

## LỜI CAM ĐOAN

Tên đề tài: **“Nghiên cứu khả năng hấp phụ Niken, chì trong nước bằng vật liệu xương san hô”**.

- Sinh viên thực hiện: Đinh Thị Huệ Linh.

Đoàn Thị Hiếu

Lớp MT1201 Trường ĐH Dân Lập Hải Phòng.

- Giáo viên hướng dẫn: ThS. Tô Thị Lan Phương.

- Lời cam đoan:

Tôi xin cam đoan đề tài: **“Nghiên cứu khả năng hấp phụ Niken, chì trong nước bằng vật liệu xương san hô”**.

Là công trình do chính tôi nghiên cứu và soạn thảo. Tôi không sao chép từ bất kỳ một bài viết nào đã được công bố mà không trích dẫn nguồn gốc. Nếu có bất kỳ sự vi phạm nào tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Hải Phòng, ngày 5 tháng 12 năm 2012.

Người cam kết

SV.Đinh Thị Huệ Linh

Đoàn Thị Hiếu.

## LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin gửi lời cảm ơn tới cô giáo ThS.Tô Thị Lan Phương, giảng viên bộ môn Môi trường – Trường Đại Học Dân Lập Hải Phòng đã định hướng và tận tình hướng dẫn, giúp đỡ em trong suốt quá trình nghiên cứu đề tài khoa học này.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn các thầy, cô giáo trong bộ môn Môi trường đã truyền dạy những kiến thức thiết thực trong suốt quá trình học, đồng thời em xin cảm ơn nhà trường đã tạo điều kiện tốt nhất giúp đỡ em trong quá trình học tập và làm thực nghiệm.

Em xin chân thành cảm ơn tới gia đình, bạn bè – những người đã luôn ở bên động viên, giúp đỡ em trong suốt 4 năm học qua.

*Em xin cảm ơn!*

Vì khả năng và sự hiểu biết còn có hạn nên những kết quả thu được của em còn hạn chế, và không tránh khỏi có nhiều thiếu sót. Vậy em kính mong các thầy, cô giáo góp ý để đề tài của em được hoàn thiện hơn.

*Hải Phòng, tháng 12 năm 2012*

*Sinh viên*

***Đinh Thị Huệ Linh***

***Đoàn Thị Hiếu***

## **DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT**

BTNMT : Bộ tài nguyên môi trường

QCVN : Quy chuẩn Việt Nam

TCVN : Tiêu chuẩn Việt Nam

VLHP : Vật liệu hấp phụ

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Hàm lượng trung bình của Chì trong một số khoáng chất.....	13
Bảng 1.2: Ước tính toàn cầu về việc thải Ni vào khí quyển từ các nguồn tự nhiên và do con người năm 1983.....	16
Bảng 1.3: Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp.....	19
Bảng 1.4: Thành phần các chất cấu tạo nên san hô.....	31
Bảng 2.1: Nồng độ các ion kim loại trong mẫu nước thải.....	35
Bảng 3.1: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP.....	40
Bảng 3.2: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP .....	41
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP .....	43
Bảng 3.4: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP .....	44
Bảng 3.5: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Ni^{2+}$ cực đại của VLHP.....	45
Bảng 3.6: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Pb^{2+}$ cực đại của VLHP.....	47
Bảng 3.7: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP.....	49
Bảng 3.8: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP.....	50
Bảng 3.9: Kết quả xử lý $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ trên 1 cột hấp phụ.....	51
Bảng 3.10: Kết quả xử lý $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ trên 2 cột hấp phụ.....	53

## DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1: Đường đẳng nhiệt Frenunrllich.....	9
Hình 1.2: Sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$ .....	9
Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.....	10
Hình 1.4: Sự phụ thuộc của $C_1/q$ vào $C_1$ .....	10
Hình 1.5: Dạng polyp của san hô tổ ong bộ schleractinia (theo Hickman).....	22
Hình 1.6: Dạng polyp của san hô mềm, Alcyonaria (theo Hickman).....	22
Hình 1.7: Hình chụp xương san hô.....	23
Hình 1.8: Mặt cắt ngang của xương.....	23
Hình 2.1: Quá trình xử lý vật liệu hấp phụ - xương san hô.....	28
Hình 2.2: Ảnh chụp xương san hô.....	29
Hình 2.3: Ảnh chụp vật liệu hấp phụ.....	29
Hình 2.4: Ảnh chụp vị trí lấy mẫu.....	35
Hình 2.5: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 1 cột nối tiếp.....	36
Hình 2.6: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 2 cột nối tiếp.....	37
Hình 3.1: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP.....	41
Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP.....	42
Hình 3.3 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP.....	43
Hình 3.4 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP.....	44
Hình 3.5 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu $Ni^{2+}$ .....	46
Hình 3.6: Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Ni^{2+}$ cực đại của VLHP.....	46
Hình 3.7: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu $Pb^{2+}$ .....	47

Hình 3.8 Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Pb^{2+}$ cực đại của VLHP.....	48
Hình 3.9: Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ trên 1 cột hấp phụ.....	52
Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ trên 2 cột hấp phụ.....	54
Hình 3.11: Mô hình xử lý nước thải thực tế.....	

# MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU .....	1
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Giới thiệu về phương pháp hấp phụ</b> .....	<b>3</b>
1.1.1 Các khái niệm .....	3
1.1.2 Động học của quá trình hấp phụ .....	5
1.1.3 Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ .....	6
1.1.3.1 Mô hình động học hấp phụ .....	6
1.1.3.2 Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ .....	7
1.1.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp .....	10
1.1.5. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải .....	11
<b>1.2. Sơ lược về một số kim loại nặng</b> .....	<b>12</b>
1.2.1 Kim loại nặng .....	12
1.2.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường .....	13
1.2.3. Chì .....	13
1.2.3.1 Nguồn gốc phát sinh của Chì .....	13
1.2.3.2 Đặc tính của Chì .....	14
1.2.3.3 Định tính của Chì .....	15
1.2.3.4 Độc tính của Chì .....	16
1.2.4. Niken .....	17
1.2.4.1 Đặc tính của Ni .....	17
1.2.4.2 Nguồn phát sinh Ni .....	17
1.2.4.3 Độc tính của Ni .....	19
1.2.5. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải .....	19
<b>1.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ - xương san hô</b> .....	<b>20</b>
1.3.1 San hô .....	20
1.3.2 Phân bố .....	20
1.3.2 Thành phần chủ yếu của san hô .....	21
1.3.4 Cấu tạo xương san hô .....	22
1.3.5 Ứng dụng của san hô .....	23
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1 Dụng cụ và hóa chất</b> .....	<b>25</b>
2.1.1 Dụng cụ .....	25
2.1.2 Hóa chất .....	25
2.1.3 Nguyên liệu dùng để chế tạo VLHP .....	25
2.1.4 Điều kiện tiến hành thí nghiệm .....	25

<b>2.2 Phương pháp xác định Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup></b> .....	26
2.2.1 <i>Phương pháp chuẩn độ complexon xác định Ni<sup>2+</sup></i> .....	26
2.2.1.1 Nguyên tắc của phương pháp .....	26
2.2.1.2 Cách tiến hành .....	26
2.2.1.3 Hóa chất sử dụng .....	27
2.2.2 <i>Phương pháp xác định Pb<sup>2+</sup></i> .....	27
2.2.2.1: Nguyên tắc của phương pháp .....	27
2.2.1.2 Hóa chất sử dụng .....	28
<b>2.3 Chế tạo vật liệu hấp phụ từ nguyên liệu xương san hô</b> .....	28
<b>2.4 Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup></b> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.4.1 <i>Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới quá trình hấp phụ Ni<sup>2+</sup></i> <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
2.4.2 <i>Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới quá trình hấp phụ Pb<sup>2+</sup></i> <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
<b>2.5 Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP đối với Pb<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup></b> ...	29
2.5.1 <i>Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni<sup>2+</sup></i> .....	29
2.5.2 <i>Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Pb<sup>2+</sup></i> .....	29
<b>2.6 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của VLHP đối với Pb<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup></b> .....	30
2.6.1 <i>Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Ni<sup>2+</sup></i> .....	30
2.6.2 <i>Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Pb<sup>2+</sup></i> .....	31
<b>2.7 Mô tả quá trình hấp phụ Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir</b> .	32
2.7.1 <i>Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> của VLHP</i> .....	32
2.7.2 <i>Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của VLHP</i> .....	32
<b>2.8 Khảo sát quá trình giải hấp phụ, thu hồi ion kim loại</b> <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
<b>2.9 Bước đầu ứng dụng vật liệu hấp phụ vào xử lý nước thải</b> .....	33
2.9.1 <i>Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ của vật liệu</i> <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
2.9.1.1 <i>Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> của vật liệu</i> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.9.1.2 <i>Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của vật liệu</i> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.9.2 <i>Phương pháp xử lý nước thải</i> .....	34
2.9.2.1 <i>Xử lý trên 1 cột hấp phụ</i> .....	34



2.9.2.2 Xử lý trên 2 cột hấp phụ.....	35
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> của vật liệu</b> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Ni <sup>2+</sup> của vật liệu.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Pb <sup>2+</sup> của vật liệu .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> của VLHP</b> .....	<b>37</b>
3.2.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni <sup>2+</sup> của VLHP .....	<b>37</b>
3.2.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Pb <sup>2+</sup> của VLHP .....	<b>38</b>
<b>3.3 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> của VLHP</b> .....	<b>39</b>
3.3.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Ni <sup>2+</sup> của VLHP... ..	<b>39</b>
3.3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Pb <sup>2+</sup> của VLHP . .....	<b>40</b>
<b>3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir</b> .....	<b>41</b>
3.4.1 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni <sup>2+</sup> của vật liệu.....	<b>41</b>
3.4.2 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb <sup>2+</sup> của vật liệu.....	<b>43</b>
<b>3.5 Kết quả xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ động trên cột</b> .....	<b>45</b>
3.5.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ của vật liệu .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.5.1.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni <sup>2+</sup> của vật liệu.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.5.1.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Pb <sup>2+</sup> của vật liệu.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.5.2 Kết quả xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ .....	<b>45</b>
3.5.3 Kết quả xử lý nước thải trên 2 cột hấp phụ .....	<b>47</b>
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ</b> .....	<b>51</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	<b>53</b>

## LỜI MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, vấn đề bảo vệ môi trường đã trở thành một vấn đề trọng tâm, thu hút sự chú ý của nhiều quốc gia và tổ chức trên thế giới. Việc bảo vệ môi trường sống trên Trái đất được đặt ra cho loài người vì sự cần thiết cho chính bản thân họ và cho thế hệ tương lai.

