

LỜI CẢM ƠN

Từ trái tim mình em xin chân thành gửi lời cảm ơn tới:

Cô giáo TS. Nguyễn Thị Kim Dung, cô đã rất nhiệt tình, tận tâm giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập cũng như thời gian làm khóa luận. Em chân thành cảm ơn cô!

Em xin gửi lời cảm ơn tới các thầy cô trong Bộ môn kỹ thuật môi trường. Thầy cô đã tạo mọi điều kiện tốt nhất để chúng em có thể hoàn thành khóa học một cách nhanh nhất và chất lượng.

Em xin gửi lời cảm ơn tới anh Tuyên, anh đã giúp đỡ em rất nhiều trong quá trình tìm quặng apatit. Không có sự giúp đỡ của anh chắc em không thực hiện được đề tài này. Em xin chân thành cảm ơn!

Xin gửi lời cảm ơn tới các bạn, những người bạn đã cùng mình học, cùng nhau chia sẻ, giúp đỡ nhau trong suốt 4 năm qua. Xin cảm ơn!

Thực sự con xin cảm ơn bố mẹ, đã tạo mọi điều kiện cho con học tập. Sau bao năm vất vả để hôm nay con có thể hoàn thành khóa luận này. Dù có cảm ơn trăm vạn lần cũng không hết ơn tình đó. Con chỉ biết: Con xin cảm ơn!

Xin chân thành cảm ơn tất cả mọi người!

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	1
Chương I. TỔNG QUAN	2
1.1. Giới thiệu chung	2
1.1.1. Giới thiệu sơ lược về kim loại nặng.....	2
1.1.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường	3
1.1.3. Một vài nét về nước thải có chứa kim loại nặng.....	3
1.1.4. Đồng.....	5
1.1.4.1. Nguồn gốc phát sinh.....	5
1.1.4.2. Độc tính của đồng	6
1.1.5. Chì	6
1.1.5.1. Nguồn gốc phát sinh.....	6
1.1.5.2. Độc tính	7
1.2. Các phương pháp xử lý kim loại nặng	8
1.2.1. Phương pháp kết tủa.....	8
1.2.1.1. Cơ chế của phương pháp.....	9
1.2.1.2. Quá trình oxi hóa- khử.....	9
1.2.1.3. Quá trình kết tủa.....	10
1.2.1.4. Ưu nhược điểm của phương pháp.....	11
1.2.2. Phương pháp hấp phụ và trao đổi ion	11
1.2.2.1. Phương pháp hấp phụ.....	11
1.2.2.2. Phương pháp trao đổi ion	15
1.2.3. Phương pháp sinh học.	17
1.2.3.1. Phương pháp hấp thu sinh học	18
1.2.3.2. Giới thiệu phương pháp vi tảo trong xử lý kim loại	18
1.2.4. Phương pháp điện hóa	20
1.3. Giới thiệu vật liệu hấp phụ quặng apatit	21
1.3.1. Đặc điểm.....	21
1.3.2. Phân loại quặng apatit Lào Cai	22
1.3.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ quặng apatit loại II.....	24
1.3.3.1. Thành phần hóa học	24
1.3.3.2. Thành phần khoáng vật	24
1.3.3.3. Tính chất vật lý.....	25
Chương II. THỰC NGHIỆM	26

2.1. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ.....	26
2.2. Phương pháp xác định Cu(II) và Pb(II).....	26
2.2.1. Phương pháp xác định Cu(II).....	26
2.2.1.1. Cơ sở của phương pháp.....	26
2.2.1.2. Nguyên tắc phương pháp	26
2.2.1.3. Thiết bị và dụng cụ.....	26
2.2.1.4. Hóa chất.....	27
2.2.1.5. Xây dựng đường chuẩn Cu (II).....	27
2.2.2. Phương pháp xác định Pb(II)	28
2.2.2.1. Nguyên tắc của phương pháp.....	28
2.2.2.2. Thiết bị và Dụng cụ.....	28
2.2.2.3. Hóa chất sử dụng.....	29
2.3. Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ các ion Cu(II) và Pb(II) của vật liệu	29
2.3.1. Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ ion Cu (II).....	29
2.3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu..	29
2.3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu	30
2.3.1.3. Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ của vật liệu	30
2.3.2. Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ ion Pb (II).....	31
2.3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Pb (II) của vật liệu	31
2.3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu	32
2.3.2.3. Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ.....	32
2.4. Khảo sát khả năng giải hấp Cu (II) và Pb (II) của vật liệu.....	33
2.4.1. Chuẩn bị cột hấp phụ.....	33
2.4.2. Quá trình hấp phụ động trên cột.....	33
2.4.3. Khảo sát quá trình giải hấp Cu (II) bằng dung dịch NaCl 10%	33
2.4.4. Khảo sát quá trình giải hấp Pb (II) bằng dung dịch NaOH 1M	33
Chương III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	34
3.1. Kết quả xác định một số thông số cơ lý của vật liệu.....	34
3.1.1. Khảo sát độ bền của vật liệu ở các pH khác nhau.....	34
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu	34

