

**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 : Đoàn Thị Hiếu

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 NIKEN
TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU XƯƠNG
SAN HÔ**

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

Sinh viên : Đoàn Thị Hiếu

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: Đoàn Thị Hiếu

Mã SV: 120441

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Khảo sát khả năng hấp phụ Niken 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 Niken
 - 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.
 - Khảo sát mẫu thực trên cột hấp phụ động.
2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.
 - Các số liệu khảo sát về sự ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ ion kim loại của vật liệu hấp phụ.
 - Mô hình thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy.
 - Mô hình thí nghiệm xử Ni^{2+} trong nước thải.
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: “Khảo sát khả năng hấp phụ Niken trong nước bằng vật liệu xương san hô”.

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 08 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

Đoàn Thị Hiếu

ThS. Tô Thị Lan Phương

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2012

Hiệu trưởng

GS.TS.NGŨT *Trần Hữu Nghị*

PHÂN 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 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 làm khóa luận.

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.

Do hạn chế về thời gian, điều kiện cũng như trình độ hiểu biết 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.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, ngày 08 tháng 12 năm 2012

Sinh viên

Đoàn Thị Hiếu

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

BTNMT	: Bộ tài nguyên môi trường
QCV	: Quy chuẩn Việt Nam
TCVN	: Tiêu chuẩn Việt Nam
VLHP	: Vật liệu hấp phụ

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Ước tính toàn cầu về việc thải Ni vào khí quyển từ các nguồn tự nhiên và do con người năm 1983	8
Bảng 1.2: Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp.....	9
Bảng 1.3: Thành phần các chất cấu tạo nên san hô.....	21
Bảng 2.1: Nồng độ các ion kim loại trong mẫu nước thải.....	32
Bảng 3.1: Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ Ni ²⁺	35
Bảng 3.2: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Ni ²⁺ của VLHP.....	36
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Ni ²⁺ của VLHP	38
Bảng 3.4: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni ²⁺ cực đại của VLHP.....	39
Bảng 3.5: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni ²⁺ của VLHP.....	40
Bảng 3.6: Kết quả xử lý Ni ²⁺ trên 1 cột hấp phụ.....	43
Bảng 3.7: Kết quả xử lý Ni ²⁺ trên 2 cột hấp phụ.....	44

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1: Đường đẳng nhiệt Frenunrlích.....	17
Hình 1.2: Sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$	17
Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.....	18
Hình 1.4: Sự phụ thuộc của C_1/q vào C_1	18
Hình 1.5: Hình thái và cấu tạo của san hô.....	22
Hình 1.6: Cấu tạo của 1 polyp san hô.....	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.....	27
Hình 2.2: Ảnh chụp xương san hô.....	28
Hình 2.3: Ảnh chụp vật liệu hấp phụ.....	28
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 nối tiếp.....	33
Hình 2.6: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 2 cột nối tiếp.....	34
Hình 3.1: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến quá trình hấp phụ Ni^{2+}	35
Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Ni^{2+} của VLHP.....	37
Hình 3.3: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Ni^{2+} của VLHP.....	38
Hình 3.4: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu Ni^{2+}	39
Hình 3.5: Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni^{2+} cực đại của VLHP.....	40
Hình 3.6: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni^{2+} của VLHP.....	42
Hình 3.7: Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Ni^{2+} trên 1 cột hấp phụ.....	43
Hình 3.8: Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Ni^{2+} trên 2 cột hấp phụ.....	45

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	4
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	5
1.1 Sơ lược về một số kim loại nặng	5
1.1.1 Kim loại nặng.....	5
1.1.2 Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường...	6
1.1.3 Niken	7
1.1.4 Quy chuẩn Việt Nam về nước thải	9
1.2 Giới thiệu về phương pháp hấp phụ	10
1.2.1 Các khái niệm.....	10
1.2.2 Động học của quá trình hấp phụ.....	13
1.2.3 Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ.....	14
1.2.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp.....	18
1.2.5. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải	19
1.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ - xương san hô	20
1.3.1 San hô	20
1.3.2 Phân bố	20
1.3.3 Thành phần chủ yếu của san hô.....	21
1.3.4 Cấu tạo xương san hô.....	22
1.3.5 Ứng dụng của xương san hô	24
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	25
2.1 Dụng cụ và hóa chất	25

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
2.2 Phương pháp chuẩn độ complexon xác định Ni²⁺	26
2.2.1 Nguyên tắc của phương pháp.....	26
2.2.2 Cách tiến hành.....	26
2.2.3 Hóa chất sử dụng	27
2.3 Chế tạo vật liệu hấp phụ từ nguyên liệu xương san hô	27
2.4 Khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu ..	28
2.4.1 Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới quá trình hấp phụ Ni ²⁺ ..	28
2.4.2 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni ²⁺ của VLHP	29
2.4.3 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Ni ²⁺ của VLHP	29
2.5 Mô tả quá trình hấp phụ Ni²⁺ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir	30
2.6 Khảo sát quá trình giải hấp phụ, thu hồi ion kim loại	30
2.7 Bước đầu ứng dụng vật liệu hấp phụ vào xử lý nước thải	31
2.7.1 Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni ²⁺ của vật liệu	32
2.7.2 Phương pháp xử lý nước thải.....	32
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 Ni²⁺ của vật liệu.....	35

3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni²⁺ của VLHP.....	36
3.3 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Ni²⁺ của VLHP.....	37
3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu.....	39
3.5 Kết quả xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ động trên cột.....	40
3.5.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni ²⁺ của vật liệu	40
3.5.2 Kết quả xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ.....	42
3.5.3 Kết quả xử lý nước thải trên 2 cột hấp phụ.....	44
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO	47

LỜI MỞ ĐẦU

Cùng với sự gia tăng của các hoạt động công nghiệp là việc sản sinh các chất thải độc hại, tác động tiêu cực trực tiếp đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Các hoạt động khai thác mỏ, công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, mạ điện, lọc hóa dầu hay công nghệ dệt nhuộm... đã tạo ra các nguồn ô nhiễm chính chứa các ion kim loại nặng như: Cu, Pb, Ni, Cd, As, Hg... Những kim loại này có liên quan trực tiếp đến các biến đổi gen, ung thư cũng như ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường. Tuy nhiên, trước khi đưa ra môi trường hầu hết các kim loại này chưa được xử lý hoặc chỉ xử lý sơ bộ, do vậy đã gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước. 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, em chọn đề tài: ***“Khảo sát khả năng hấp phụ Niken trong nước bằng vật liệu xương san hô”***.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

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

1.1.1 Kim loại nặng

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

Cũng như nhiều nguyên tố khác, các kim loại nặng có thể cần thiết cho sinh vật, cây trồng hoặc động vật, hoặc không cần thiết. Với những kim loại cần thiết đối với sinh vật cần lưu ý về hàm lượng của chúng trong sinh vật. Nếu ít quá sẽ ảnh hưởng tới quá trình trao đổi chất, nếu nhiều quá sẽ gây độc. Những kim loại không cần thiết, khi vào cơ thể sinh vật ngay cả ở dạng vết (rất ít) cũng có thể gây tác động độc hại. Với quá trình trao đổi chất, những kim loại này thường được xếp loại độc. Ví dụ như niken, đối với thực vật thì niken không cần thiết và là chất độc, nhưng đối với động vật, niken lại rất cần thiết ở hàm lượng thấp.