Nước là một thành phần quan trọng của môi trường. Nước tham gia vào các quá trình tự nhiên, điều hòa khí hậu, là thành phần của mọi cơ thể sống ... đảm bảo sự tồn tại của con người. Bên cạnh đó, nước còn đáp ứng các nhu cầu đa dạng của con người trong sinh hoạt, trong công nghiệp và trong sản xuất công nghiệp.

Cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp, nhu cầu về nước ngày càng trở nên thiết yếu. Lượng nước thải ra từ các quá trình sản xuất cũng như trong sinh hoạt đã đưa vào môi trường nước tự nhiên một lượng lớn các chất gây ô nhiễm. Trong các loại nước thải công nghiệp thì nước thải chứa kim loại nặng được chú ý hơn cả, vì chúng là tác nhân gây hại cho nguồn nước, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và hủy hoại môi sinh mạnh mẽ. Do đó, việc nghiên cứu tách loại các kim loại nặng trong nước có ý nghĩa vô cùng quan trọng.

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý (phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion,...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học,... Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi. VLHP có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp nhân tạo. Hướng nghiên cứu các VLHP nguồn gốc tự nhiên hiện được nhiều nhà khoa học quan tâm do có nhiều ưu điểm như: giá thành xử lý không cao, tách loại được đồng thời nhiều kim loại trong dung dịch, có khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ và thu hồi kim loại, quy trình xử lý đơn giản, không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp sau quá trình xử lý.

Các VLHP nguồn gốc tự nhiên đã được nghiên cứu và ứng dụng như: vỏ trấu, bã mía, xơ dừa, 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, chúng em chọn đề tài: ***“Nghiên cứu khả năng hấp phụ Niken, Chì trong nước bằng vật liệu xương san hô”***.

### **Mục tiêu của đề tài**

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ Chì và Niken trong nước thải bằng xương san hô
- Khảo sát tìm ra các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ của VLHP (pH, thời gian, khối lượng...)

### **Nội dung nghiên cứu của đề tài**

- Thu thập tài liệu tìm hiểu về xương san hô và nước thải chứa Niken, Chì.
- Tổng hợp VLHP sinh học từ san hô.
- Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu tới khả năng hấp phụ Niken, Chì của VLHP.
- Khảo sát ảnh hưởng của pH và thời gian đạt cân bằng của VLHP.
- Khảo sát tốc độ dòng và tải trọng hấp phụ của vật liệu.

### **Phương pháp và thiết bị nghiên cứu**

- Thu thập tài liệu và nghiên cứu các tài liệu liên quan đến đề tài.
- Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm.
- Phương pháp so sánh tổng hợp.

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

## 1.1 Giới thiệu về phương pháp hấp phụ

### 1.1.1 Các khái niệm [6,8]

*\*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 phần 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 phần 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 (%).

### **1.1.2 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.

### **1.1.3 Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ**

#### **1.1.3.1 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 (giờ)

$\beta$  : 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)

#### 1.1.3.2 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.

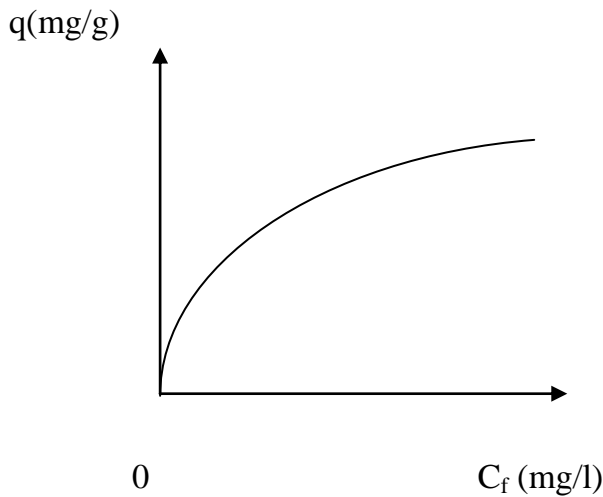
$C_f$  : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l)

$n$  : cường độ hấp phụ, hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn  $>1$ .

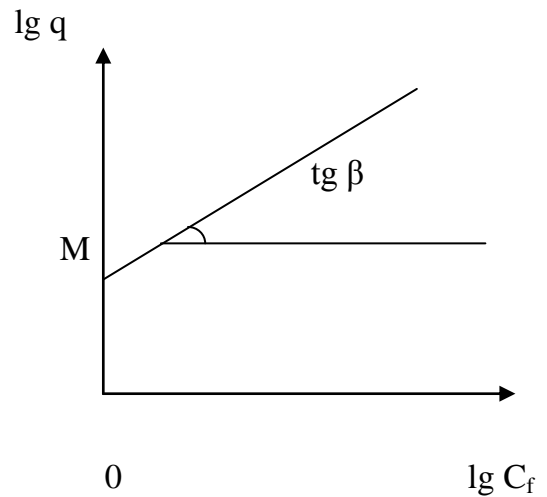
Phương trình Freundlich phản ánh khá sát số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

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 Frenunrllich



Hình 1.2: Sự phụ thuộc  $lgq$  vào  $lgC_f$

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

$$OM = \lg k$$

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

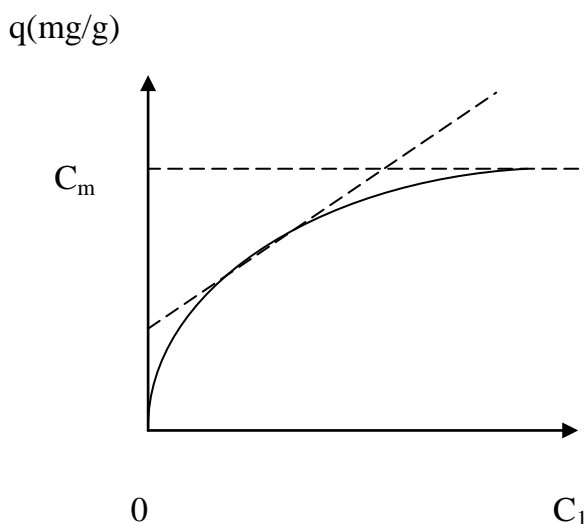
Khi  $b.C_1 \gg 1$  thì  $q = C_m$  mô tả vùng hấp phụ bão hòa.

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

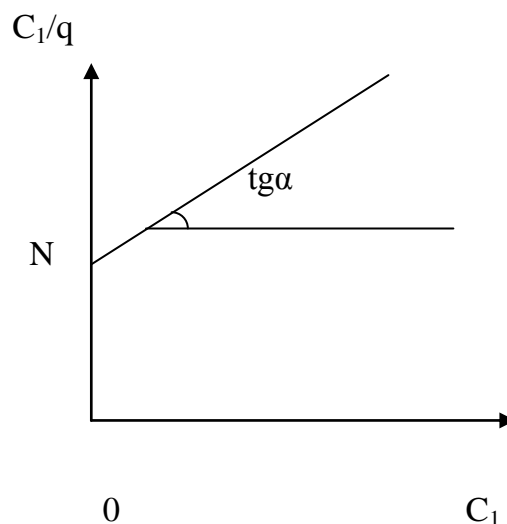
Để xác định các hằng số trong quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, ta có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình về phương trình đường thẳng:

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

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:  $\text{tg}\alpha = \frac{1}{C_m}$

$ON = \frac{1}{b \cdot C_m}$

#### 1.1.4. 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.

### **1.1.5. 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  $5\text{g/cm}^3$ .

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 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, -SCH<sub>3</sub> 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]***

#### ***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

<i>Khoáng chất</i>	<i>Hàm lượng Chì (<math>\mu\text{g/g}</math>)</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 ( $\text{PbS}$ ), chì cacbonat ( $\text{PbCO}_3$ ) và chì sunfat ( $\text{PbSO}_4$ )...

+ 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  $\text{Pb(II)}$  và  $\text{Pb(IV)}$  và có 4 đồng vị bền là  $^{204}\text{Pb}$ ,

$^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Trong môi trường, nó tồn tại chủ yếu dưới dạng  $\text{Pb}^{2+}$  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  $1744^\circ\text{C}$ . 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  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng. Nhưng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc đun nóng tác dụng với Chì cho  $\text{PbSO}_4$  và tạo khí  $\text{SO}_3$ . Chì hòa tan trong  $\text{HNO}_3$  tạo thành Chì nitrat và khí  $\text{NO}_2$ .

### 1.2.3.3 Định tính của Chì

- Tác dụng với  $\text{H}_2\text{S}$  trong môi trường clohydric cho kết tủa  $\text{PbS}$  đen.
- Tác dụng với  $\text{KI}$  cho kết tủa vàng tan trong nước nóng và lại kết tinh thành tinh thể vàng óng khi để nguội.
- Tác dụng với  $\text{K}_2\text{SO}_4$  cho kết tủa màu vàng  $\text{PbSO}_4$  tan trong dung dịch  $\text{KOH}$  và không tan trong axit axetic.
- Tác dụng với  $\text{HCl}$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{PbO}$ .