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II).....	35
3.4. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Cu(II) của vật liệu	37
3.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu	39
3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu.	40
3.7. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb(II) của vật liệu.....	41
3.8. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi Cu (II) và Pb (II).....	43
3.8.1. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi Cu (II) bằng dung dịch NaCl 10%.....	43
3.8.2. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi Pb (II)	44
KẾT LUẬN	46
TÀI LIỆU THAM KHẢO	47

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1. Đường chuẩn Cu (II).....	28
Hình 3.1. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu.....	35
Hình 3.2. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu.....	36
Hình 3.3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu.....	38
Hình 3.4. Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.....	38
Hình 3.5. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ Pb (II) của vật liệu	41
Hình 3.6. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu.....	42
Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb (II) cực đại của vật liệu.....	43

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Hàm lượng một số kim loại nặng trong nước thải của một số làng nghề tái chế kim loại (mg/l).....	5
Bảng 1.2. pH tại điểm bắt đầu kết tủa của các kim loại.....	10
Bảng 2.1. Xây dựng đường chuẩn Cu (II).....	27
Bảng 3.1. Kết quả khảo sát độ bền của vật liệu hấp phụ của Cu (II).....	34
Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Cu (II) của vật liệu.....	34
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hấp phụ Cu (II) của vật liệu.....	36
Bảng 3.4. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Cu (II) cực đại của vật liệu.....	37
Bảng 3.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Pb (II) của vật liệu.....	39
Bảng 3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu.....	40
Bảng 3.7. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb(II) cực đại của vật liệu.....	41
Bảng 3.8. Bảng kết quả giải hấp của Cu (II) bằng NaCl 10%	44
Bảng 3.9. Kết quả giải hấp Pb(II) bằng NaOH 1M.....	45

LỜI MỞ ĐẦU

Với mục tiêu hướng tới năm 2020 Việt Nam cơ bản trở thành một nước công nghiệp, vì vậy việc phát triển ngành công nghiệp, mở rộng đầu tư đang được nhà nước và các nhà đầu tư quan tâm. Bảo vệ môi trường không đi đôi với tốc độ phát triển là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến tình trạng ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng, đặc biệt là môi trường nước. Nước thải từ các khu công nghiệp chưa được xử lý đúng mức cũng là nguyên nhân làm tăng thêm lượng chất ô nhiễm vào nguồn tiếp nhận. Đứng trước thực trạng đó, các doanh nghiệp cũng áp dụng một số phương pháp xử lý nước thải nhằm cải thiện môi trường nước.

Hấp phụ là một trong những phương pháp được ứng dụng rộng rãi bởi một số ưu điểm của phương pháp này mang lại. Do có khả năng loại bỏ được những chất ô nhiễm có độc tính cao, có màu, có mùi khó chịu mà các phương pháp khác không xử lý hoặc xử lý không triệt để. Hơn nữa, phương pháp hấp phụ còn có ưu điểm là quy trình xử lý đơn giản, công nghệ xử lý không đòi hỏi thiết bị phức tạp, chi phí xử lý thấp. Tìm ra một vật liệu hấp phụ mới cũng là xu hướng được các nhà nghiên cứu quan tâm. Chính vì vậy đề tài em chọn là: **“Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu(II) và Pb(II) của quặng apatit”**. Với mong muốn bước đầu tìm được một số điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ của vật liệu.

Chương I. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung

1.1.1. Giới thiệu sơ lược về kim loại nặng [1, 3]

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5g/cm^3 . Các kim loại quan trọng nhất trong việc xử lý nước là Zn, Cu, Pb, Cd, Hg, Ni, Cr, As... Một vài kim loại trong số này có thể cần thiết cho cơ thể sống khi chúng ở một hàm lượng nhất định như Zn, Cu, Fe... tuy nhiên khi ở một lượng lớn hơn nó sẽ trở nên độc hại. Những nguyên tố như Pb, Cd, Ni không có lợi ích nào cho cơ thể sống. Những kim loại này khi đi vào cơ thể động vật hoặc thực vật ngay cả ở dạng vết cũng có thể gây độc.

Trong tự nhiên kim loại tồn tại trong 3 môi trường: môi trường không khí, môi trường nước, môi trường đất và môi trường nước. Trong môi trường nước thì kim loại nặng tồn tại dưới dạng ion hoặc phức chất... Trong ba môi trường thì môi trường nước là môi trường có khả năng phát tán kim loại nặng đi xa nhất và rộng nhất. 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 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.