Trong tự nhiên kim loại tồn tại ở trong khí quyển (dạng hơi), thủy quyển (các muối hoà tan), địa quyển (dạng rắn không tan, khoáng, quặng) và sinh quyển (trong cơ thể con người, động thực vật). Trong những điều kiện thích hợp kim loại nặng trong môi trường nước có thể phát tán vào trong môi trường đất hoặc khí.

Kim loại nặng trong môi trường thường không bị phân huỷ sinh học mà tích tụ trong sinh vật, tham gia chuyển hoá sinh học tạo thành các hợp chất độc hại hoặc ít độc hại hơn. Chúng cũng có thể tích tụ trong hệ thống phi sinh học (không khí, đất nước, trầm tích) và được chuyển hoá nhờ sự biến đổi của các yếu tố vật lý và hoá học như nhiệt độ áp suất dòng chảy, oxy, nước.... Nhiều hoạt động nhân tạo cũng tham gia vào quá trình biến đổi các kim loại nặng và là nguyên nhân gây ảnh hưởng tới vòng tuần hoàn vật chất hoá địa, sinh học của nhiều loại.

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.

1.1.2 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.

1.1.3. Niken [1,4,5]

1.1.3.1 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}Ni (chu kì 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.

1.1.3.2 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. Niken tập trung trong khói thải của động cơ diesel là 500 – 1000 mg/lít. 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 NiSO_4 và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Việc nấu chảy Niken có thể có các ảnh hưởng nghiêm trọng cho các vị trí gần hầm mỏ và lò luyện kim.

Cũng có các nguồn Niken lớn trong tự nhiên hiện hữu trong bầu khí quyển. Ví dụ: đất bị gió cuốn, hoạt động của núi lửa, cháy rừng, bụi sao băng và muối biển ở dạng bụi nước hoặc hạt nhỏ chứa Niken.

Bảng 1.1: Ước tính toàn cầu về việc thải Niken vào khí quyển từ các nguồn tự nhiên và do con người năm 1983

<i>Nguồn phát thải</i>	<i>Ni</i>
Nguồn do các hoạt động con người:	
- 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%)
Nguồn thiên nhiên	
- Thở vắn 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%)
Tổng cộng chung	64.15

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

1.1.3.3 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 Niken 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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 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.

1.1.4 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	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.

1.2 Giới thiệu về phương pháp hấp phụ

Khi các sản phẩm hàng hóa trên thị trường ngày càng đa dạng kéo theo thành phần nước thải của các ngành công nghiệp cũng đa dạng theo. Đã có rất nhiều phương pháp khắc phục và xử lý được sử dụng như các phương pháp hóa lý (đông tụ và keo tụ, tuyển nổi, hấp phụ, trao đổi ion, các quá trình tách màng và các phương pháp điện hóa...), các phương pháp hóa học (phương pháp trung hòa, phương pháp ôxi hóa – khử...), phương pháp sinh học (phương pháp hiếu khí, phương pháp yếm khí...). Hấp phụ là phương pháp đã và đang được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải, loại bỏ các chất hữu cơ hòa tan, các kim loại nặng... Những chất này thường có một lượng nhỏ trong nước thải nhưng rất khó phân hủy bằng con đường sinh học vì có độc tính cao. Ngoài ra, chi phí cho phương pháp hấp phụ không lớn nhưng lại đạt hiệu quả cao nên sử dụng phương pháp này là hợp lý hơn cả.

1.2.1 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 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 (%).

1.2.2 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 hòa 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.

1.2.3 Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

1.2.3.1 Mô hình động học hấp phụ

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:

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

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)

1.2.3.2 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 Freundlich, 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.

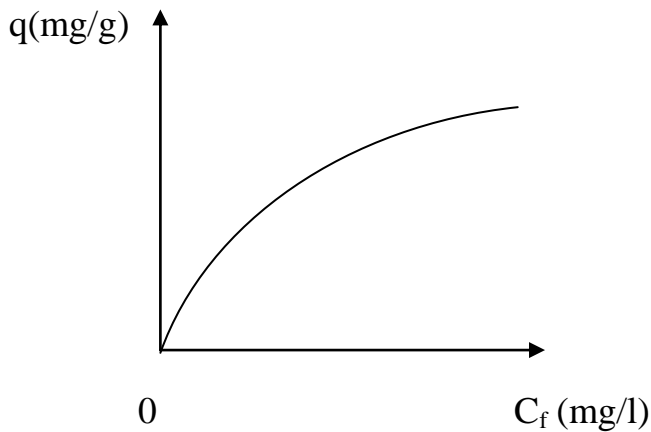
C_f : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l)

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

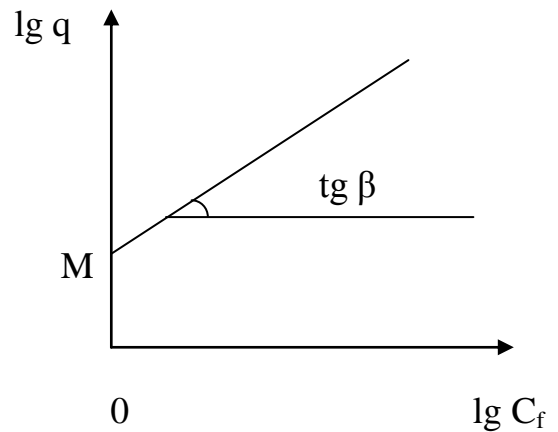
Phương trình Frenundrich phản ánh khá sát số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

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 Frenundrich



Hình 1.2: Sự phụ thuộc lgq vào lgCf

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

$$OM = \lg k$$

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.

