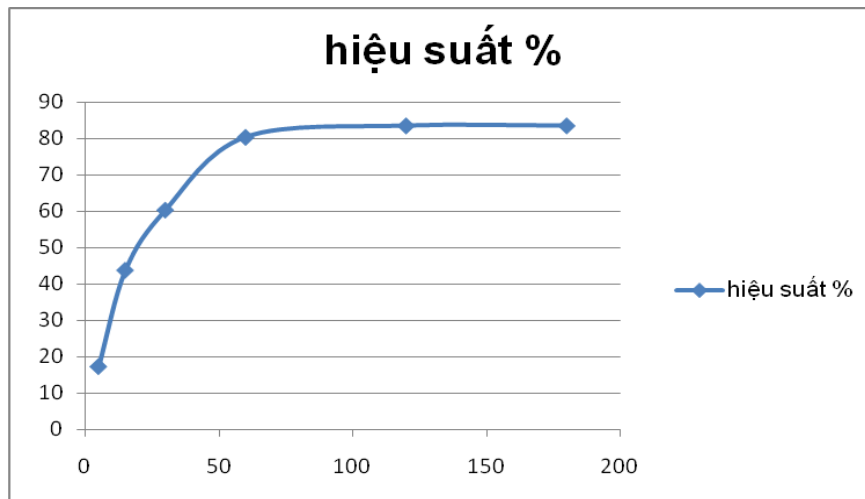
Theo thực nghiệm, khi khối lượng VLHP tăng dần từ 0.2 – 2g, nồng độ Pb^{2+} còn lại trong dung dịch giảm dần, chứng tỏ là lượng Pb^{2+} được hấp phụ tăng lên. Với khối lượng VLHP là 1g, nồng độ Pb^{2+} còn lại trong dung dịch là 50.24mg/l, hiệu suất hấp phụ đạt 91.96%. Tiếp tục tăng khối lượng VLHP lên 1.5g và 2.0g thấy rằng lượng Pb^{2+} được hấp phụ thêm rất ít, chỉ tăng thêm khoảng 1%. Điều này chứng tỏ từ khối lượng 1g trở đi sự hấp phụ đã gần như đạt cân bằng. Vì vậy, em chọn khối lượng VLHP là **1g** để tiến hành nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.

3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} của VLHP

Qua quá trình thực nghiệm kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu thu được kết quả trên bảng 3.2:

Bảng 3.2 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP

| <i>STT</i> | <i>Thời gian (phút)</i> | <i>Nồng độ Pb^{2+} ban đầu (mg/l)</i> | <i>Nồng độ Pb^{2+} còn lại (mg/l)</i> | <i>Hiệu suất (%)</i> |
|------------|-------------------------|--|--|----------------------|
| 1 | 5 | 625 | 517.5 | 17.2 |
| 2 | 15 | 625 | 315.9 | 43.7 |
| 3 | 30 | 625 | 248.4 | 60.26 |
| 4 | 60 | 625 | 124.2 | 80.3 |
| 5 | 120 | 625 | 103.5 | 83.44 |
| 6 | 180 | 625 | 103.5 | 83.44 |



Hình 3.2 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP

Nhận xét: Kết quả thực nghiệm cho thấy, thời gian khuấy (thời gian tiếp xúc của VLHP với ion kim loại) càng lâu, nồng độ Pb^{2+} còn lại trong dung dịch càng giảm. Sau khoảng 60 phút, nồng độ Pb^{2+} còn lại trong dung dịch gần như không đổi, hiệu quả hấp phụ ổn định ở mức 80.3%. Chứng tỏ từ 60 phút trở đi sự hấp phụ đã gần như đạt cân bằng. Vì vậy em chọn khoảng thời gian là **60 phút** để nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.