- 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

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  $\delta$ - 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.

+ 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.

*\*Dấu hiệu và triệu chứng:*

+ 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. Niken [1,4,5]**

### *1.2.4.1 Đặc tính của Niken*

Niken là nguyên tố thuộc phân nhóm phụ nhóm VIII của bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev. Niken có số nguyên tử là 28 và khối lượng nguyên tử là 58.7, có màu trắng bạc, dễ rèn, dễ cán mỏng, dễ đánh bóng... Niken đơn chất có từ tính, bị nam châm hút như sắt.

Trong số bảy đồng vị phóng xạ đã biết  $^{63}\text{Ni}$  (chu kỳ bán phân rã là 92 năm) được dùng nhiều nhất trong các nghiên cứu đất – cây trồng. Ni có thể xuất hiện trong 1 số trạng thái oxy hóa nhưng chỉ có Niken (II) bền vững trên dãy pH rộng và điều kiện oxy hóa – khử trong môi trường đất. Bán kính ion của Ni (II) là 0,065 nm (gần với bán kính ion của Fe, Mg, Cu và Zn).

Niken có nhiệt độ nóng chảy cao ( $t_{nc} = 1453^{\circ}\text{C}$ ) và nhiệt độ sôi cao ( $t_s = 3185^{\circ}\text{C}$ ), là kim loại có hoạt tính hoá học trung bình.

### *1.2.4.2 Nguồn phát sinh Niken*

Niken được phân bố chủ yếu trong các khoáng vật và có mặt trong các tế bào động thực vật.

Nguồn Ni lớn nhất do con người tạo ra là việc đốt cháy nhiên liệu và dầu ăn còn dư thừa, thải ra 26700 tấn Ni/năm trên toàn thế giới. Dầu chứa nhiều Niken, chì, đồng và kẽm hơn than đá.

Niken có trong nước thải của một số nhà máy luyện kim và hoá chất có sử dụng Niken, đặc biệt là trong nước thải của các cơ sở mạ Niken. Các hợp chất Niken sử dụng trong công nghệ mạ điện là  $\text{NiSO}_4$  và  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

*Bảng 1.2: Ước tính toàn cầu về việc thải Ni vào khí quyển từ các nguồn tự nhiên và do con người năm 1983*

<i>Nguồn phát thải</i>	<i>Ni</i>
<b>Nguồn do các hoạt động con người:</b>	
- Đốt than đá	3.38 – 24.15
- Đốt dầu	11.00 – 43.14
- Khai thác mỏ	0.80
- Sản xuất chì	0.33
- Sản xuất đồng, nikel	7.65
- Sắt và thép	0.04 – 7.10
- Thành thị	0.098 – 0.42
- Rác, nước thải	0.03 – 0.18
- Phân photphate	0.14 – 0.69
- Sản xuất xi măng	0.09 – 0.89
- Đốt củi	0.60 – 1.8
- Phương tiện đi lại có động cơ	0.9
<i>Cộng</i>	25.05 – 88.05
<i>Trung bình</i>	55.65 (87%)
<b>Nguồn thiên nhiên</b>	
- Thở vãn trong đất	4.8
- Núi lửa	2.5
- Cây trồng	0.82
- Cháy rừng	0.19
- Bụi sao băng	0.18
- Muối biển	0.009
<i>Cộng</i>	8.5 (13%)
<b>Tổng cộng chung</b>	<b>64.15</b>

*( Nguồn: Nariagu và Pacyna, 1986; Schmidt và Andren, 1987)*

### 1.2.4.3 Độc tính của Niken

Niken là kim loại có tính linh động cao trong môi trường nước, tích tụ trong các chất sa lắng, tích lũy trong cơ thể thực vật và một số loài thủy sinh.

Niken có khả năng hoạt hoá một số enzym trong cơ thể, độc tính của Ni được thể hiện khi nó có thể thay thế các kim loại thiết yếu trong các enzyme và gây ra sự đứt gãy các đường trao đổi chất trong cơ thể sinh vật và người. Tiếp xúc lâu với Niken có thể xuất hiện hiện tượng viêm da và dị ứng. Khi vào trong cơ thể, Niken tan vào máu, kết hợp với albumin tạo thành hợp chất protein kim loại. Niken tích lũy trong các mô và được đào thải qua nước tiểu.

Nguy hiểm lớn nhất khi tiếp xúc với Niken là có thể mắc bệnh ung thư đường hô hấp. Nhiễm độc Niken có thể chia thành hai trường hợp:

- Nhiễm độc cấp tính: bệnh này thường do  $Ni(CO)_4$  gây nên. Sự phục hồi sau khi nhiễm độc cấp tính rất chậm, hậu quả dẫn đến viêm phổi xơ hóa.
- Nhiễm độc mãn tính: nhiều nghiên cứu cho thấy những công nhân tinh chế Niken có nguy cơ mắc bệnh ung thư xoang mũi, thanh quản và phổi. Ngộ độc Niken qua đường hô hấp gây khó chịu, buồn nôn, đau đầu. Nếu kéo dài sẽ làm tăng nguy cơ gây bệnh ác tính ở một số cơ quan khác như gây ung thư thanh quản, dạ dày, thận và một số phụ tạng khác (mô mềm).

Hàm lượng cho phép của Niken trong nước uống theo TCVN là 0.01mg/l.

### 1.2.5. 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. 3: 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
2	Niken	mg/l	0.2	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 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 CO<sub>2</sub> 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.

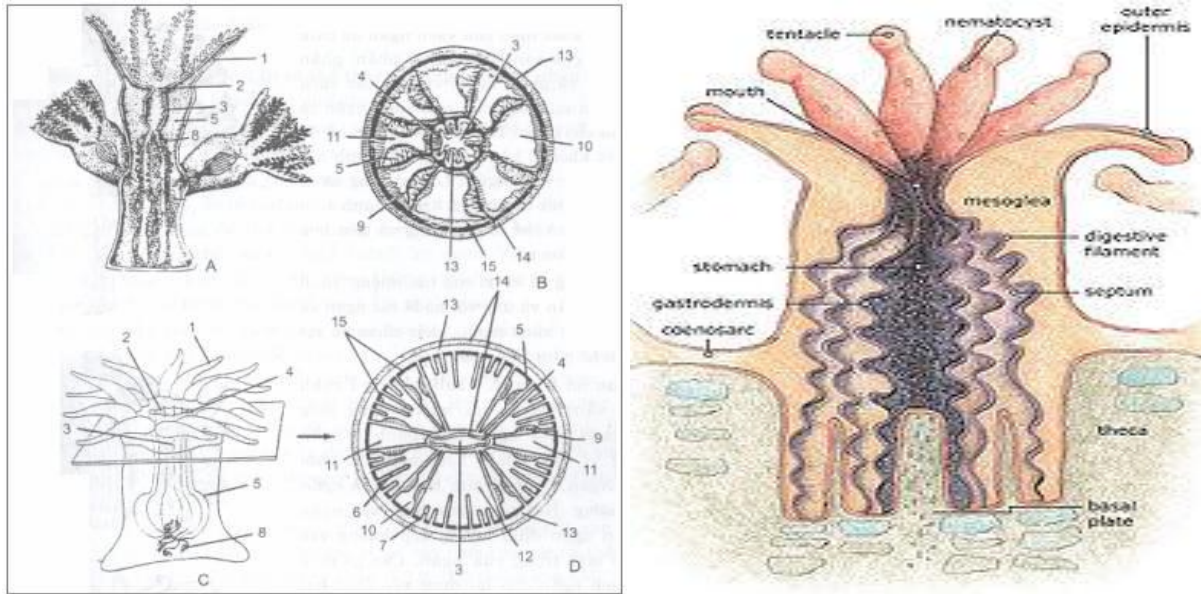
### 1.3.2 Thành phần chủ yếu của san hô

Bảng 1.4 Thành phần các chất cấu tạo nên san hô

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

(Nguồn Kajiyama, 1975, United States Patent)

### 1.3.4 Cấu tạo xương san hô [10]



Hình 1.5: Hình thái và cấu tạo của san hô Hình 1.6: Cấu tạo của 1 polyp san hô

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 (*Hexacorallia*), 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.

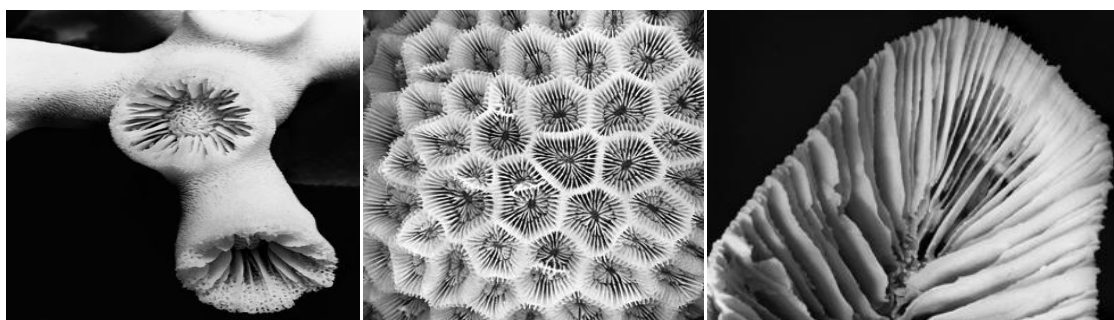
*Fungia* là san hô 6 ngăn đơn độc. Bộ xương có hình đĩa hẹp, đôi khi hơi lõm ở mặt dưới, các vách có độ cao khác nhau: vách càng cao thì sinh trưởng càng thấp. *Galaxea* là san hô 6 ngăn tập đoàn với bộ xương của các polyp nằm sát bên nhau, dính liền ở thành ngoài. *Symphillia* là san hô 6 ngăn tập đoàn,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

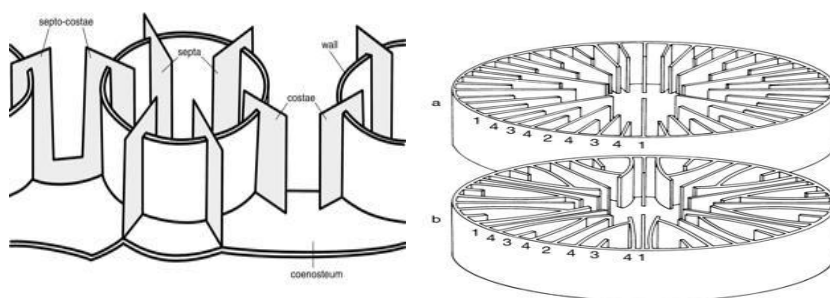
*Tubipora* là san hô 8 ngăn tập đoàn có bộ xương gồm những ống dài ghép song song với nhau. Mỗi ống là phần xương của polyp trong tập đoàn, xoang rộng của ống xương ứng với xoang vị của polyp, cuối ống xương về phía dưới là phần đáy của polyp, hợp thành phần đế của tập đoàn. Dọc theo các ống xương có 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.