Các quá trình sản xuất công nghiệp, quá trình khai khoáng, quá trình tinh chế quặng, kim loại, sản xuất kim loại thành phẩm... là các nguồn chính gây ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước. Thêm vào đó, các hợp chất của kim loại nặng được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác như quá trình tạo màu và nhuộm, ở các sản phẩm của thuộc da, cao su, dệt, giấy, luyện kim, mạ điện và nhiều ngành khác... cũng là nguồn đáng kể gây ô nhiễm kim loại nặng. Khác biệt so với nước thải ngành công nghiệp, nước thải sinh hoạt thường

có chứa trong đó một lượng kim loại nhất định bởi quá trình tiếp xúc lâu dài với Cu, Zn hoặc Pb trong đường ống hoặc bể chứa.

1.1.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường [2]

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. Một vài nét về nước thải có chứa kim loại nặng

- ***Nước thải của ngành xi mạ [3]***

Nước thải của ngành xi mạ phát sinh không nhiều, nồng độ các chất hữu cơ thấp nhưng hàm lượng các kim loại nặng lại rất cao. Chúng là độc chất tiêu diệt các sinh vật phù du, gây bệnh cho cá và biến đổi các tính chất lý hoá của nước, tạo ra sự tích tụ sinh học đáng lo ngại theo chiều dài chuỗi thức ăn. Ngoài ra còn ảnh hưởng đến đường ống dẫn nước, gây ăn mòn, xâm thực hệ thống cống rãnh, ảnh hưởng đến chất lượng cây trồng, vật nuôi, canh tác nông nghiệp, làm thoái hoá đất do sự chảy tràn và thấm của nước thải.

Nước thải từ các quá trình xi mạ kim loại, nếu không được xử lý, qua thời gian tích tụ và bằng con đường trực tiếp hay gián tiếp sẽ tồn đọng trong cơ thể con người và gây các bệnh nghiêm trọng như viêm loét da, viêm đường hô hấp, ung thư,...

Nước thải từ quá trình xi mạ có thành phần đa dạng về nồng độ và pH biến đổi rộng từ $2 \div 3$ đến $10 \div 11$.

Đặc trưng chung của nước thải ngành xi mạ là chứa hàm lượng cao các muối vô cơ và kim loại nặng. Tùy theo kim loại của lớp mạ mà nguồn ô nhiễm có thể là Cu, Zn, Cr, Ni,... và cũng tùy thuộc vào loại muối kim loại được sử dụng mà nước thải có chứa các độc tố như xianua, sunfat, amoni, crômat,... Các chất hữu cơ ít có trong nước thải xi mạ, phần chủ yếu là chất tạo bông, chất hoạt động bề mặt ... nên BOD, COD thường thấp và không thuộc đối tượng xử lý. Đối tượng xử lý chính là các ion vô cơ mà đặc biệt là các muối kim loại nặng như Cr, Ni, Cu, Fe, ...

- ***Nước thải của làng nghề tái chế kim loại [8, 10]***

Hiện nay các cơ sở tái chế kim loại nằm trong khu dân cư nên các chất thải trong quá trình sản xuất, gây ảnh hưởng trực tiếp đến cộng đồng, làm suy giảm chất lượng cuộc sống của người dân.

Tỷ lệ người mắc bệnh ở các làng nghề đang có xu hướng tăng. Tuổi thọ cũng giảm đi, thấp hơn 10 năm so với tuổi thọ trung bình toàn quốc. Tỷ lệ người mắc bệnh thần kinh, phổi, hô hấp, ngoài da, điếc và ung thư chiếm tới 60% tại các làng sản xuất kim loại, tái chế phế thải.

Chất thải từ các làng nghề đã và đang trực tiếp hoặc gián tiếp làm ảnh hưởng đến môi trường đất nông nghiệp, chủ yếu là đất trồng lúa. Mức độ ảnh hưởng của các hoạt động tái chế này đến chất lượng môi trường đất và sự tích lũy của các kim loại nặng trong cây trồng. Hàm lượng các kim loại (Cd, Zn, Pb, và Cu) trong đất ở vùng ảnh hưởng của nước thải từ làng nghề có xu hướng được tích lũy cao hơn nhiều so với đất không bị ô nhiễm. Về lâu dài những tác động này sẽ ảnh hưởng tới sức khỏe người dân.

Tại các làng nghề tái chế kim loại lượng nước sử dụng không nhiều, chỉ dùng cho nước làm mát, vệ sinh thiết bị, nhà xưởng và nước thải từ quá trình tẩy rửa và mạ kim loại nên có hàm lượng các chất độc hại khá cao, đặc biệt là các kim loại nặng. Kết quả nghiên cứu về hàm lượng một số kim loại nặng trong nước thải của một số làng nghề tái chế kim loại thu được cho thấy tình trạng báo động của các làng nghề tái chế kim loại.