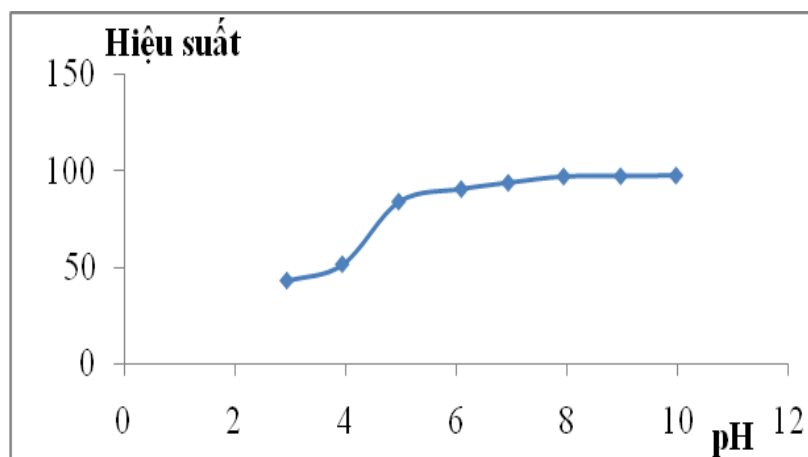
3.3 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu thu được kết quả như bảng 3.3:

Bảng 3.3 Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP

| STT | Nồng độ đầu (mg/l) | pH | Nồng độ cuối (mg/l) | Hiệu suất (%) |
|----------|-----------------------|------------|------------------------|------------------|
| 1 | 625 | 2.95 | 357.86 | 42.74 |
| 2 | 625 | 3.95 | 304.5 | 51.28 |
| 3 | 625 | 4.97 | 101.5 | 83.76 |
| 4 | 625 | 6.1 | 60.94 | 90.25 |
| 5 | 625 | 6.95* | 40.62 | 93.5 |
| 6 | 625 | 7.95 | 20.31 | 96.75 |
| 7 | 625 | 8.98 | 19.18 | 96.93 |
| 8 | 625 | 9.98 | 17.13 | 97.26 |

(*) : Bắt đầu xuất hiện kết tủa



Hình 3.3 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP

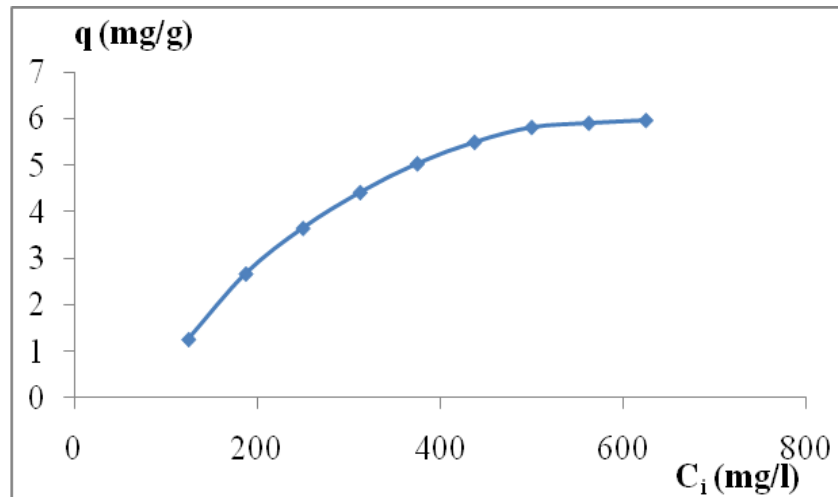
Nhận xét: dải pH khảo sát dao động từ 2.95 đến 9.98. Khi pH tăng từ 2.95 đến 6.1, hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} tăng từ 42.74% đến 90.25%. Bắt đầu từ pH = 6.95 thấy xuất hiện kết tủa $Pb(OH)_2$ trong dung dịch, pH dung dịch càng tăng, lượng kết tủa $Pb(OH)_2$ xuất hiện càng nhiều do vậy chọn pH tối ưu cho quá trình hấp phụ Pb^{2+} là 6.1.

3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb^{2+} theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Bảng 3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb^{2+} cực đại của VLHP