### 1.3.5 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

PbNO <sub>3</sub>	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	EDTA
NaOH	Murexide
NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> OH
ETOO	NaCl

#### 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:

- **Cân ....g để pha dung dịch...** Dung dịch Niken ban đầu có nồng độ Ni<sup>2+</sup> = 470.47 mg/l và dung dịch Pb<sup>2+</sup> = 625 mg/l.
- Quá trình tiến hành trong máy lắc. Tốc độ máy lắc 150 vòng/ phút.

- Nhiệt độ làm việc 25<sup>0</sup>C.
- pH của dung dịch được xác định bằng máy đo pH và giấy quỳ.

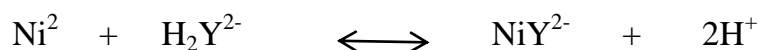
## 2.2 Phương pháp xác định Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup>

### 2.2.1 Phương pháp chuẩn độ complexon xác định Ni<sup>2+</sup>

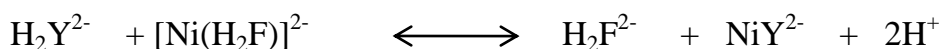
#### 2.2.1.1 Nguyên tắc của phương pháp

Ni<sup>2+</sup> được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa vào phản ứng giữa ion kim loại và complexon với chỉ thị Murexide:

Phản ứng tạo phức bền của Ni<sup>2+</sup> với EDTA.



Murexide tạo phức màu vàng với Ni<sup>2+</sup> trong môi trường kiềm mạnh (pH = 10). Tại điểm tương đương phản ứng xảy ra rất chậm, phải thêm EDTA từ từ. Murexide tan rất ít trong nước tạo thành dung dịch màu đỏ tím. Có màu hồng trong môi trường axit và tím trong môi trường kiềm.



#### 2.2.1.2 Cách tiến hành

Dùng Pipet lấy chính xác Vml (V=10ml) dung dịch Ni<sup>2+</sup> cần xác định vào bình nón cỡ 250ml. Thêm 5ml dung dịch đệm chỉnh pH về 10, tiếp đó cho thêm một ít chỉ thị Murexide (dung dịch lúc này sẽ có màu vàng nhạt).

Chuẩn độ Ni<sup>2+</sup> bằng dung dịch EDTA nồng độ 0.005M cho đến khi dung dịch chuyển sang màu tím nhạt thì ngừng chuẩn độ. Ghi số ml EDTA đã dùng (V<sub>0</sub> ml).

Làm 3 lần rồi lấy kết quả trung bình.

$$C_{\text{Ni(II)}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_0}{V} \quad (2.1)$$

Trong đó :

C<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> : Nồng độ Niken (mg/l)

V : Thể tích dung dịch Ni<sup>2+</sup> cần xác định (ml)

C<sub>EDTA</sub> : Nồng độ EDTA (mg/l)

V<sub>o</sub> : Thể tích EDTA cần dùng (ml)

### 2.2.1.3 Hóa chất sử dụng

- Dung dịch gốc NiSO<sub>4</sub>: hòa tan 2.096g [NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O] trong nước cất và định mức thành 1000ml ta được dung dịch có nồng độ Ni<sup>2+</sup> là 470.47mg/l.

- Chỉ thị Murexide (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>NH<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O): cân 5g murexide + 50g NaCl tinh khiết, đựng trong lọ thủy tinh màu, kín.

- Dung dịch đệm NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl: cân 20g NH<sub>4</sub>Cl hòa tan trong 500ml nước cất, thêm 100ml NH<sub>4</sub>OH 25% rồi thêm nước cất tới vạch 1000ml ta được dung dịch đệm có pH = 10.

- EDTA (0.005M)

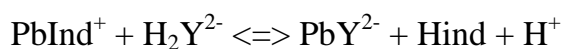
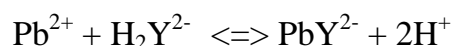
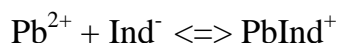
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng, NaOH...

## 2.2.2 Phương pháp xác định Pb<sup>2+</sup>

### 2.2.2.1: 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 Pb<sup>2+</sup> với Complexon ở môi trường pH = 9÷10 với chỉ thị là ETOO. Điểm tương đương nhận biết khi dư 1 giọt H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> dung dịch sẽ chuyển từ đỏ nho sang màu xanh.



(Đỏ)

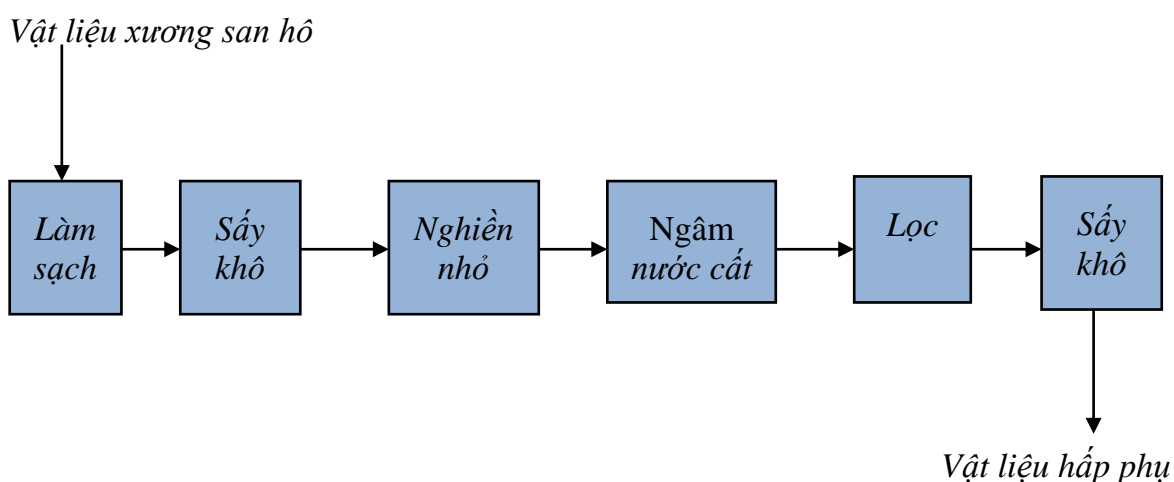
(Xanh)

### 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  $PbNO_3$  0.01M: cân 1.656g muối  $PbNO_3$  sau đó định mức 500ml bằng nước cất.
- Chỉ thị ETOO: trộn lẫn 1g ETOO và 100g NaCl sau đó nghiền nhỏ.
- Dung dịch đậm ammoniac: hòa tan 35g muối  $NH_4Cl$  vào 285ml  $NH_3$ , 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  $105^{\circ}C$  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 thời gian đến hiệu suất hấp phụ

### 2.4.1 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Ni^{2+}$

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

*Bước 1:* từ dung dịch gốc có nồng độ  $Ni^{2+}$  470.47 (mg/l), pha loãng 2 lần ta được dung dịch có nồng độ 235.235 (mg/l).

*Bước 2:* chuẩn bị 6 bình tam giác thủy tinh 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 6. Cân chính xác 2g vật liệu cho vào các bình trên.

*Bước 3:* thêm 30ml dung dịch  $Ni^{2+}$  có nồng độ 235.235mg/l

*Bước 4:* tiến hành lắc, cứ sau thời gian khác nhau 30 phút, 60 phút, 120 phút, 180 phút, 240 phút, 300 phút lấy ra lọc và xác định nồng độ  $Ni^{2+}$  còn lại.

### 2.4.2 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Pb^{2+}$

*Bước 1:* từ dung dịch gốc có nồng độ 625 (mg/l), pha loãng 2 lần ta được dung dịch có nồng độ 312.5 (mg/l).

*Bước 2:* chuẩn bị 6 bình tam giác thủy tinh 250ml, cân chính xác 1g vật liệu cho vào các bình trên.

*Bước 3:* thêm 30ml dung dịch  $Pb^{2+}$  có nồng độ 312.5mg/l .

*Bước 4:* 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.

## 2.5 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của VLHP đối với $Pb^{2+}$ và $Ni^{2+}$

### 2.5.1 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ $Ni^{2+}$

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

*Bước 1:* từ dung dịch có nồng độ gốc 470.47 (mg/l), pha loãng 2 lần ta được dung dịch có nồng độ 235.235 (mg/l).

*Bước 2:* chuẩn bị 8 bình tam giác thủy tinh cỡ 250ml, cân chính xác 2g khối lượng vật liệu vào mỗi bình.