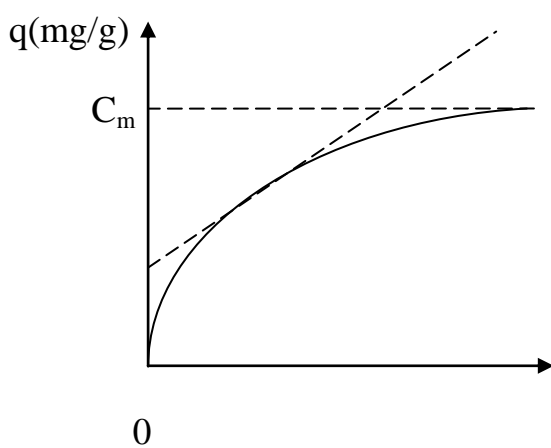
Khi $b.C_1 \gg 1$ thì $q = C_m$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa.

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

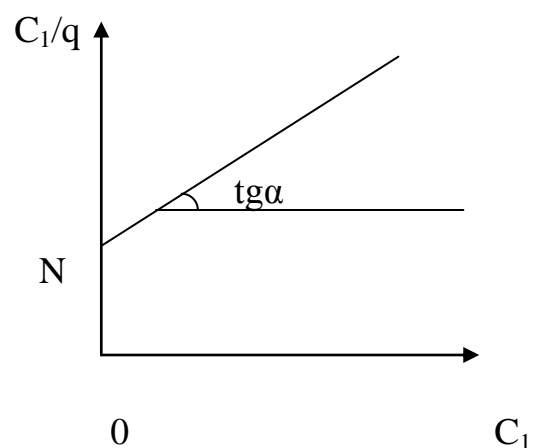
Để xác định các hằng số trong quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, ta có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình về phương trình đường thẳng:

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

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

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

1.2.4 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.

1.2.5 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.

1.3. 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 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.

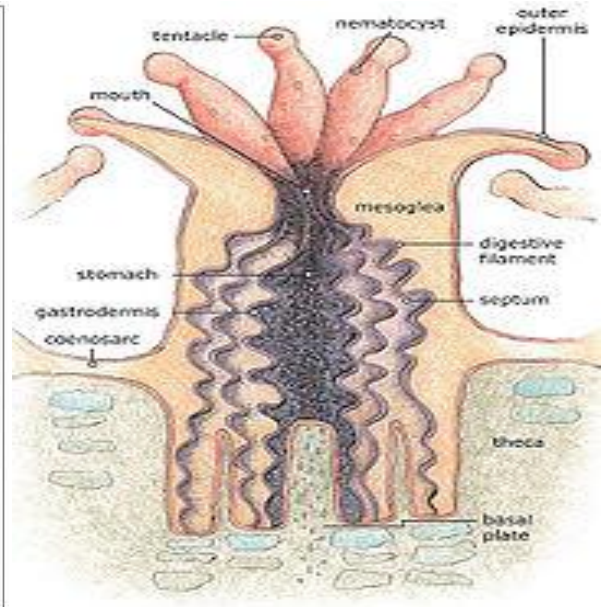
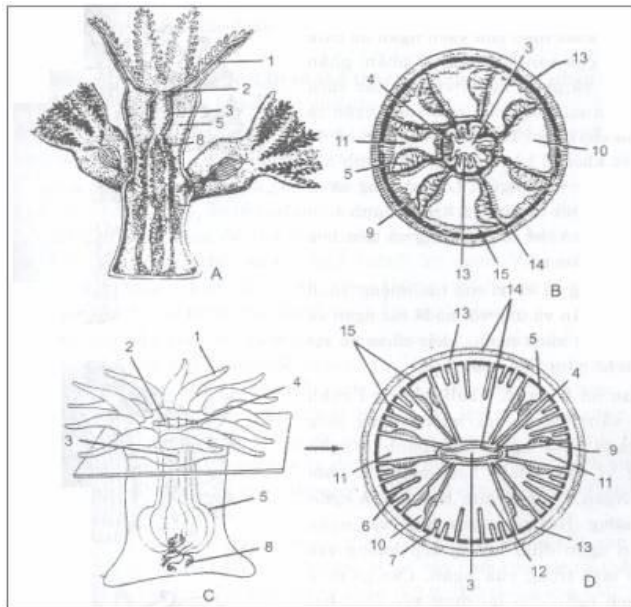
1.3.3 Thành phần chủ yếu của san hô

Bảng 1.3 Thành phần các chất cấu tạo nên san hô

Tên các chất	Thành phần (%)
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 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.

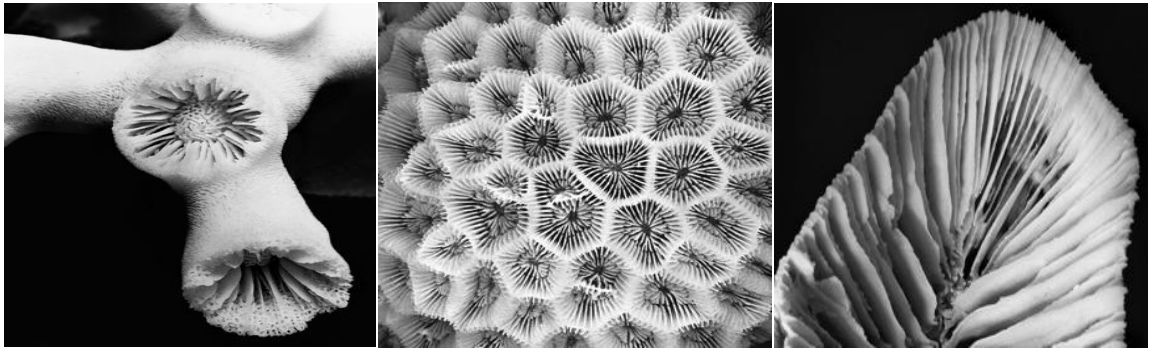
Fungia là san hô 6 ngăn đơn độc. Bộ xương có hình đĩa hẹp, đôi khi hơi lõm ở mặt dưới, các vách có độ cao khác nhau: vách càng cao thì sinh trưởng càng thấp. *Galaxea* là san hô 6 ngăn tập đoàn với bộ xương của các polyp nằm sát bên nhau, dính liền ở thành ngoài. *Symphillia* là san hô 6 ngăn tập đoàn,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