Bảng 1.1. Hàm lượng một số kim loại nặng trong nước thải của một số làng nghề tái chế kim loại (mg/l)

Stt	Nơi lấy mẫu	Cr ²⁺	Fe	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺
1	Chỉ Đạo – Bắc Ninh	0.04	0.4	0.35	0.1	0.6	-
2	Vân Chàng – Nam Định	63	12	0.9	1.5	8.7	10.4
3	Phước Kiều – Quảng Ninh	0.2	7.6	0.6	1.5	1.8	2.1
4	Xuân Tiến – Nam Định	0.8	0.3	0.44	3.1	2.15	0.32
	TCVN 5845 - 1995	1	5	0.1	3.25	2	-

Ô nhiễm từ các làng nghề tái chế thuộc mức độ ô nhiễm nặng. Do việc thu gom và thải bỏ bừa bãi, nên ảnh hưởng đến môi trường sinh thái và sức khỏe người dân rất nghiêm trọng. Hầu hết các ao hồ trong các làng nghề không thể nuôi được cá, do đã tiếp nhận một lượng nước thải khá lớn từ hoạt động sản xuất với nồng độ ô nhiễm cao, vượt quá khả năng tự làm sạch của môi trường và do rác thải bừa bãi gây bồi lắng và cản trở dòng chảy của nước sông hồ.

1.1.4. Đồng [1, 6]

1.1.4.1. Nguồn gốc phát sinh

Nguồn thải chính của đồng trong nước thải công nghiệp là nước thải của quá trình mạ và nước thải của quá trình rửa, ngâm trong bể có chứa đồng. Trong các quá trình chứa, đựng các dung dịch, hiện tượng oxi hóa làm đồng tan vào trong dung dịch. Còn trong các quá trình mạ, đồng được sử dụng làm nguyên liệu chính hoặc chỉ là lớp phủ cho các kim loại như vàng, bạc...

Đồng trong nước thải thường tồn tại dưới các dạng: các muối Cu^{2+} hoặc tồn tại dưới các dạng muối phức. Ví dụ như khi đồng được kết hợp với NaOH tạo ra $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$.

1.1.4.2. Độc tính của đồng

Đồng có độc tính cao đối với hầu hết các thực vật thủy sinh, ở nồng độ thấp ≤ 0.1 mg/l, nó đã gây ra ức chế cho các loại thực vật không phát triển. Ngoài ra đồng còn có khả năng làm mất muối bởi vậy làm giảm khả năng thẩm thấu của tế bào.

Đối với con người thì đồng không quá độc bởi sự kết hợp trung gian của đồng giữa các axit mạnh và axit yếu. Cũng không có bằng chứng nào chứng tỏ đồng là chất gây ung thư cho con người. Tuy nhiên cũng như các kim loại nặng khác, khi ở nồng độ cao, đồng có thể tích lũy vào các bộ phận trong cơ thể như gan, thận... và gây tổn thương cho các cơ quan đó.

1.1.5. Chì [1,6]

1.1.5.1. Nguồn gốc phát sinh

Nguồn gốc tự nhiên:

Hàm lượng chì trong vỏ trái đất $10 \div 20$ mg/kg.

Trong nước ngầm và nước mặt nồng độ chì không vượt quá $10\mu\text{g/l}$

Trong không khí lượng chì đưa vào khí quyển khoảng 330.000 tấn/năm.

Nguồn gốc nhân tạo:

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

+ Khai thác quặng có chứa chì như: mỏ chì sunfit (PbS), chì cacbonat (PbCO_3) và chì sunfat (PbSO_4)...

- + Tinh luyện chì
- + Sản xuất pin, acquy có sử dụng điện cực chì
- + Sử dụng xăng có pha chì
- + Quá trình luyện thép
- + Sản xuất chất màu, thuốc trừ sâu có sử dụng chì và một số quá trình sản xuất khác.

1.1.5.2. Độc tính

Các tác động của chì lên quá trình sinh hóa, đặc biệt lên quá trình tổng hợp heme (heme là nhóm thay thế chứa nguyên tố sắt màu đỏ $C_{34}H_{32}N_4O_4Fe$ của hemoglobin và myoglobin) cả ở người lớn và trẻ em. Khi nồng độ chì trong máu cao người ta thấy:

- + Tăng tỉ lệ protoporphyrin ở hồng cầu
- + Tăng đào thải coproporphyrin và axit δ - aminolevulinic trong nước tiểu, vì vậy axit này không được tích lũy trong cơ thể.
- + Do thiếu heme để tổng hợp hemoglobin nên gây bệnh thiếu máu khi nồng độ chì lên tới $1.92\mu\text{mol/l}$ ($40\mu\text{g/dl}$)
- + Chì ảnh hưởng đến hệ thần kinh, hệ sinh sản và máu của con người và động vật, chì được tích lũy trong xương, mỡ 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.