*Bước 3:* dùng pipet hút 30ml  $Ni^{2+}$  có nồng độ 235.235mg/l lần lượt vào 8 cốc thủy tinh 100ml.

*Bước 4:* điều chỉnh pH từ khoảng 3 ÷ 10 và lắc trong thời gian tối ưu đã khảo sát.

*Bước 5:* sau khi lắc xong ta tiến hành lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ  $Ni^{2+}$

- Hút 10ml dung dịch  $Ni^{2+}$  cần xác định vào bình nón cỡ 250ml, thêm 5ml dung dịch đệm  $NH_4OH + NH_4Cl$  chỉnh pH về 10, tiếp đó cho thêm một ít chỉ thị murexide (dung dịch lúc này sẽ có màu vàng nhạt).

- Đem chuẩn độ dung dịch trên bằng dung dịch EDTA, cho đến khi dung dịch chuyển sang màu tím nhạt thì ngừng chuẩn độ. Ghi số ml EDTA đã chuẩn độ. Làm 3 lần rồi lấy kết quả trung bình.

Và nồng độ  $Ni^{2+}$  được xác định theo công thức sau:

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{C_{EDTA} \cdot V_o}{V}$$

Trong đó:

$C_{Ni^{2+}}$  : Nồng độ Niken 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  $\text{Ni}^{2+}$  cần xác định (ml)

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

### 2.5.2 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ $\text{Pb}^{2+}$

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

*Bước 1:* từ dung dịch gốc có nồng độ 625 (mg/l), pha loãng 2 lần ta được dung dịch có nồng độ 312.5 (mg/l).

*Bước 2:* chuẩn bị 8 bình tam giác thủy tinh cỡ 250ml, cân chính xác 1g vật liệu vào mỗi bình.

*Bước 3:* dùng pipet hút 30ml  $\text{Pb}^{2+}$  có nồng độ 312.5mg/l lần lượt vào 8 cốc thủy tinh 100ml.

*Bước 4:* điều chỉnh pH từ khoảng 3 ÷ 10 và lắc trong thời gian tối ưu đã khảo sát.

*Bước 5:* sau khi lắc xong ta tiến hành lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ  $\text{Pb}^{2+}$

- Hút 10ml dung dịch  $\text{Pb}^{2+}$  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°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  $\text{Pb}^{2+}$  được xác định theo công thức sau:

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

Trong đó:

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

$C_{\text{EDTA}}$  : Nồng độ EDTA (mg/l)

$V_o$  : Thể tích EDTA cần dùng (ml)

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



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

## **2.6 Mô tả quá trình hấp phụ $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir**

Dựa vào kết quả thời gian đạt cân bằng hấp phụ, tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, sau đó dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ để xác định các thông số đặc trưng của quá trình hấp phụ.

### **2.6.1 Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP**

Các thí nghiệm được tiến hành như sau:

*Bước 1:* chuẩn bị 10 bình tam giác và cân 2g vật liệu cho vào mỗi bình.

*Bước 2:* từ dung dịch gốc 470.47 (mg/l) tiến hành pha loãng dung dịch  $Ni^{2+}$  ta được các dung dịch với các nồng độ lần lượt là: 47.047 (mg/l), 94.094 (mg/l), 141.141 (mg/l), 188.188 (mg/l), 235.235 (mg/l), 282.282 (mg/l), 329.329 (mg/l), 376.376 (mg/l), 423.423 (mg/l), 470.47 (mg/l). Dùng pipet hút 30 ml  $Ni^{2+}$  đã pha ở các dung dịch khác nhau để tiến hành thí nghiệm.

*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  $Ni^{2+}$  bằng cách chuẩn độ bằng EDTA như trên.

*Bước 5:* tính toán nồng độ  $Ni^{2+}$  trước và sau khi hấp phụ sẽ xác định tải trọng hấp phụ theo công thức (2.1).

### **2.6.2 Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP**

Cũng tương tự đối với xác định tải trọng hấp phụ của  $Ni^{2+}$  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:* từ dung dịch gốc có nồng độ 625 (mg/l) tiến hành pha loãng dung dịch  $Pb^{2+}$  ta được các nồng độ khác nhau lần lượt là: 62.5 (mg/l), 125 (mg/l), 187.5 (mg/l),

250 (mg/l), 312.5 (mg/l), 375 (mg/l), 437.5 (mg/l), 500 (mg/l), 562.5 (mg/l), 625 (mg/l). Dùng pipet hút 30ml  $Pb^{2+}$  đã pha ở các dung dịch khác nhau để tiến hành thí nghiệm.

*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).

## 2.7 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 Việt Ý 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 phé 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

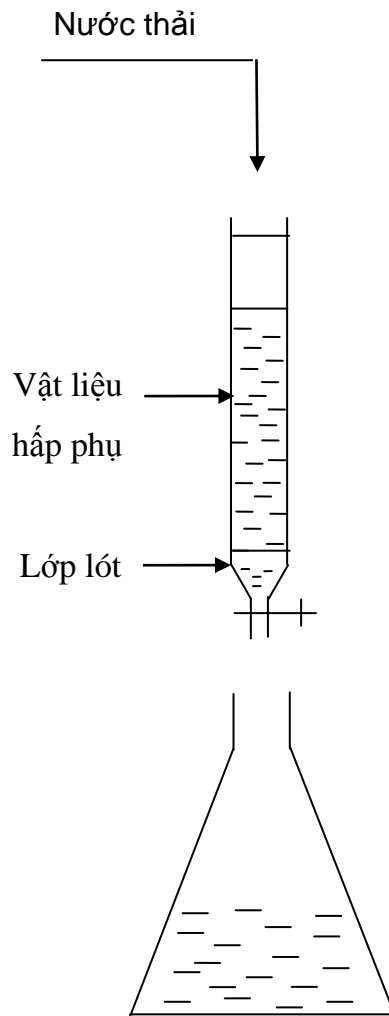
<i>Các chỉ tiêu cần xác định</i>	<i>Kết quả phân tích</i>	<i>QCVN 40:2011 giá trị C</i>	<i>Vượt QCVN 40:2011</i>
pH	6	5.5 – 9	Không vượt QCVN
Nồng độ Ni <sup>2+</sup> (mg/l)	94.4	0.5	93.9
Nồng độ Pb <sup>2+</sup> (mg/l)	142.1	0.5	141.6

### 2.7.1 Phương pháp xử lý nước thải

Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> trong nước thải, em chọn phương pháp hấp phụ động trên cột.

#### 2.7.1.1 Xử lý trên 1 cột hấp phụ

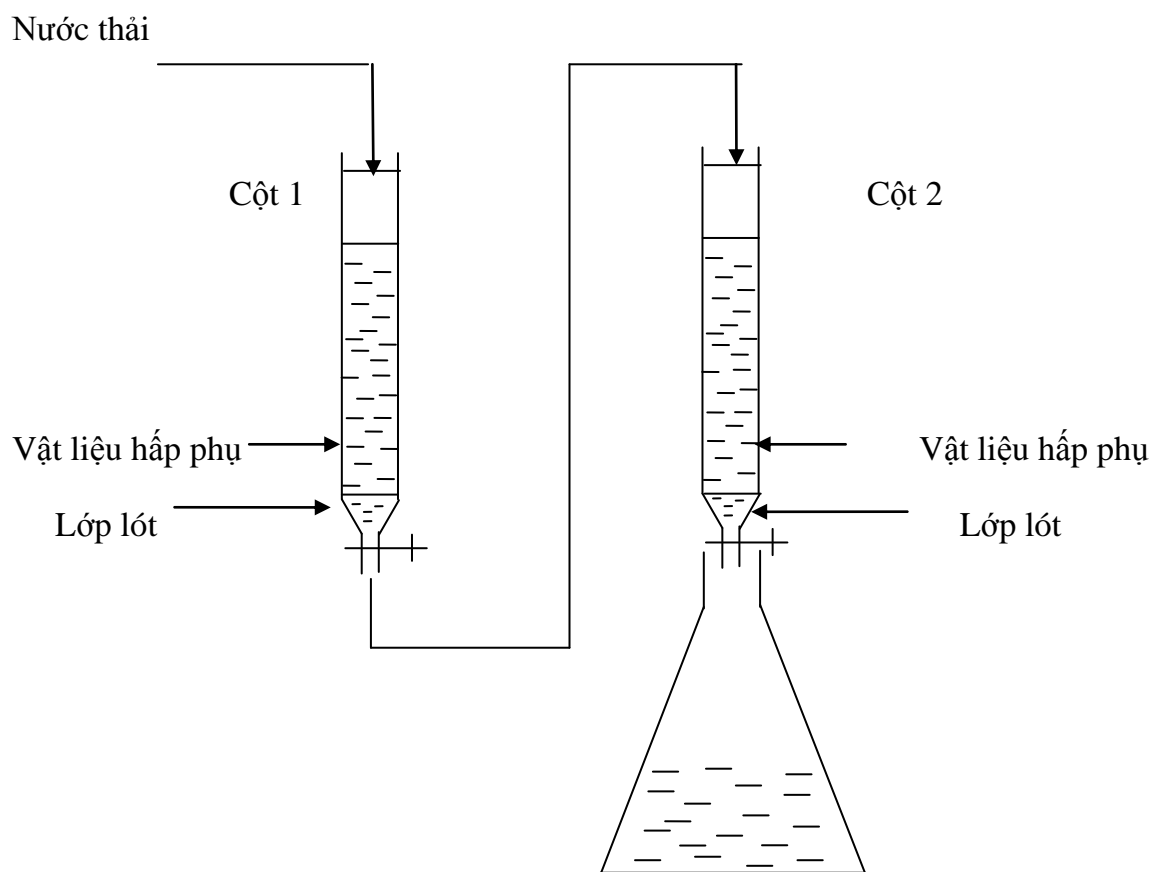
- Chọn cột hấp phụ là buret 25 ml, đường kính 1cm. Lớp dưới cùng của cột được lót bằng lớp dây bao dứa tước nhỏ, sau đó nhồi 10g vật liệu vào cột.
- Cho nước thải có chứa Ni<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> với nồng độ đầu của Ni<sup>2+</sup> là 94.4 mg/l và Pb<sup>2+</sup> là 142.1 mg/l qua cột hấp phụ 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