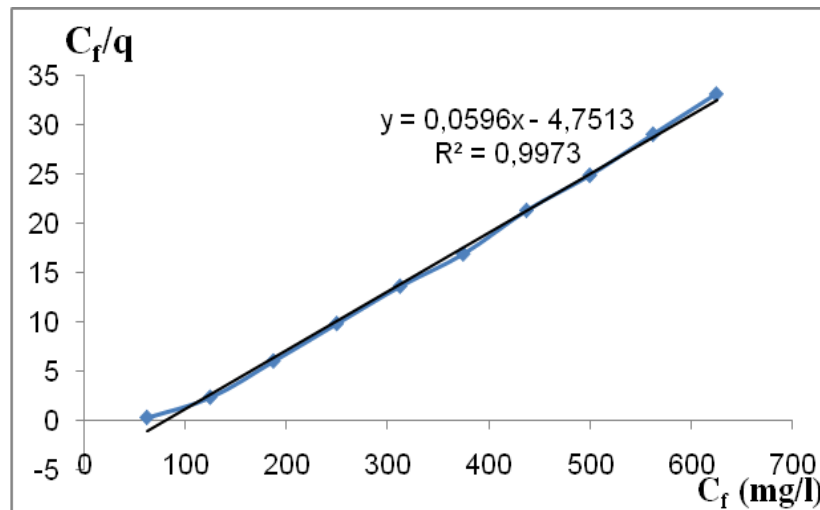
| C_i (mg/l) | q (mg/g) | C_f (mg/l) | C_f/q |
|--------------|------------|--------------|---------|
| 62.5 | 0.93 | 0.26 | 0.28 |
| 125 | 1.26 | 2.95 | 2.34 |
| 187.5 | 2.67 | 16.07 | 6.02 |
| 250 | 3.65 | 35.84 | 9.82 |
| 312.5 | 4.42 | 60.16 | 13.61 |
| 375 | 5.04 | 85.18 | 16.9 |
| 437.5 | 5.5 | 117.21 | 21.31 |
| 500 | 5.82 | 144.74 | 24.87 |
| 562.5 | 5.91 | 171.63 | 29,04 |
| 625 | 5.97 | 197.73 | 33,12 |

Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP đối với Pb^{2+}



Hình 3.4 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu Pb^{2+}

Kết quả cho thấy khi nồng độ đầu của dung dịch Pb^{2+} tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Khi nồng độ đầu tăng đến một giá trị nào đó thì q bão hòa không tăng nữa. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C_f/q vào C_f theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt langmuir cho VLHP được mô tả như hình 3.8:



Hình 3.5 Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb^{2+} cực đại của vật liệu

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

$$y = 0.0596x - 4.7513 \quad (3.2)$$

Ta có $t_{g\alpha} = 1/q_{max} \longrightarrow 1/t_{g\alpha} = 1/0.0596 = 16.8 \text{ (mg/g)}$

3.5 Kết quả xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ động trên cột

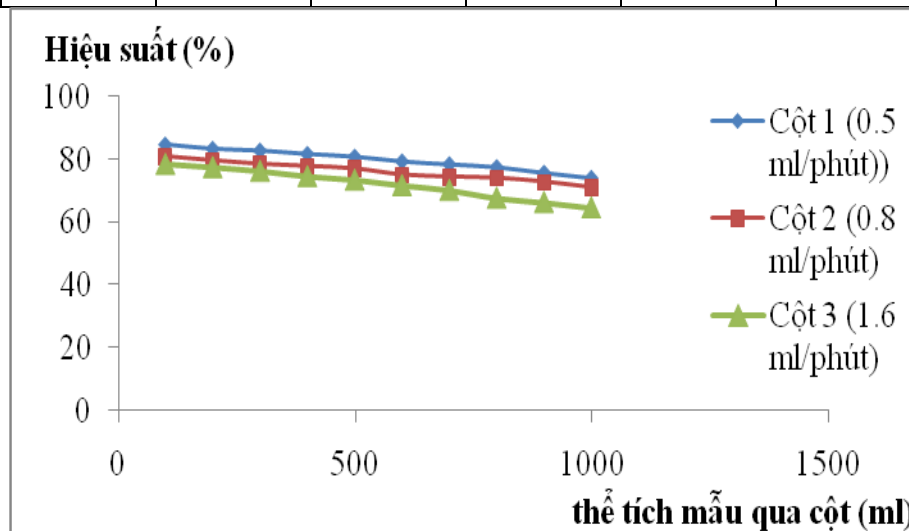
3.5.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} của vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb^{2+} thu được trên bảng sau :