Tóm lại các kim loại tồn tại và luân chuyển trong môi trường nước thường có nguồn gốc hầu hết từ các ngành công nghiệp trực tiếp hoặc gián tiếp có sử dụng các kim loại trong quá trình công nghệ hoặc từ chất thải sinh hoạt của con người. Sau khi phát tán vào môi trường, chúng luân chuyển, chuyển hóa thành các hợp chất ít độc hoặc độc hại hơn. Từ đó, chúng được các loại thực vật và động vật hấp thụ. Con người hấp thụ các động thực vật này qua đường tiêu hóa và ngoài ra con người còn hấp thụ qua đường nước uống từ đó gây ra nhiễm độc kim loại nặng trong cơ thể con người. Các ảnh hưởng của kim loại nặng lên cơ thể con người là rất nguy hiểm, nó có thể gây ra các rối loạn trong cơ thể con người ngay cả khi ở nồng độ nhỏ, và có thể gây ra những bệnh không có khả năng phục hồi, thậm chí có thể gây tử vong nếu ở nồng độ lớn. Do vậy để giảm thiểu và tránh ảnh hưởng tiêu cực của kim loại nặng lên cơ thể con người và môi trường sống thì phải làm cho môi trường trong sạch không bị ô nhiễm kim loại nặng. Muốn vậy ta cần có những biện pháp hạn chế, giảm thiểu, xử lý các nguồn thải có chứa kim loại nặng trước khi đưa chúng ra môi trường xung quanh.

1.2. Các phương pháp xử lý kim loại nặng

1.2.1. Phương pháp kết tủa [5,7]

Phương pháp xử lý kim loại nặng bằng phương pháp kết tủa là phương pháp phổ biến và thông dụng nhất ở Việt Nam hiện nay. Với ưu điểm là rẻ tiền, khả năng xử lý nhiều kim loại trong dòng thải cùng một lúc và hiệu quả xử lý kim

loại nặng ở mức chấp nhận được thì phương pháp này đang là lựa chọn số một cho các nhà máy công nghiệp ở Việt Nam.

1.2.1.1. Cơ chế của phương pháp



$$[M]^m \cdot [A]^n \geq T (M_m A_n)$$

Trong đó:

M^{n+} : ion kim loại

A^{m-} : tác nhân gây kết tủa

T: tích số tan

Trong phương pháp này người ta có thể sử dụng nhiều các nhân tạo kết tủa với kim loại như: S^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- ...nhưng trong đó S^{2-} , OH^- được sử dụng nhiều nhất vì có thể tạo kết tủa dễ dàng với hầu hết các kim loại, còn các ion PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- ... chỉ tạo kết tủa với một số các ion kim loại nhất định do vậy chúng chỉ được dùng khi dòng thải chứa đơn kim loại hoặc một vài kim loại nhất định.

Đối với mỗi kim loại khác nhau có pH thích hợp để kết tủa khác nhau tùy thuộc vào khả năng tạo kết tủa của $M(OH)_n$ và tùy thuộc vào nồng độ các kim loại có trong nước thải cần xử lý.

1.2.1.2. Quá trình oxi hóa- khử

Như đã nói ở trên, để xử lý kim loại nặng trong nước bằng phương pháp kết tủa có hiệu quả thì ta cần phải chuyển các kim loại khó có khả năng kết tủa với tác nhân làm kết tủa và có tính cực độc về dạng dễ kết tủa và ít độc hơn.

Cơ chế:

M (hóa trị n) + tác nhân oxi hóa (khử) = M (hóa trị m) + chất mới (nếu có)

M : kim loại dưới dạng hợp chất hoặc ion.

Các tác nhân sử dụng phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

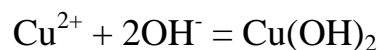
- + Có tính oxi hóa hoặc khử đảm bảo có thể chuyển hóa hết được kim loại về dạng mong muốn.
- + Không tạo ra các chất mới có độc tính hoặc khó xử lý.
- + Kim loại sau quá trình oxi hóa phải phù hợp, dễ xử lý cho quá trình tiếp theo (quá trình tạo kết tủa).
- + Các tác nhân dễ kiếm, dễ sử dụng và rẻ tiền.
- + Càng tạo ra ít chất mới càng tốt.

1.2.1.3. Quá trình kết tủa

Sau khi đã dùng phương pháp để chuyển các kim loại về dạng dễ xử lý và ít độc hơn thì ta tiến hành phương pháp kết tủa.

Kết tủa dùng OH

Ở một vùng pH nhất định ($pH > 7$) các kim loại kết hợp với OH^- tạo thành các hidroxit kim loại kết tủa:



Nguyên tắc tạo kết tủa là $[M^{n+}] \cdot [OH^-]^n > T_{M(OH)_n}$

Bảng 1.2. pH tại điểm bắt đầu kết tủa của các kim loại

Ion	pH	Ion	pH
Fe (III)	2.0	Cd (II)	6.7
Cu (II)	5.3	Ni (II)	6.7

Ion	pH	Ion	pH
Cr (III)	5.3	Zn (II)	7.0
Fe (II)	5.5	Mg (II)	7.3
Pb (II)	6.0	Mn (II)	8.5

pH trong quá trình phải đảm bảo để quá trình có thể tạo kết tủa dễ dàng, thuận lợi. Để tạo pH > 7 ta có thể dùng các chất có tính kiềm như NaOH... Tuy nhiên phương pháp này thường không hiệu quả đối với các kim loại kết tủa khác nhau lớn, đặc biệt là đối với các kim loại có khả năng tạo phức khi ở pH lớn. Đây là một trong những nhược điểm lớn nhất của phương pháp kết tủa dùng OH⁻