#### 2.7.1.2 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  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  với nồng độ đầu của  $\text{Ni}^{2+}$  là 94.4 mg/l và  $\text{Pb}^{2+}$  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

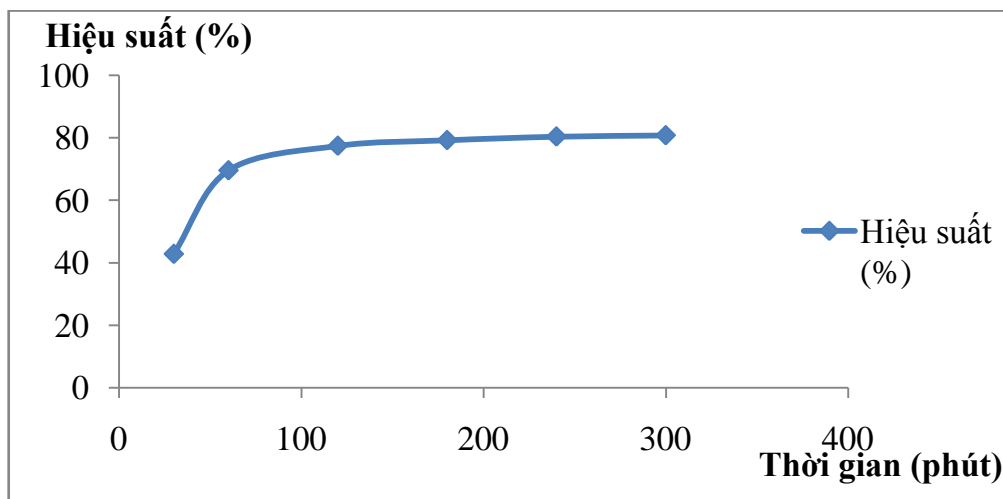
#### 3.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ của VLHP

##### 3.1.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP

Qua quá trình thực nghiệm, kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ  $Ni^{2+}$  của vật liệu thu được như sau:

Bảng 3.1 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ  $Ni^{2+}$  của VLHP

<i>Stt</i>	<i>Nồng độ đầu (mg/l)</i>	<i>Thời gian (phút)</i>	<i>Nồng độ còn lại (mg/l)</i>	<i>Hiệu suất (%)</i>
1	235.235	30	134.52	42.81
2	235.235	60	71.65	69.54
3	235.235	120	53.11	77.42
4	235.235	180	48.87	79.22
5	235.235	240	46.18	80.37
6	235.235	300	45.23	80.77



Hình 3.1 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ  $Ni^{2+}$  của VLHP

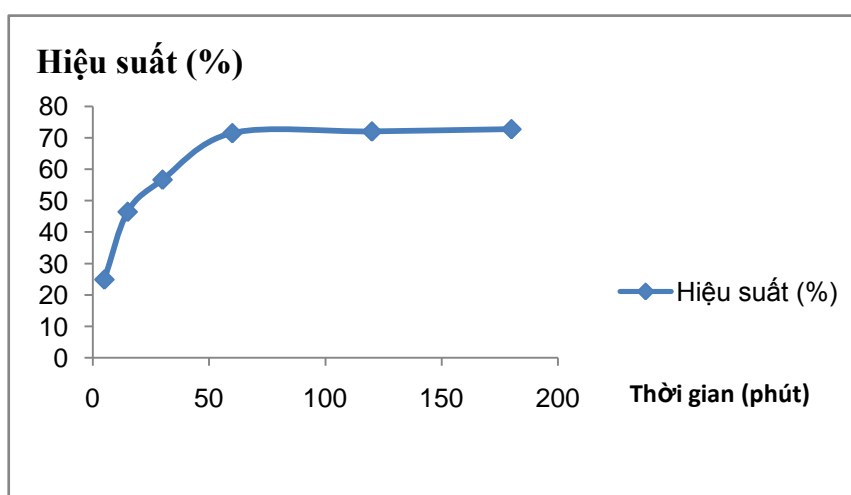
Nhận xét: Kết quả thực nghiệm cho thấy, thời gian khuấy (thời gian tiếp xúc của VLHP với ion kim loại) càng lâu, nồng độ  $Ni^{2+}$  còn lại trong dung dịch càng giảm. Sau khoảng 120 phút, nồng độ  $Ni^{2+}$  còn lại trong dung dịch giảm rất chậm, hiệu quả hấp phụ tăng không đáng kể. Vì vậy, em chọn khoảng thời gian là **120 phút** để nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo đối với quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$ .

### 3.1.2 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

Stt	Nồng độ đầu (mg/l)	Thời gian (phút)	Nồng độ còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	312.5	5	234.62	24.92
2	312.5	15	167.33	46.45
3	312.5	30	135.41	56.67
4	312.5	60	89.17	71.47
5	312.5	120	87.52	72
6	312.5	180	85.21	72.73



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 giảm rất chậm, hiệu quả hấp phụ tăng không đáng kể. Vì vậy em chọn khoảng thời gian là **60 phút** để nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo đối với quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$ .

### 3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ của VLHP

#### 3.2.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Ni^{2+}$ của VLHP

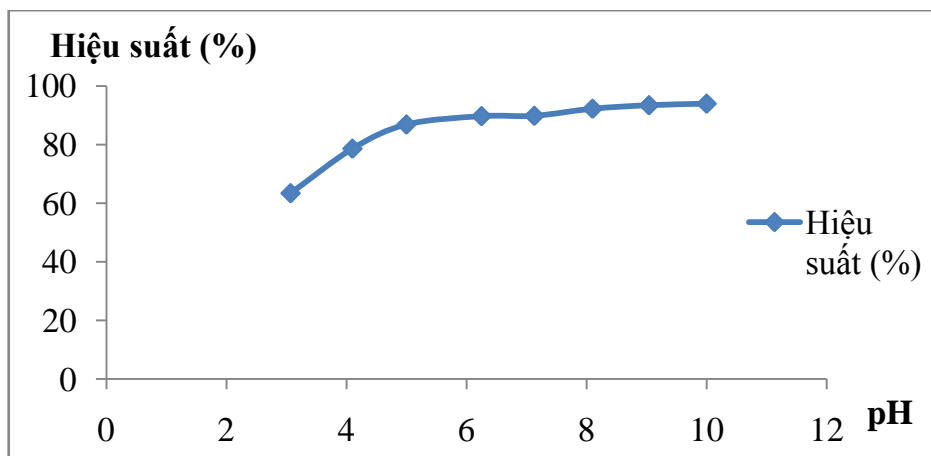
Tiến hành khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu thu được kết quả như bảng 3.3:

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

<i>Stt</i>	<i>Nồng độ đầu (mg/l)</i>	<i>pH</i>	<i>Nồng độ còn lại (mg/l)</i>	<i>Hiệu suất (%)</i>
1	235.235	3.07	86.13	63.38
2	235.235	4.1	50.37	78.58
3	235.235	5	31.02	86.81
4	235.235	6.25	24.33	89.66
5	235.235	7.13*	24.05	89.78
6	235.235	8.1	18.36	92.19
7	235.235	9.04	15.57	93.38
8	235.235	10	14.32	93.91

\*: Bắt đầu kết tủa





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

Dải pH khảo sát dao động từ 3.07 đến 10. Khi pH tăng từ 3.07 đến 6, hiệu suất hấp phụ  $Ni^{2+}$  tăng từ 53.4% đến 86.41%. Bắt đầu từ pH = 7.13 thấy xuất hiện kết tủa  $Ni(OH)_2$  trong dung dịch, pH dung dịch càng tăng, lượng kết tủa  $Ni(OH)_2$  xuất hiện càng nhiều do vậy chọn pH tối ưu cho quá trình hấp phụ  $Ni^{2+}$  là **6.25**.

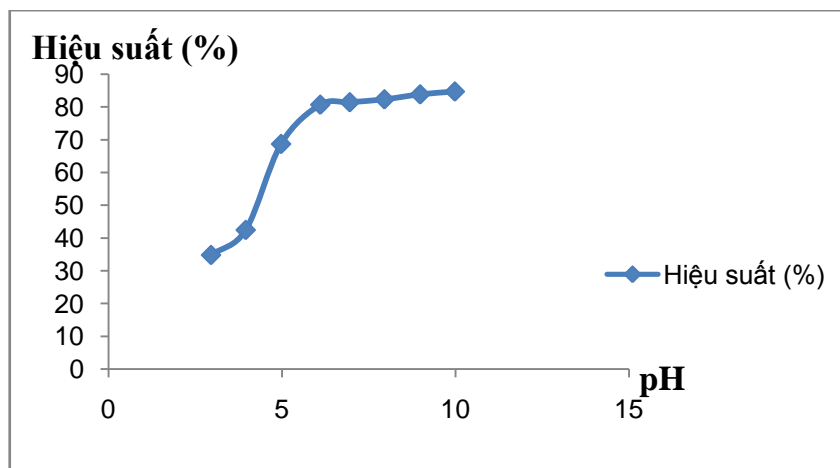
### 3.2.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của VLHP

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu thu được kết quả như bảng 3.4:

Bảng 3.4 Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của VLHP

Stt	Nồng độ đầu (mg/l)	pH	Nồng độ còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	312.5	2.95	203.54	34.87
2	312.5	3.95	179.64	42.51
3	312.5	4.97	97.63	68.76
4	312.5	6.1	60.16	80.75
5	312.5	6.95*	57.83	81.5
6	312.5	7.95	55.04	82.38
7	312.5	8.98	50.32	83.9
8	312.5	9.98	47.58	84.77

(\*): Bắt đầu xuất hiện kết tủa



Hình 3.4 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của VLHP

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.