Bảng 3.5 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ

Pb^{2+} của VLHP

| Thể tích mẫu qua cột (ml) | Nồng độ đầu (mg/l) | Cột 1 (0.5 ml/phút) | | Cột 2 (0.8 ml/phút) | | Cột 3 (1.6 ml/phút) | |
|---------------------------|--------------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| | | Nồng độ cuối (mg/l) | Hiệu suất (%) | Nồng độ cuối (mg/l) | Hiệu suất (%) | Nồng độ cuối (mg/l) | Hiệu suất (%) |
| 100 | 142.1 | 21.82 | 84.64 | 27.14 | 80.9 | 30.41 | 78.59 |
| 200 | 142.1 | 23.74 | 83.3 | 28.96 | 79.62 | 31.91 | 77.54 |
| 300 | 142.1 | 24.61 | 82.7 | 30.55 | 78.5 | 33.62 | 76.34 |
| 400 | 142.1 | 26.11 | 81.63 | 31.52 | 77.82 | 36.02 | 74.65 |
| 500 | 142.1 | 27.34 | 80.76 | 32.68 | 77 | 37.64 | 73.51 |
| 600 | 142.1 | 29.52 | 79.23 | 35.47 | 75.04 | 40.15 | 71.75 |
| 700 | 142.1 | 30.83 | 78.3 | 36.36 | 74.41 | 42.33 | 70.21 |
| 800 | 142.1 | 32.12 | 77.4 | 36.9 | 74.03 | 45.91 | 67.69 |
| 900 | 142.1 | 34.71 | 75.57 | 38.65 | 72.8 | 47.42 | 66.29 |
| 1000 | 142.1 | 37.04 | 73.93 | 41.21 | 71 | 50.34 | 64.57 |



Hình 3.6 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ

Pb^{2+} của VLHP

Từ kết quả trên em thấy với tốc độ dòng càng nhỏ tức thời gian lưu trong cột càng lâu thì hiệu suất hấp phụ càng lớn và hiệu suất sẽ giảm dần theo thể tích mẫu qua cột. Song, để tiết kiệm chi phí xử lý nước thải mà vẫn đảm bảo hiệu quả xử lý nước thải em chọn tốc độ dòng là 0.8 ml/phút để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

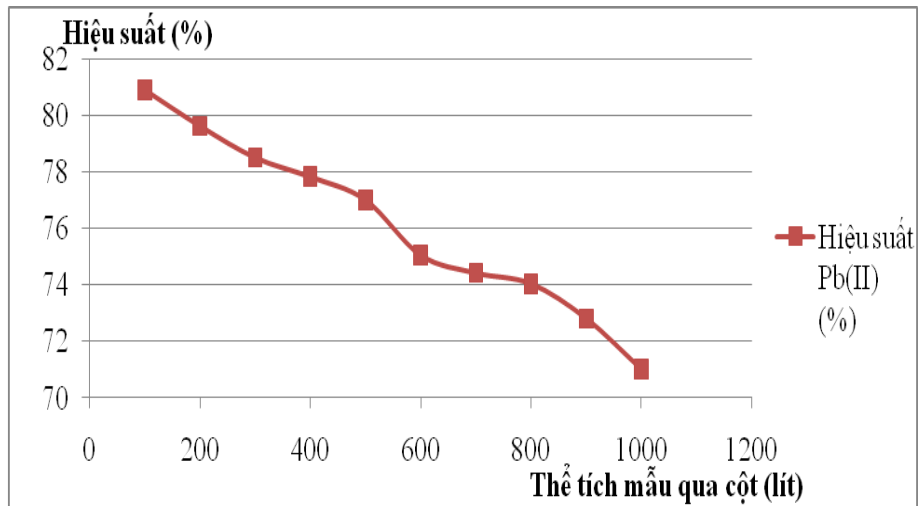
3.5.2 Kết quả xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ

Nồng độ Pb^{2+} ban đầu là 142.1 mg/l.