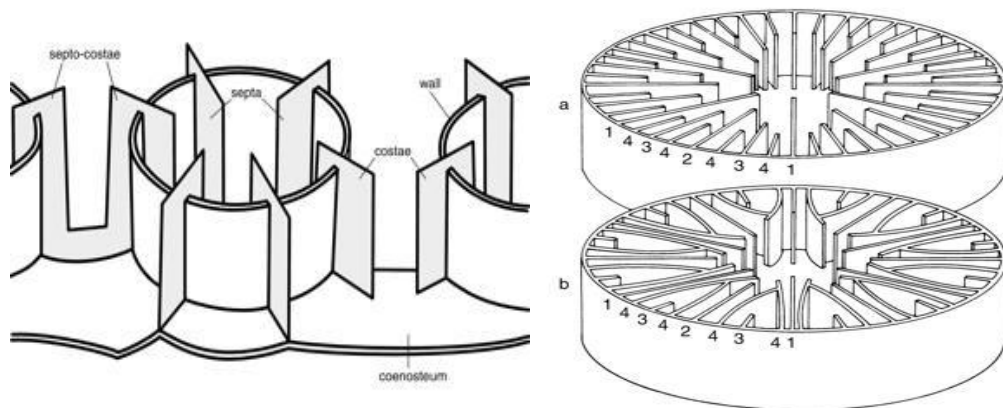
Tubipora là san hô 8 ngăn tập đoàn có bộ xương gồm những ống dài ghép song song với nhau. Mỗi ống là phần xương của polyp trong tập đoàn, xoang rỗng của

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 san hô

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 xương 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

NiSO ₄ .6H ₂ O	H ₂ SO ₄
EDTA	NaOH
Murexide	NH ₄ Cl
NH ₄ OH	NaCl

2.1.3 Nguyên liệu dùng để chế tạo VLHP

Xương san hô được lấy từ Đảo Khí 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 Niken ban đầu có nồng độ Ni²⁺ = 470.47 mg/l
- Quá trình tiến hành trong máy lắc. Tốc độ máy lắc 150 vòng/ phút.
- Nhiệt độ làm việc 25⁰C.

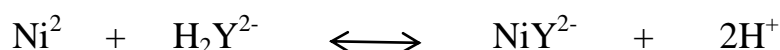
- pH của dung dịch được xác định bằng máy đo pH và giấy quỳ.

2.2 Phương pháp chuẩn độ complexon xác định Ni²⁺

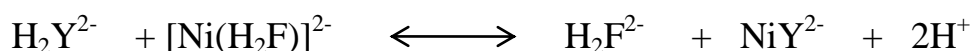
2.2.1 Nguyên tắc của phương pháp

Ni²⁺ 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 Ni²⁺ với EDTA.



Murexide tạo phức màu vàng với Ni²⁺ 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 tía. Có màu hồng trong môi trường axit và tím trong môi trường kiềm.



2.2.2 Cách tiến hành

Dùng Pipet lấy chính xác Vml (V=10ml) dung dịch Ni²⁺ 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 Ni²⁺ 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 (V₀ 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_{Ni²⁺} : Nồng độ Niken (mg/l)

V : Thể tích dung dịch Ni²⁺ cần xác định (ml)

C_{EDTA} : Nồng độ EDTA (mg/l)

V_o : Thể tích EDTA cần dùng (ml)

2.2.3 Hóa chất sử dụng

- Dung dịch gốc NiSO_4 : hòa tan 2.096g $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ trong nước cất và định mức thành 1000ml ta được dung dịch có nồng độ Ni^{2+} là 470.47mg/l.

- Chỉ thị Murexide ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_8\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$): cân 5g murexide + 50g NaCl tinh khiết, đựng trong lọ thủy tinh màu, kín.

- Dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$: cân 20g NH_4Cl hòa tan trong 500ml nước cất, thêm 100ml NH_4OH 25% rồi thêm nước cất tới vạch 1000ml ta được dung dịch đệm có pH = 10.

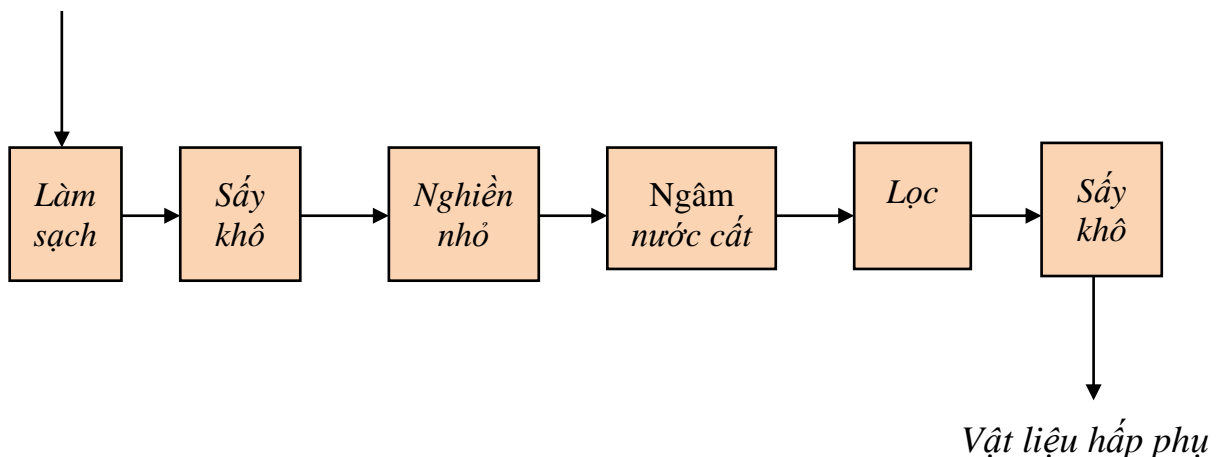
- EDTA (0.005M)

- H_2SO_4 loãng, NaOH...

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:

Vật liệu xương san hô



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 các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu

2.4.1 Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới quá trình hấp phụ Ni²⁺

Bước 1: lấy 7 bình tam giác thủy tinh cỡ 250ml, đánh số từ 1 – 7.

Bước 2: cho vào mỗi bình 50ml dung dịch Ni²⁺ nồng độ 470.47 mg/l.

Bước 3: cân lần lượt vào mỗi bình 0.2; 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5; 3g 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 Ni²⁺.

- Hút 10ml dung dịch Ni²⁺ cần xác định vào bình nón cỡ 250ml, thêm 5ml dung dịch đệm NH₄OH + NH₄Cl 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 Ni²⁺ 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 Ni^{2+} cần xác định (ml)

Từ đó xác định khối lượng VLHP tối ưu.