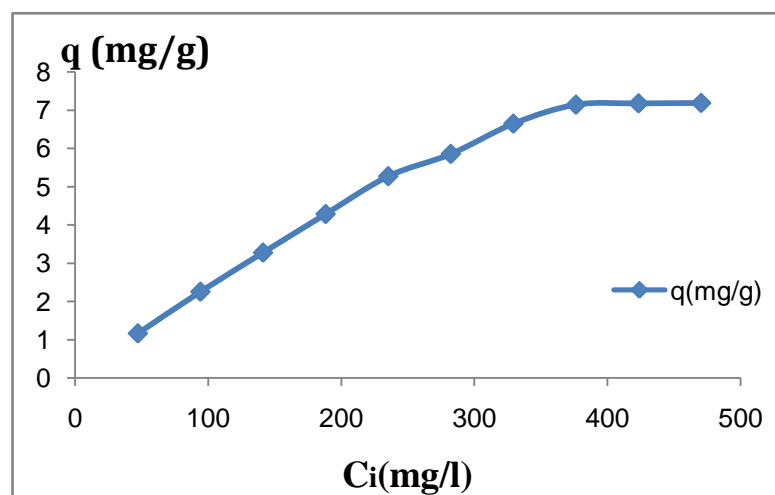
### 3.3 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Ni^{2+}$ và $Pb^{2+}$ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir

#### 3.3.1 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Ni^{2+}$ của vật liệu

Bảng 3.5 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ  $Ni^{2+}$  cực đại của VLHP

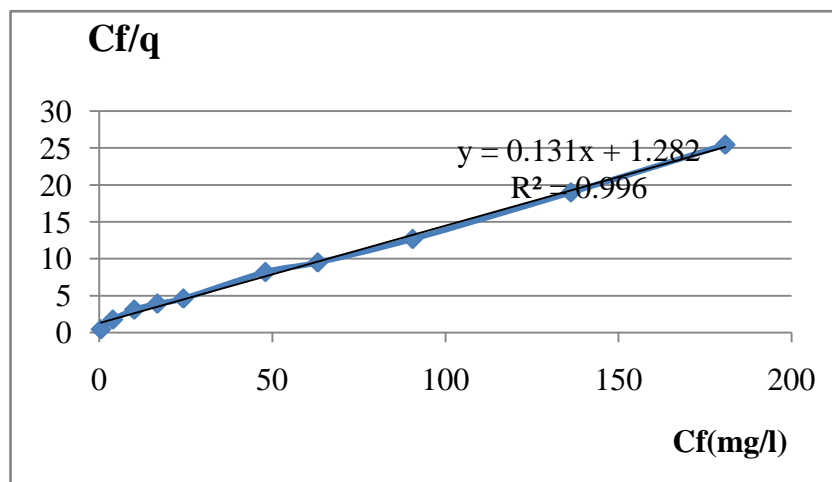
$C_i$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	$q$ (mg/g)	$C_f/q$
47.047	0.52	1.163	0.447
94.094	3.96	2.253	1.758
141.141	10.15	3.275	3.099
188.188	16.82	4.284	3.926
235.235	24.33	5.273	4.614
282.282	48.02	5.856	8.200
329.329	63.14	6.650	9.495
376.376	90.55	7.146	12.672
423.423	136.24	7.180	18.976
470.47	180.83	7.190	25.434

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



Hình 3.5 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu  $Ni^{2+}$

Kết quả cho thấy khi nồng độ đầu của dung dịch  $Ni^{2+}$  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 (3.6)



Hình 3.6 Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ  $Ni^{2+}$  cực đại của VLHP

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

$$y = 0.1319x + 1.2823 \quad (3.1)$$

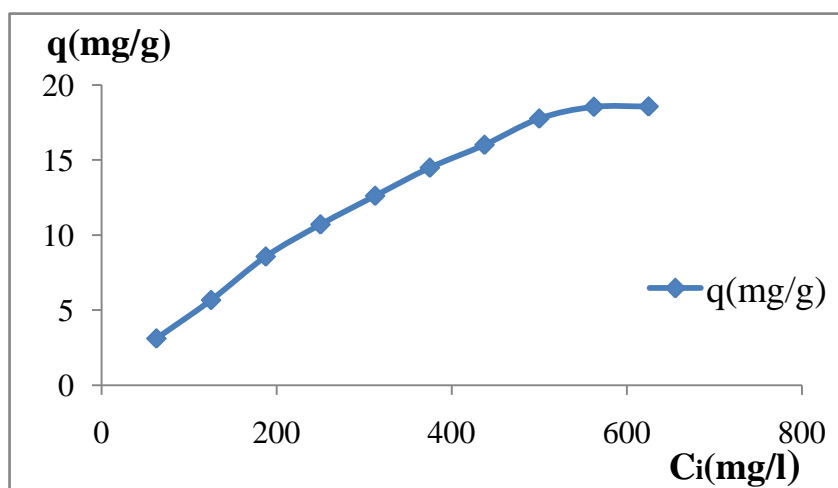
Ta có  $tg\alpha = 1/q_{max} \longrightarrow 1/tg\alpha = 1/0.1319 = 7.58 \text{ (mg/g)}$

### 3.3.2 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ $Pb^{2+}$ của vật liệu

Bảng 3.6 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ  $Pb^{2+}$  cực đại của VLHP

Stt	$C_i$ (mg/l)	$C_f$ (mg/l)	$q$ (mg/g)	$C_f/q$
1	<b>62.5</b>	0.26	3.112	0.0835
2	<b>125</b>	11.57	5.6715	2.04
3	<b>187.5</b>	16.07	8.5715	1.8748
4	<b>250</b>	35.84	10.708	3.347
5	<b>312.5</b>	60.16	12.617	4.768
6	<b>375</b>	85.18	14.491	5.878
7	<b>437.5</b>	117.21	16.0145	7.31899
8	<b>500</b>	144.74	17.763	8.1484
9	<b>562.5</b>	191.63	18.5435	10.334
10	<b>625</b>	253.64	18.568	13.66

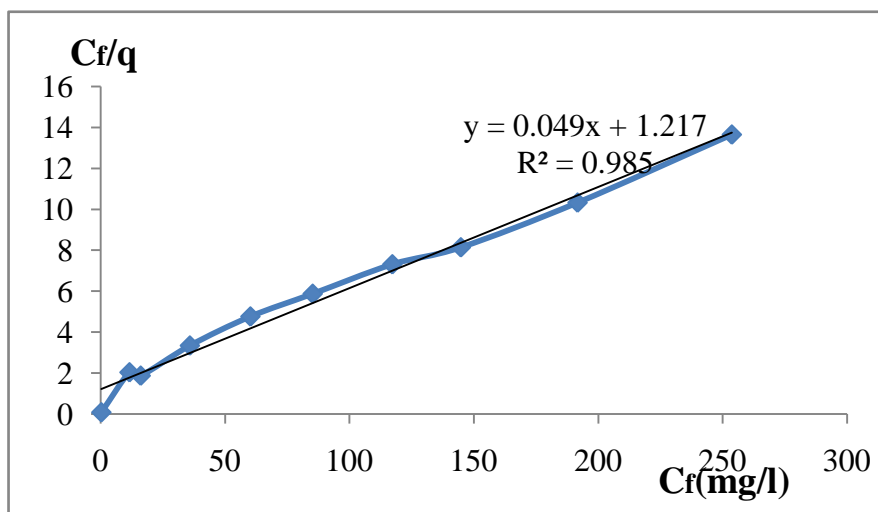
Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP đối với  $Pb^{2+}$



Hình 3.7 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 3.8 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:

$$y = 0.0494x + 1.2173 \quad (3.2)$$

Ta có  $tg\alpha = 1/q_{max} \longrightarrow 1/tg\alpha = 1/0.0494 = 20.24 \text{ (mg/g)}$

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

#### 3.4.1 Kết quả xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ

Nồng độ  $Ni^{2+}$  ban đầu là 94.4 mg/l.

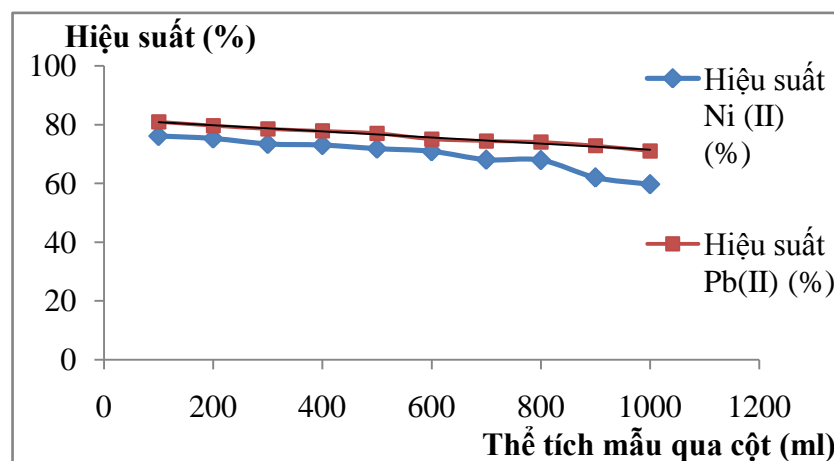
Nồng độ  $Pb^{2+}$  ban đầu là 142.1 mg/l.