Kết quả khảo sát quá trình xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ được thể hiện ở bảng sau :

Bảng 3.6 Kết quả xử lý Ni^{2+} và Pb^{2+} trên 1 cột hấp phụ

| Thể tích mẫu qua cột (ml) | Xử lý Pb^{2+} | |
|---------------------------|-------------------------------|---------------|
| | Nồng độ Pb^{2+} cuối (mg/l) | Hiệu suất (%) |
| 100 | 27.14 | 80.9 |
| 200 | 28.96 | 79.62 |
| 300 | 30.55 | 78.5 |
| 400 | 31.52 | 77.82 |
| 500 | 32.68 | 77 |
| 600 | 35.47 | 75.04 |
| 700 | 36.36 | 74.41 |
| 800 | 36.9 | 74.03 |
| 900 | 38.65 | 72.8 |
| 1000 | 41.21 | 71 |



Hình 3.7 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Pb^{2+} trên 1 cột hấp phụ

Nhận xét : Từ các kết quả thí nghiệm trên em thấy thể tích mẫu qua cột càng lớn thì hiệu suất hấp phụ các ion kim loại càng giảm. Nếu chỉ cho nước thải chạy qua 1 cột hấp phụ thì hiệu suất xử lý chưa cao. Hiệu suất hấp phụ Ni^{2+} cao nhất đạt **76.1%**, hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} cao nhất đạt **80.9%**. Vì vậy, em tiến hành tiếp thí nghiệm trên 2 cột hấp phụ đặt nối tiếp.

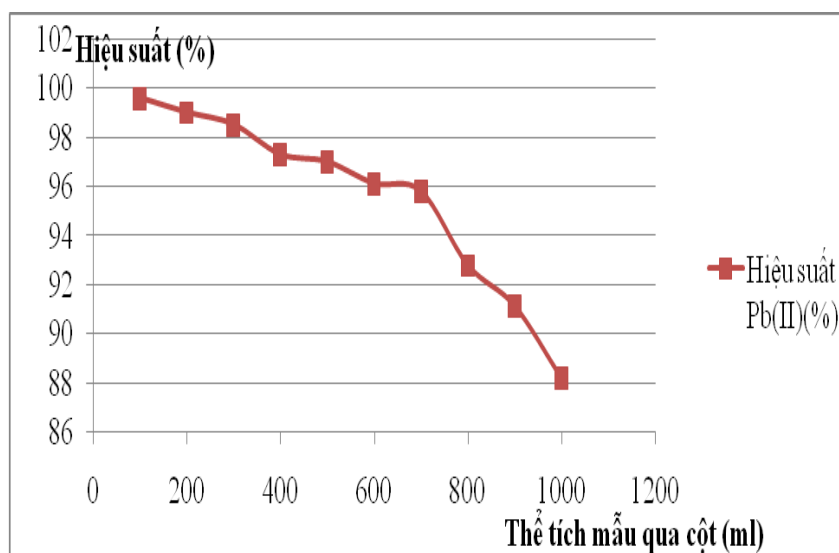
3.5.3 Kết quả xử lý nước thải trên 2 cột hấp phụ

Nồng độ Pb^{2+} ban đầu là 142.1 mg/l.

Kết quả khảo sát quá trình xử lý nước thải trên 2 cột hấp phụ được thể hiện ở bảng sau :

Bảng 3.7 Kết quả xử lý Pb^{2+} trên 2 cột hấp phụ

| Thể tích mẫu qua cột (ml) | Xử lý Pb^{2+} | |
|---------------------------|-------------------------------|---------------|
| | Nồng độ Pb^{2+} cuối (mg/l) | Hiệu suất (%) |
| 100 | 0.6 | 99.6 |
| 200 | 0.93 | 99.01 |
| 300 | 1.4 | 98.52 |
| 400 | 2.55 | 97.3 |
| 500 | 2.83 | 97 |
| 600 | 3.66 | 96.12 |
| 700 | 3.96 | 95.81 |
| 800 | 6.8 | 92.8 |
| 900 | 8.35 | 91.15 |
| 1000 | 11.14 | 88.2 |



Hình 3.8 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Pb^{2+} trên 2 cột hấp phụ

Nhận xét chung:

Sau khi xử lý nước thải qua 2 cột hấp phụ , hiệu suất xử lý Pb²⁺ cao nhất đạt 99.6%. Nước thải sau xử lý đạt QCVN40/2011/BTNMT.