2.4.2 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni^{2+} của VLHP

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, đánh số thứ tự từ 1 đến 6. Cân chính xác 2g vật liệu cho vào các bình trên.

Bước 2: thêm 30ml dung dịch Ni^{2+} có nồng độ 470.47mg/l .

Bước 3: 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.

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

2.4.3 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Ni^{2+} của VLHP

Tiến hành khảo sát pH tới khả năng hấp phụ Ni^{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 2g khối lượng vật liệu vào mỗi bình.

Bước 2: dùng pipet hút 30ml Ni^{2+} có nồng độ 470.47mg/l lần lượt vào 8 cốc thủy tinh 100ml.

Bước 3: điều chỉnh pH từ khoảng $3.07 \div 10$ và lắc trong 120 phút.

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

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

2.5 Mô tả quá trình hấp phụ Ni^{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.

*** 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: tiến hành pha loãng dung dịch Ni^{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 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 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 Ni^{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 Ni^{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%)

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

Nước thải được lấy tại miệng công 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 công 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 Ni ²⁺ (mg/l)	94.4	0.5	93.9

2.7.1 Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng em tiến hành thí nghiệm:

Bước 1: 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.

Bước 2: cho nước thải có chứa Ni²⁺ với nồng độ là 94.4 mg/l chảy qua các cột.

Bước 3: điều chỉnh tốc độ qua mỗi cột lần lượt là 0.5ml/phút, 0.8ml/phút, 1.6ml/phút.

Sau đó, tiến hành làm chuẩn độ như trên để xác định nồng độ Ni²⁺ còn lại.

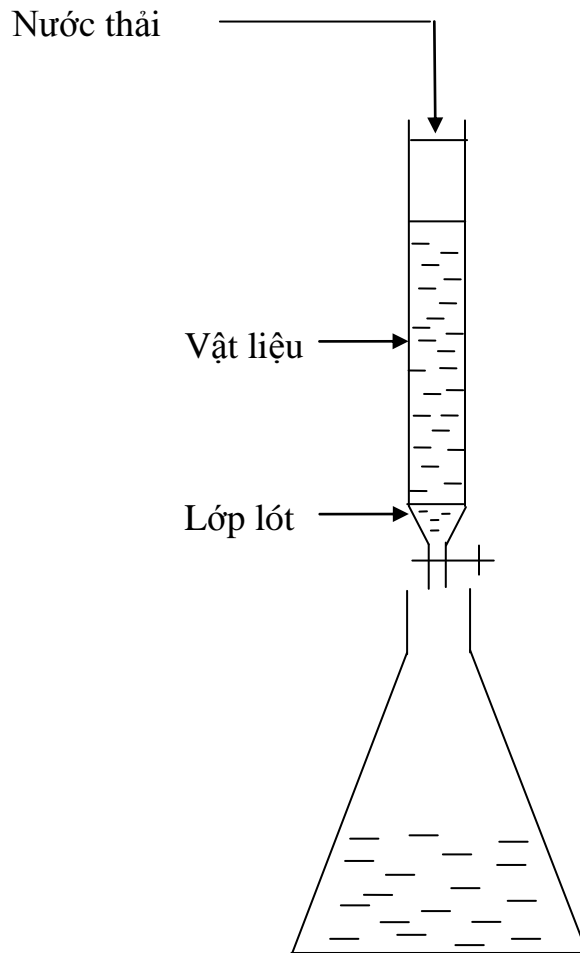
2.7.2 Phương pháp xử lý nước thải

Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đối với Ni²⁺ trong nước thải, em chọn phương pháp hấp phụ động trên cột.

2.7.2.1 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 Ni²⁺ với nồng độ đầu của Ni²⁺ là 94.4 mg/l qua cột hấp phụ với tốc độ dòng chảy là 0.8 ml/phút.

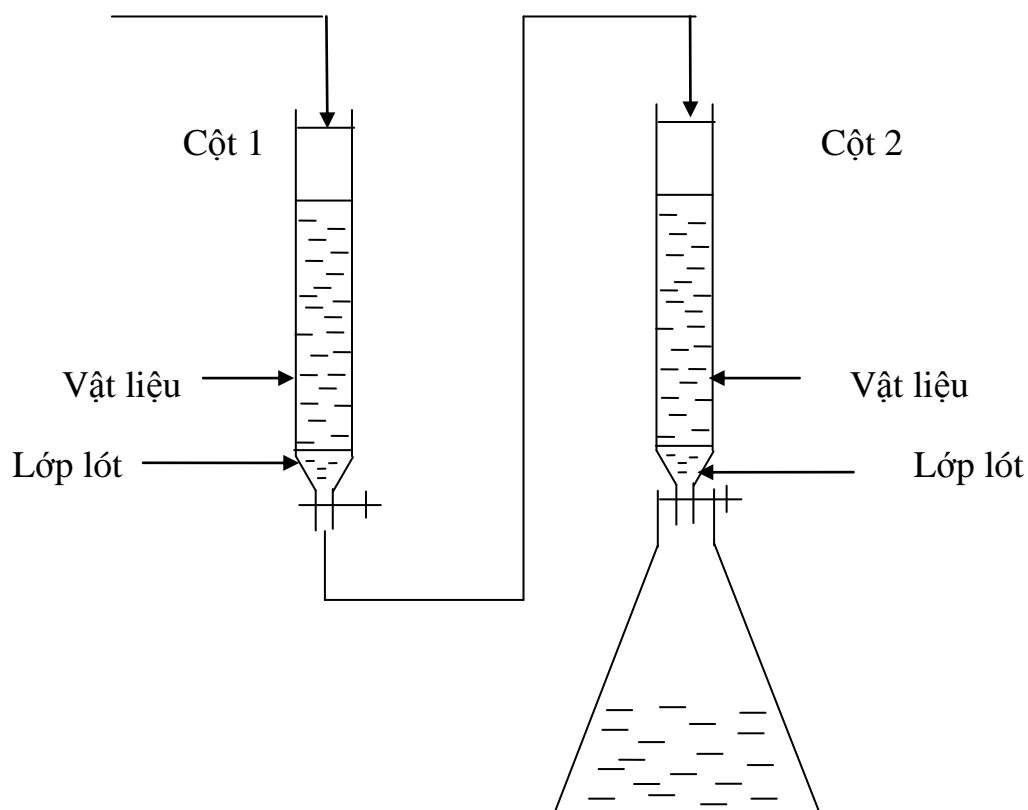


Hình 2.5 Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý kim loại qua 1 cột hấp phụ

2.7.2.2 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+} với nồng độ đầu của Ni^{2+} là 94.4 mg/l chảy nối tiếp qua 2 cột hấp phụ với tốc độ dòng chảy là 0.8 ml/phút.