Tốc độ dòng vào là 0.8 (ml/phút)

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

Bảng 3.7 Kết quả xử lý  $Ni^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  trên 1 cột hấp phụ

Thể tích mẫu qua cột (ml)	Xử lý $Ni^{2+}$		Xử lý $Pb^{2+}$	
	Nồng độ $Ni^{2+}$ cuối (mg/l)	Hiệu suất (%)	Nồng độ $Pb^{2+}$ cuối (mg/l)	Hiệu suất (%)
100	22.56	76.1	27.14	80.9
200	23.36	75.25	28.96	79.62
300	25.11	73.4	30.55	78.5
400	25.47	73.02	31.52	77.82
500	26.62	71.8	32.68	77
600	27.47	70.9	35.47	75.04
700	30.16	68.05	36.36	74.41
800	30.29	67.91	36.9	74.03
900	35.87	62	38.65	72.8
1000	38.04	59.7	41.21	71



Hình 3.9 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý  $Ni^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  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  $Ni^{2+}$  ban đầu là 94.4 mg/l.

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

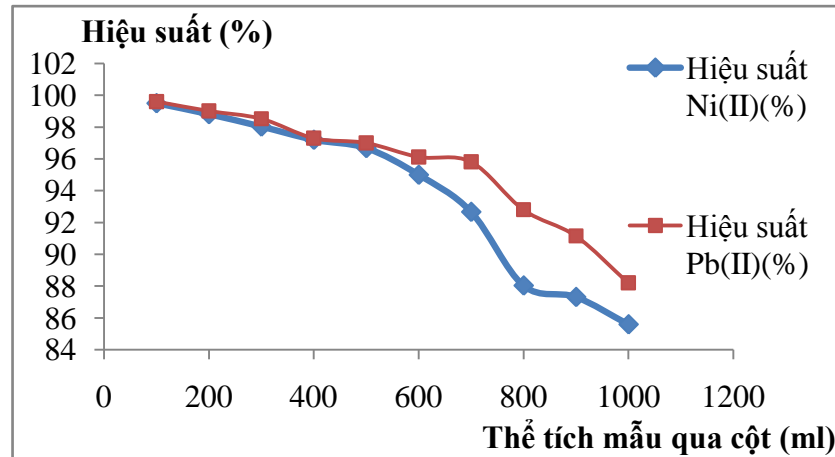
Tốc độ dòng vào 0.8 (ml/phút)

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

Bảng 3.8 Kết quả xử lý  $Ni^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  trên 2 cột hấp phụ

Thể tích mẫu qua cột (ml)	Xử lý $Ni^{2+}$		Xử lý $Pb^{2+}$	
	Nồng độ $Ni^{2+}$ cuối (mg/l)	Hiệu suất (%)	Nồng độ $Pb^{2+}$ cuối (mg/l)	Hiệu suất (%)
100	0.5	99.5	0.6	99.6
200	1.12	98.81	0.93	99.01
300	1.86	98.03	1.4	98.52
400	2.6	97.2	2.55	97.3
500	3.13	96.68	2.83	97
600	4.72	95	3.66	96.12
700	6.92	92.67	3.96	95.81
800	11.29	88.04	6.8	92.8
900	11.97	87.32	8.35	91.15
1000	13.59	85.6	11.14	88.2





Hình 3.10 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý  $Ni^{2+}$  và  $Pb^{2+}$  trên 2 cột hấp phụ

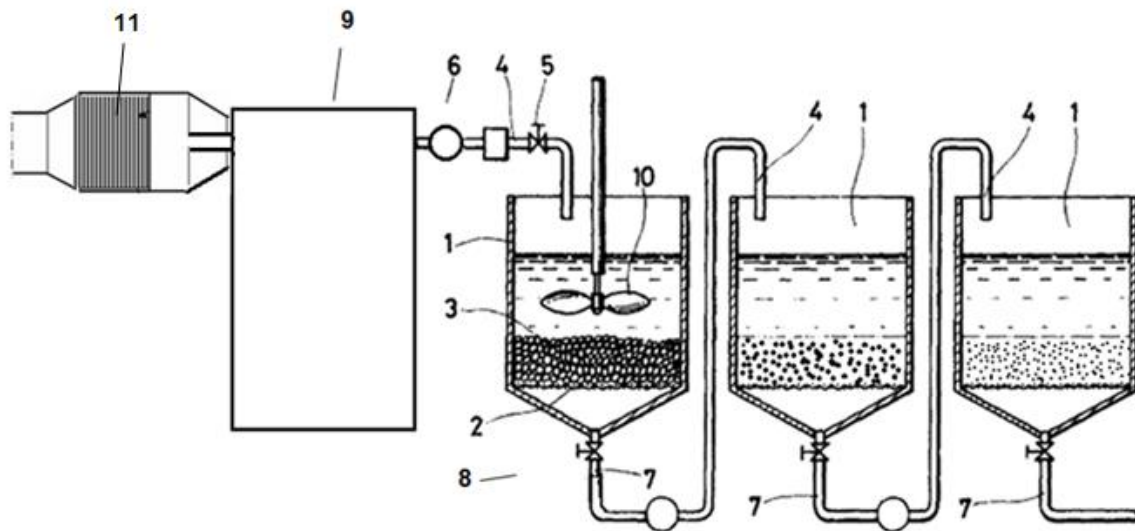
Nhận xét: sau khi tiến hành hấp phụ trên 2 cột liên tiếp em thấy hiệu suất xử lý cao hơn so với việc chỉ xử lý trên 1 cột. Hiệu suất hấp phụ  $Ni^{2+}$  cao nhất đạt **99.5%**, hiệu suất hấp phụ  $Pb^{2+}$  cao nhất đạt **99.6%**.

**Nhận xét chung:**

Ta thấy ở cả hai thí nghiệm hiệu suất hấp phụ  $Pb^{2+}$  đều cao hơn hiệu suất hấp phụ  $Ni^{2+}$ , điều này có thể giải thích do sự ưu tiên hấp phụ giữa các ion kim loại.

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.

**3.5.4 Đề xuất mô hình xử lý nước thải thực tế**



Hình 3.11 Mô hình xử lý nước thải thực tế

Chú thích :

1. Bể chứa nước thải
2. Lưới kim loại
3. Vật liệu hấp phụ ( xương san hô)
4. Ống cấp nước thải
5. Van điều chỉnh
6. Bơm
7. Ống dẫn nước
8. Van điều chỉnh
9. Bể lắng sơ bộ
10. Máy khuấy
11. Song chắn rác

Nguyên lý hoạt động: nước thải qua song chắn rác, qua bể lắng sơ bộ để loại bỏ các tạp chất thô được đưa vào hệ thống hấp phụ nối tiếp sử dụng vật liệu xử lý là xương san hô. Trong các bể xử lý (1) có một lưới kim loại (2) ở phía dưới. Vật liệu hấp phụ được nghiền tới kích thước phù hợp (0.5 -1 cm). Nước thải có chứa kim loại nặng được đưa vào bể nhờ ống cấp nước 4 qua bơm 6 và một van điều chỉnh tốc độ 5. Tại

đây nước thải sẽ được hòa trộn với các hóa chất điều chỉnh pH. Đáy bể được kết nối với một đường ống 7 và một van điều khiển 8 cho nước đã qua xử lý. Trong bể xử lý 1, có một máy khuấy 10 không ngừng khuấy nước thải trong quá trình xử lý để tránh hiện tượng lắng cặn và kết tủa. Các bể tiếp theo được bố trí nối tiếp, mỗi bể chứa vật liệu hấp phụ là xương san hô với một kích thước hạt khác nhau để từ đó loại bỏ các kim loại nặng triệt để hơn.

# KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

## A. Kết luận

Nghiên cứu khả năng hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  của vật liệu hấp phụ đi từ xương san hô đã thu được một số kết quả sau:

### 1. Khảo sát các điều kiện tối ưu đối với quá trình hấp phụ $\text{Ni}^{2+}$ của xương san hô

Xương san hô hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  ở pH = 6.25 và trong thời gian 120 phút là tốt nhất.

Áp dụng điều kiện tối ưu trên cho quá trình khảo sát xác định tải trọng hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  của vật liệu. Kết quả tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với  $\text{Ni}^{2+}$  là 7.58 mg/g.

### 2. Khảo sát các điều kiện tối ưu đối với quá trình hấp phụ $\text{Pb}^{2+}$ của xương san hô

Xương san hô hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  ở pH = 6.1 và thời gian là 60 phút là tối ưu nhất.

Áp dụng điều kiện hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  tối ưu của vật liệu cho quá trình khảo sát xác định tải trọng hấp phụ. Kết quả tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với  $\text{Pb}^{2+}$  là 20.24 (mg/g).

### 3. Khảo sát trên cột hấp phụ động

Dùng VLHP chế tạo được để xử lý trên mẫu thực. Kết quả cho thấy nếu tiến hành dẫn nước thải qua hai cột liên tiếp thì nồng độ  $\text{Ni}^{2+}$  sẽ giảm xuống mức cho phép đối với nước thải công nghiệp theo QCVN 40:2011/BTNMT, đối với  $\text{Pb}^{2+}$  giảm xuống còn 0.6 (mg/l).

Như vậy, việc sử dụng VLHP chế tạo từ xương san hô hấp phụ  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  có những ưu điểm sau:

- Sử dụng nguyên liệu tự nhiên, rẻ tiền, dễ kiếm.
- Quy trình xử lý đơn giản, đạt hiệu quả xử lý cao đặc biệt đối với  $\text{Pb}^{2+}$ .
- Đã đề xuất được mô hình xử lý nước thải nhiễm  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  theo phương pháp hấp phụ nối tiếp qua nhiều cột.

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).

## **B. 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  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Pb}^{2+}$  của VLHP.

## 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 Tuế, 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*