1.2.1.4. Ưu nhược điểm của phương pháp

Ưu điểm:

- + Đơn giản, dễ sử dụng
- + Rẻ tiền, nguyên vật liệu dễ kiếm
- + Xử lý được cùng lúc nhiều kim loại
- + Xử lý được nước thải của các nhà máy có quy mô lớn

Nhược điểm:

- + Với nồng độ kim loại cao thì phương pháp này xử lý không triệt để
- + Tạo ra bùn thải kim loại
- + Tốn kinh phí như vận chuyển, chôn lấp khi đưa bùn thải đi xử lý
- + Khi sử dụng tác nhân tạo kết tủa là OH⁻ thì khó điều chỉnh pH đối với nước thải có chứa kim loại nặng lưỡng tính Zn.

1.2.2. Phương pháp hấp phụ và trao đổi ion [2,5, 9]

1.2.2.1. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy trên bề mặt phân cách các pha (khí- rắn, lỏng- rắn, khí – lỏng, lỏng – lỏng).

Chất hấp phụ là chất mà phân tử ở lớp bề mặt có khả năng hút các phân tử của 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 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. Chính vì liên kết này yếu mà quá trình giải hấp phụ để hoàn nguyên vật liệu hấp phụ và thu hồi các kim loại diễn ra thuận lợi.

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. Do vậy rất khó cho quá trình giải hấp phụ.

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 thấp xảy ra quá trình hấp phụ vật lý. Khi nhiệt độ tăng thì khả năng hấp phụ vật lý giảm và khả năng hấp phụ hóa học giảm.

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

Phương pháp hóa lý là một trong những phương pháp giải hấp. Phương pháp này 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.

Cân bằng hấp phụ: 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) 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:

$$q = \frac{(C_0 - C_s)V}{m} \quad (2.2)$$

Trong đó:

- q : dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)
- C₀ : nồng độ dung dịch đầu (mg/l)
- C_s : nồng độ dung dịch sau hấp phụ (mg/l)
- V : thể tích dung dịch sau hấp phụ (l)
- m : khối lượng vật liệu (g)

Xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

$$q = C_m \frac{b.C_1}{1+b.C_1}$$

- 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 $q = C_m.b.C_1$ 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:

$$\frac{C_1}{q} = \frac{1}{b.C_m} + \frac{C_1}{C_m}$$

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

Ưu điểm:

- + Xử lý kim loại nặng ở nồng độ thấp
- + Đơn giản, dễ sử dụng
- + Có thể tận dụng một số vật liệu là chất thải của các ngành khác như Fe_2O_3
- + Có thể giải hấp phụ để tái sinh vật liệu hấp phụ

Nhược điểm:

- + Thường chỉ áp dụng cho xử lý kim loại nặng ở nồng độ thấp
- + Chi phí xử lý vẫn còn cao.

1.2.2.2. Phương pháp trao đổi ion

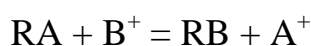
Phương pháp trao đổi ion là một trong những phương pháp phổ biến để xử lý các ion kim loại nặng trong nước thải như Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg, Cd, Mn... các hợp chất của As, photpho, xianua và các chất phóng xạ. Phương pháp này cho phép thu hồi các chất có giá trị với độ làm sạch cao. Quá trình trao đổi ion diễn ra giữa 2 pha lỏng rắn, giữa các ion có trong dung dịch và các ion có trong pha rắn.

Cơ chế của phương pháp trao đổi ion

Thực chất phương pháp trao đổi ion cũng là một phần của phương pháp hấp phụ, nhưng quá trình hấp phụ có kèm theo trao đổi ion giữa chất hấp phụ với ion của dung dịch. Có thể nói trao đổi ion là một quá trình trong đó các ion trên bề mặt của chất rắn trao đổi với ion có cùng điện tích trong dung dịch khi tiếp xúc nhau. Các chất này gọi là các ionit (chất trao đổi ion), chúng hoàn toàn không tan trong nước.

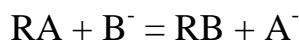
Cơ chế trao đổi ion:

Trao đổi cation



Đối với trao đổi kim loại thì B^+ là các ion kim loại như : Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ...

Trao đổi anion



Đối với trao đổi kim loại nặng thì B^- có thể là: $Cr_2O_7^{2-}$...

Khi kim loại nặng tiếp xúc với chất trao đổi ion thì sẽ xảy ra quá trình trao đổi ion giữa dung dịch và chất trao đổi ion.