Nước thải



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

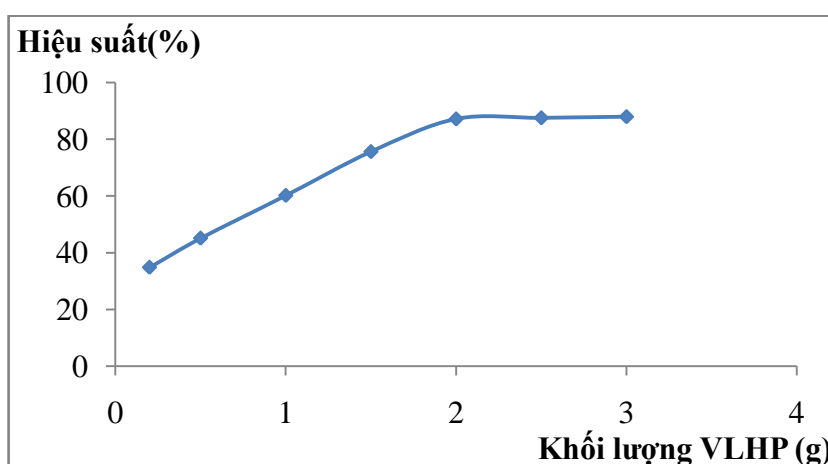
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP tới khả năng hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ Ni^{2+} 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 Ni^{2+}

STT	Khối lượng VLHP (g)	Nồng độ Ni^{2+} ban đầu (mg/l)	Nồng độ Ni^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	0.2	470.47	306.73	34.8
2	0.5	470.47	285.34	45.1
3	1	470.47	187.42	60.16
4	1.5	470.47	114.71	75.62
5	2	470.47	60.42	87.16
6	2.5	470.47	58.61	87.54
7	3	470.47	56.73	87.94



Hình 3.1 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến quá trình hấp phụ Ni^{2+}

Theo thực nghiệm, khi khối lượng VLHP tăng dần từ 0.2 – 3g, nồng độ Ni^{2+} còn lại trong dung dịch giảm dần, chứng tỏ là lượng Ni^{2+} được hấp phụ tăng lên. Với khối lượng VLHP là 2g, nồng độ Ni^{2+} còn lại trong dung dịch là 60.42mg/l, hiệu suất hấp phụ đạt 87.16%. Tiếp tục tăng khối lượng VLHP lên 2.5g và 3.0g thấy rằng hiệu suất hấp phụ tăng không đáng kể. Chứng tỏ từ khối lượng 2g trở đi sự hấp phụ đã gần như đạt cân bằng. Vì vậy, em chọn khối lượng VLHP là **2g** để tiến hành nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.

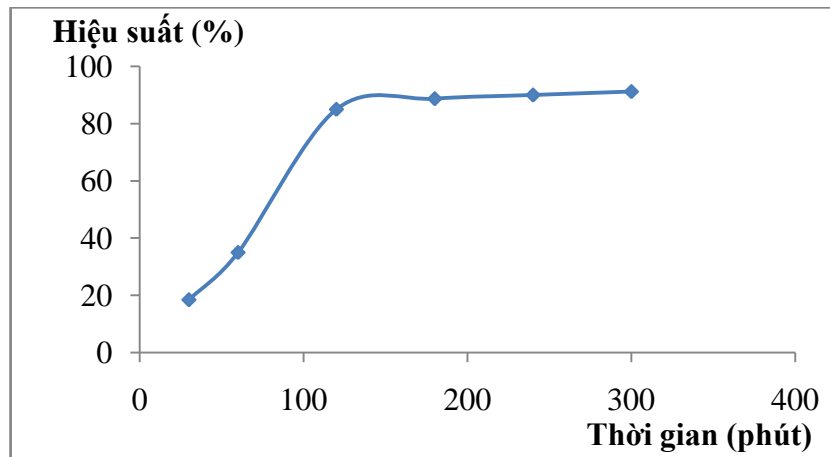
3.2 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Ni^{2+} của VLHP

Cho 30ml dung dịch Ni^{2+} có nồng độ 470.47 mg/l vào 6 bình tam giác cỡ 250ml có chứa 2g vật liệu. Tiến hành lắc trong các khoảng thời gian khác nhau: 30 phút, 60 phút, 120 phút, 180 phút, 240 phút, 300 phút.

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

STT	Nồng độ Ni^{2+} ban đầu (mg/l)	Thời gian (phút)	Nồng độ Ni^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	470.47	30	383.5	18.48
2	470.47	60	265.5	43.57
3	470.47	120	70.8	85
4	470.47	180	53.1	88.71
5	470.47	240	47.2	90
6	470.47	300	41.3	91.2



Hình 3.2 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 gần như không đổi, hiệu quả hấp phụ ổn định ở mức 85%. Chứng tỏ từ 120 phút trở đi sự hấp phụ đã gần như đạt cân bằng. Vì vậy, em chọn khoảng thời gian là **120 phút** để nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.

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

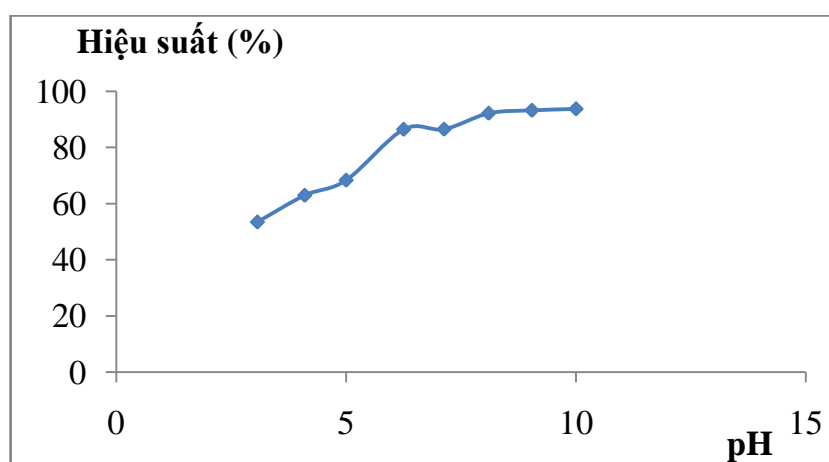
Cho 30ml dung dịch Ni^{2+} có nồng độ 470.47mg/l vào 8 bình tam giác cỡ 250ml có chứa 2g vật liệu. Điều chỉnh pH từ 3.07 – 10 rồi đem lắc trong 120 phút.