Việc xử lý nước thải trong thực tế còn phụ thuộc nhiều vào các yếu tố như : sự ưu tiên hấp phụ giữa các ion kim loại có trong nước thải, nồng độ các ion kim loại nặng, COD... Qua đó, em thấy nếu cho nước thải chảy liên tiếp qua nhiều cột hấp phụ thì hiệu quả xử lý của vật liệu đối với nước thải sẽ tăng cả về số lượng và chất lượng. Có thể ứng dụng kết quả này vào việc thiết kế hệ thống xử lý nước thải chứa kim loại bao gồm nhiều cột hấp phụ nối tiếp nhau thì hiệu quả xử lý sẽ tăng lên rất nhiều.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Qua quá trình thực hiện đề tài khóa luận “Khảo sát khả năng xử lý chì trong nước bằng vật liệu hấp phụ xương san hô” em đã thu được một số kết quả sau :

1. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ đối với Pb^{2+} là 1g vật liệu xương san hô.
2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đối với Pb^{2+} là 60 phút.
3. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu theo pH, tìm thấy pH thích hợp nhất cho Pb^{2+} là 6.1.
4. Mô tả quá trình hấp phụ của ion Pb^{2+} theo mô hình Langmuir và thu được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại đối với Pb^{2+} là 16.8 (mg/g).
5. Khảo sát quá trình hấp phụ động của vật liệu: Dùng VLHP chế tạo được để xử lý trên mẫu thực. Kết quả cho thấy nếu tiến hành dẫn nước thải qua một cột hấp phụ thì hiệu suất xử lý Pb^{2+} cao nhất là 80.9%, qua hai cột liên tiếp thì hiệu suất xử lý đạt 99.6% nồng độ Pb^{2+} sẽ giảm xuống mức cho phép đối với nước thải công nghiệp theo QCVN 40:2011/BTNMT.
6. Xương san hô sau khi hấp phụ kim loại nặng không có khả năng giải hấp nhưng có thể đem tái sử dụng dùng làm chất trộn trong ngành sản xuất xi măng và xây dựng (bê tông cốt thép, nhựa đường).

• **Kiến nghị :**

- Vẫn chưa tiến hành biến tính được vật liệu.
- Chưa khảo sát được các thông số cơ lý của vật liệu - xương san hô.
- Chưa khảo sát được ảnh hưởng của kích thước vật liệu tới khả năng hấp phụ Pb^{2+} của VLHP.

Như vậy, việc sử dụng vật liệu hấp phụ chế tạo từ xương san hô trong quá trình xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại tỏ ra có nhiều ưu điểm. Vật liệu hấp phụ chế tạo từ nguồn nguyên liệu tự nhiên, rẻ tiền, dễ kiếm, quy trình xử lý đơn giản và an toàn với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Huy Bá, 2008, *Độc học môi trường cơ bản*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia TP. HCM.
- [2] Nguyễn Đình Bảng, 2004, *Giáo trình các phương pháp xử lý nước và nước thải*, Đại học KHTN Hà Nội.
- [3] Lê Văn Cát, 2002, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, Nhà xuất bản thống kê Hà Nội
- [4] Trần Hồng Côn, Đồng Kim Loan, 2001, *Độc học và vệ sinh công nghiệp*, Tài liệu lưu hành nội bộ, Đại học Quốc Gia Hà Nội.
- [5] Nguyễn Thùy Dương, 2008, Đề tài: “*Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ lạc và thăm dò xử lý môi trường*”, Luận văn thạc sĩ hóa học.
- [6] Đặng Đình Kim, PGS.TS Lê Văn Cát và các cộng sự, 2000, Đề tài: “*Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng (Pb, Cu, Hg, Ni, Cr) bằng phương pháp hóa học và sinh học*”.
- [7] Phạm Luận, Nguyễn Xuân Dũng, 1987, *Sổ tay tra cứu pha chế dung dịch*, Nhà xuất bản KH & KT Hà Nội.
- [8] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuất, (1997), *Giáo trình Hoá lý, tập 2*, Nxb Giáo dục.
- [9] *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp*, QCVN 40:2011/BTN MT
- [10] Thuviensinhhoc.com *Lớp san hô (Anthozoa)*
- [11] Vi.wikipedia.org *San hô*
- [12] Vnexpress.net *Dùng san hô thay xương để ghép cho bệnh nhân*
- [13] <http://www.doko.vn/luan-van/do-an-tot-nghiep-ve-phuong-phap-xu-ly-kim-loai-nang-trong-nuoc-35209>