Động học của quá trình trao đổi ion có thể được mô tả như sau:

+ Khuếch tán ion kim loại từ dung dịch tới lớp màng bao quanh hạt trao đổi ion

+ Khuếch tán các ion qua màng

+ Khuếch tán các ion tới vị trí trao đổi ion

+ Quá trình trao đổi ion

+ Khuếch tán của các ion được giải phóng từ vị trí trao đổi ion đến bề mặt hạt.

+ Khuếch tán của các ion được giải phóng qua màng

+ Khuếch tán các ion vào dung dịch

Quá trình động học của một quá trình được quyết định bởi bước chậm nhất. Trong hầu hết các quá trình thì quá trình phản ứng trao đổi ion là quá trình nhanh nhất. Nói chung là chỉ có hai quá trình ảnh hưởng mạnh mẽ đến động học trao đổi ion là:

+ Khuếch tán ion qua màng

+ Khuếch tán ion vào hạt trao đổi ion

Các chất có khả năng hút và trao đổi ion dương từ dung dịch điện ly gọi là cation. Những chất này mang tính axit.

Các chất có khả năng hút các ion âm gọi là anion và chúng có tính kiềm.

Các chất ion mà có khả năng trao đổi cả ion dương và ion âm thì gọi là ion lưỡng tính.

Khả năng trao đổi ion của một chất trao đổi ion được đặc trưng bởi dung lượng thể tích, là dung lượng được đo bằng số ion được hút bởi một đơn vị thể tích hay khối lượng.

Dung lượng thể tích tổng được đặc trưng bởi nồng độ của các ion cố định không tham gia trao đổi ion (có điện tích ngược với ion trao đổi) trong chất trao đổi ion. Dung lượng thể tích tổng mô tả lượng tối đa các ion có thể trao đổi được khi các ion cố định được lấp đầy bởi các ion trao đổi. Nhưng trên thực tế thì hầu như là không có khả năng toàn bộ các ion trao đổi lấp đầy được. Và do vậy dung lượng trao đổi ion thực tế được gọi là dung lượng trao đổi ion thực. Nó phụ thuộc vào các điều kiện vật lý, phản ứng trao đổi, thiết bị sử dụng, khả năng tái sinh...

Ưu điểm:

- + Khả năng trao đổi ion lớn, do vậy xử lý rất hiệu quả đối với kim loại nặng.
- + Đơn giản, dễ sử dụng
- + Thích hợp để xử lý nước thải có chứa nhiều kim loại
- + Không gian xử lý nhỏ
- + Có khả năng thu hồi các kim loại có giá trị
- + Không tạo ra chất thải thứ cấp

Nhược điểm:

- + Kinh phí lớn, đặc biệt là đối với các nhà máy có quy mô lớn, lượng nước thải nhiều.

1.2.3. Phương pháp sinh học [5, 6]

Phương pháp sinh học đang được quan tâm bởi vì những ưu điểm nổi trội của nó so với các phương pháp khác như: ít tạo ra ô nhiễm thứ cấp đặc biệt là rẻ tiền có thể tận dụng các loài sinh vật trong tự nhiên. Hiện nay, nhiều loài sinh vật trong tự nhiên đã được các nhà khoa học phát hiện và ứng dụng trong xử lý kim loại nặng.

1.2.3.1. Phương pháp hấp thu sinh học

Phương pháp hấp thu sinh học là phương pháp sử dụng các loài sinh vật trong tự nhiên hoặc các sinh vật có nguồn gốc sinh học có khả năng giữ lại trên bề mặt hoặc thu nhận bên trong các tế bào của chúng các kim loại nặng khi đưa chúng vào môi trường nước thải chứa kim loại nặng

Hiện nay người ta đã tìm ra nhiều loài sinh vật có khả năng hấp thu kim loại nặng đặc biệt là các loài thực vật thủy sinh như bèo lục bình, bèo tấm, bèo ong, rong xương cá và cá loài tảo, vi tảo, nấm,...

Nhiều công trình khoa học đã nghiên cứu và chứng minh hiệu quả của các loài thực vật trên trong xử lý nước thải. Ví dụ như : Bèo lục bình có khả năng hấp thụ Pb, Cr, Ni, Zn, Fe trong nước thải chứa kim loại mạ.

Nói chung, phương pháp xử lý các kim loại nặng bằng phương pháp hấp thu sinh học là phương pháp còn khá mới mẻ và nhiều tiềm năng.

1.2.3.2. Giới thiệu phương pháp vi tảo trong xử lý kim loại

Cơ chế của phương pháp hấp thu kim loại nặng sử dụng vi tảo

Cơ chế của phương pháp hấp thu kim loại nặng bằng phương pháp vi tảo khá phức tạp, và có thể khác nhau đối với các loại vi tảo khác nhau. Nhìn chung có thể xảy ra theo cơ chế sau:

Quá trình hấp thu kim loại nặng bởi vi tảo có thể được chia làm hai pha.