Sau quá trình 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

STT	Nồng độ Ni^{2+} ban đầu (mg/l)	pH	Nồng độ Ni^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	470.47	3.07	219.2	53.4
2	470.47	4.1	174.5	62.9
3	470.47	5	149.1	68.3
4	470.47	6.25	63.93	86.41
5	470.47	7.13*	63.65	86.47
6	470.47	8.1	36.98	92.14
7	470.47	9.04	31.99	93.2
8	470.47	10	29.6	93.7

*: 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.

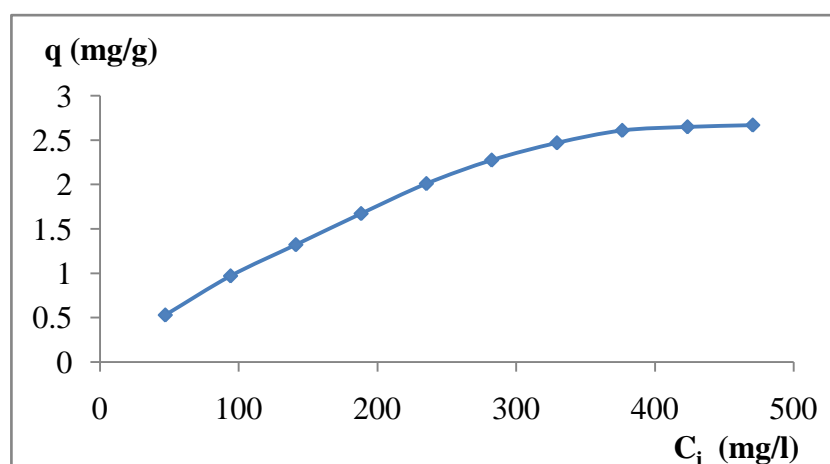
3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu

Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu thu được như ở bảng sau:

Bảng 3.4 Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Ni²⁺ cực đại của VLHP

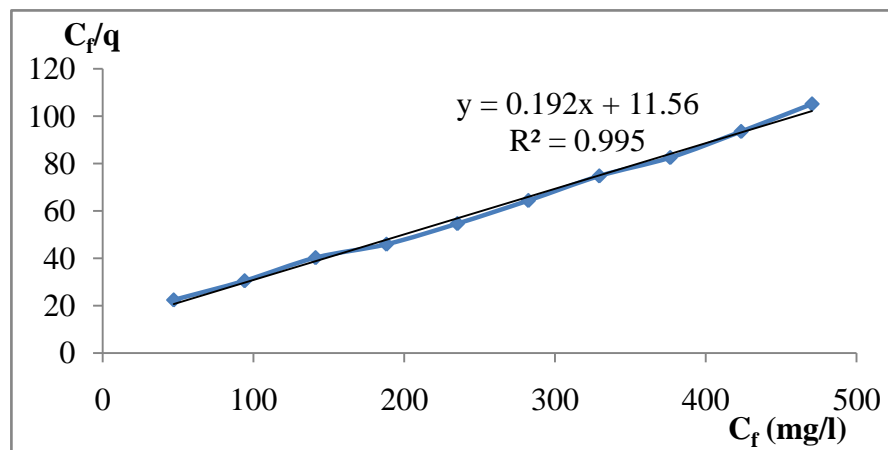
C_i (mg/l)	q (mg/g)	C_f (mg/l)	C_f/q
47.047	0.528	11.8	22.35
94.094	0.969	29.5	30.45
141.141	1.321	53.1	40.21
188.188	1.672	76.7	45.88
235.235	2.01	109.75	54.6
282.282	2.275	138.65	64.35
329.329	2.47	174.05	74.72
376.376	2.61	215.33	82.5
423.423	2.65	247.8	93.51
470.47	2.67	287.92	105.15

Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP đối với Ni²⁺:



Hình 3.4 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu Ni²⁺

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 (3.5)



Hình 3.5 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:

$$y = 0.1925x + 11.561 \quad (3.1)$$

$$\text{Ta có } \text{tg}\alpha = \frac{1}{q_{\max}} \longrightarrow q_{\max} = \frac{1}{\text{tg}\alpha} = \frac{1}{0.1925} = 5.2 \text{ (mg/g)}$$

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

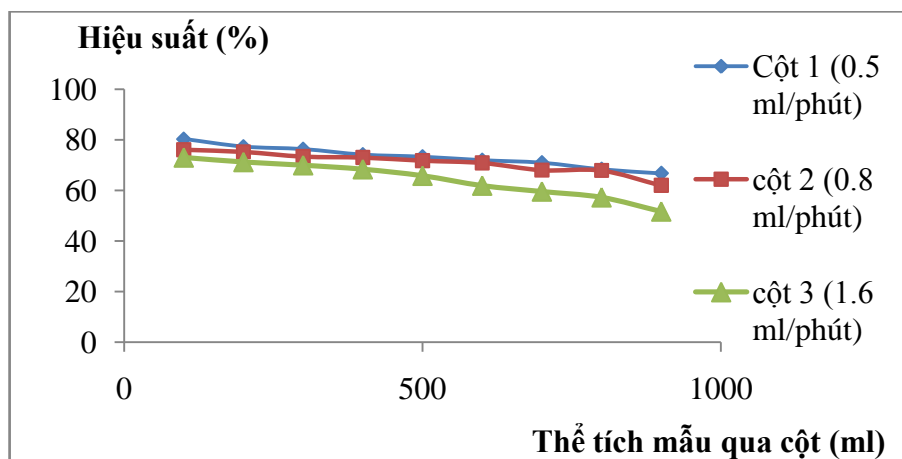
3.5.1 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu

Cho nước thải có chứa Ni^{2+} với nồng độ là 94.4 mg/l chảy qua các 3 cột buret có nhồi 10g vật liệu, điều chỉnh tốc độ trên mỗi cột lần lượt là 0.5 ml/phút, 0.8 ml/phút, 1.6 ml/phút.

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

Bảng 3.5 Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni^{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	94.4	18.53	80.37	22.56	76.1	25.43	73.06
200	94.4	21.37	77.36	23.36	75.25	27.12	71.27
300	94.4	22.31	76.37	25.11	73.4	28.34	70
400	94.4	24.36	74.2	25.47	73.02	29.81	68.42
500	94.4	25.12	73.38	26.62	71.8	32.25	65.84
600	94.4	26.42	72.01	27.47	70.9	35.93	61.94
700	94.4	28.23	71.01	30.16	68.05	38.14	59.6
800	94.4	29.81	68.42	30.29	67.91	40.32	57.3
900	94.4	31.35	66.8	35.87	62	45.63	51.7
1000	94.4	35.11	62.81	38.04	59.7	51.35	45.6



Hình 3.6 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ Ni^{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. Tuy nhiên, 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.

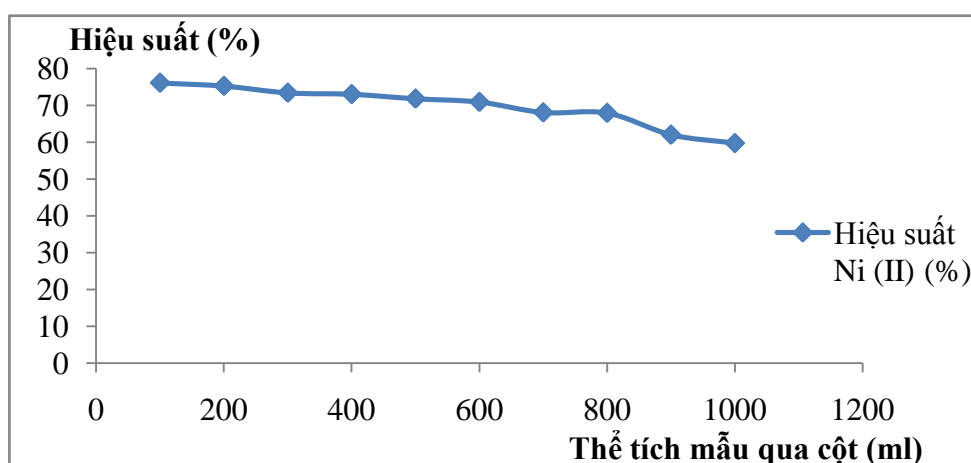
3.5.2 Kết quả xử lý nước thải trên 1 cột hấp phụ

Cho nước thải có chứa Ni^{2+} với nồng độ đầu của Ni^{2+} là 94.4 mg/l qua cột hấp phụ chứa 10g vật liệu với tốc độ dòng chảy 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 3.6 Kết quả xử lý Ni^{2+} trên 1 cột hấp phụ

Thể tích mẫu qua cột (ml)	Xử lý Ni^{2+}		
	Nồng độ Ni^{2+} ban đầu (mg/l)	Nồng độ Ni^{2+} cuối (mg/l)	Hiệu suất (%)
100	94.4	22.56	76.1
200	94.4	23.36	75.25
300	94.4	25.11	73.4
400	94.4	25.47	73.02
500	94.4	26.62	71.8
600	94.4	27.47	70.9
700	94.4	30.16	68.05
800	94.4	30.29	67.91
900	94.4	35.87	62
1000	94.4	38.04	59.7



Hình 3.7 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Ni^{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%**. Vì vậy, em tiến hành tiếp thí nghiệm trên 2 cột hấp phụ đặt nối tiếp.

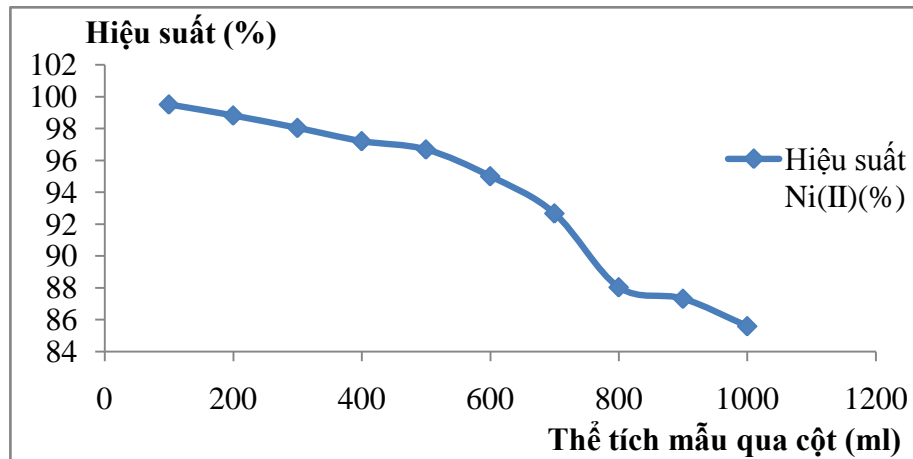
3.5.3 Kết quả xử lý nước thải trên 2 cột hấp phụ

Cho nước thải có chứa Ni^{2+} với nồng độ đầu của Ni^{2+} là 94.4 mg/l qua 2 cột hấp phụ nối tiếp nhau, mỗi cột chứa 10g vật liệu, với tốc độ dòng chảy là 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 3.7 Kết quả xử lý Ni^{2+} trên 2 cột hấp phụ

Thể tích mẫu qua cột (ml)	Xử lý Ni^{2+}		
	Nồng độ Ni^{2+} ban đầu (mg/l)	Nồng độ Ni^{2+} cuối (mg/l)	Hiệu suất (%)
100	94.4	0.5	99.5
200	94.4	1.12	98.81
300	94.4	1.86	98.03
400	94.4	2.6	97.2
500	94.4	3.13	96.68
600	94.4	4.72	95
700	94.4	6.92	92.67
800	94.4	11.29	88.04
900	94.4	11.97	87.32
1000	94.4	13.59	85.6



Hình 3.8 Đồ thị biểu diễn hiệu suất xử lý Ni^{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%**.

Nhận xét chung:

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

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

1. Xương san hô hấp phụ Ni^{2+} tốt nhất ở khối lượng 2g.
2. Trong các khoảng thời gian khảo sát (từ 30 - 300 phút) khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP đối với Ni^{2+} là 120 phút.
3. Trong khoảng pH khảo sát (3.07 – 10) pH để sự hấp phụ Ni^{2+} của VLHP xảy ra tốt nhất là 6.25.
4. Áp dụng điều kiện tối ưu trên cho quá trình khảo sát xác định tải trọng hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu. Kết quả tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Ni^{2+} là 5.2 mg/g, khảo sát với tốc độ dòng là 0.8 ml/phút.
5. 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 Ni^{2+} sẽ giảm xuống mức cho phép đối với nước thải công nghiệp theo QCVN 40:2011/BTNMT.

Như vậy, việc sử dụng VLHP chế tạo từ xương san hô hấp phụ Ni^{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.
- 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).

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*