Pha thứ nhất: Gọi là hấp phụ sinh học. Tương tự như trong hóa học, hấp phụ sinh học cũng tuân theo định luật Langmuir và Freudlic có nghĩa là nồng độ kim loại nặng trên bề mặt tế bào có mối quan hệ tuyến tính với nồng độ kim loại nặng trong nước thải. Vi tảo được cấu tạo từ polysaccarit, axit uronic, và các protein do vậy rất dễ tạo liên kết với kim loại nặng, chúng đóng vai trò như các tâm hấp phụ kết nối kim loại nặng vào mạch của chúng đặc biệt là polysaccarit và protein.

Các liên kết tham gia vào quá trình này là liên kết cộng hóa trị và liên kết ion.

Các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình này là: Các ion lạ, pH và mật độ tế bào.

Pha thứ hai: Gọi là hấp thu nội bào hay sự tích tụ sinh học. Sự hấp thu nội bào rất mẫn cảm với sự thiếu ánh sáng. Thực chất của sự hấp thu nội bào này cũng là liên kết tạo phức của kim loại trong nhân tế bào. Các kim loại này được giữ lại trong nhân tế bào. Do vậy, nồng độ kim loại trong nội bào có thể cao gấp nhiều lần nồng độ kim loại nặng bên ngoài. Với sự liên kết trong nội bào này khi nồng độ kim loại nặng trong nội bào tăng cao cũng có thể làm chết một số loài vi tảo, tuy nhiên một số khác vẫn phát triển tốt sau khi hấp thu một lượng lớn kim loại nặng. Do vậy, tốc độ hấp thu nội bào phụ thuộc rất lớn vào trạng thái tế bào và thành phần tế bào.

Các nhân tố ảnh hưởng tới quá trình hấp thu nội bào: Trạng thái tế bào, thành phần chất dinh dưỡng.

Trước khi xử lý kim loại nặng có sử dụng vi tảo thì nước thải phải được loại bỏ các chất độc có hại cho vi tảo.

Ưu nhược điểm của phương pháp vi tảo:

Ưu điểm:

+ Nhiều loại vi tảo có thể hấp thu kim loại nặng, nồng độ kim loại nặng bên trong tế bào gấp nhiều lần so với bên ngoài.

+ Diện tích bề mặt lớn do vậy làm cho chúng rất hiệu quả trong việc loại trừ và tái thu hồi kim loại nặng trong nước thải.

+ Có khả năng thích nghi trong một khoảng pH và nhiệt độ rộng do vậy có thể xử lý kim loại nặng trong một khoảng pH rộng.

+ Có thể loại bỏ một cách chọn lọc các ion kim loại có nồng độ thấp, trong nhiều trường hợp chỉ còn 1 ppm.

+ Có khả năng xử lý nước thải có lưu lượng lớn với tốc độ nhanh.

+ Đơn giản, dễ vận hành, chi phí thấp.

+ Trong quá trình sinh hóa tảo còn thu nhận một lượng lớn CO₂ làm giảm hiệu ứng nhà kính. Sử dụng các chất dinh dưỡng hữu cơ trong nước làm giảm BOD trong nước thải.

Nhược điểm:

+ Mỗi loại tảo chỉ có khả năng hấp thu một số kim loại nặng nhất định, do vậy khó có thể xử lý được nước thải có chứa nhiều kim loại.

+ Vì phương pháp này còn mới nên chưa phát hiện ra nhiều chủng tảo có khả năng xử lý kim loại nặng.

+ Khi sử dụng phương pháp vi tảo, như đã nêu trên do kích thước nhỏ của vi tảo dẫn đến khó thu hồi sinh khối do vậy phải có chất mang. Khâu này là khâu tốn kém nhất.

+ Nước thải chứa nhiều thành phần khác nhau, có thể có độc tính cao đối với vi tảo, vì vậy trước khi đưa nước thải vào xử lý bằng vi tảo phải được xử lý sơ bộ trước để loại bỏ chất độc với vi tảo. Do vậy phương pháp sử dụng vi tảo nói riêng và phương pháp sinh học nói chung chỉ tham gia được vào giai đoạn xử lý cấp II và cấp III.

1.2.4. Phương pháp điện hóa [3, 5]

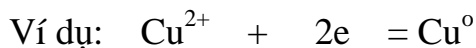
Nguyên tắc chung của phương pháp điện hóa trong xử lý nước thải nói chung và nước thải chứa kim loại nặng nói riêng là sử dụng các quá trình oxy hóa ở anot và khử ở catot, đông tụ điện, kết tủa,... khi cho dòng điện một chiều đi qua 2 cực anot và catot.

Cơ chế chung của quá trình điện hóa như ta đã biết là sử dụng dòng điện một chiều, quá trình oxy hóa và khử sẽ xảy ra ở anot và catot.

Phương pháp điện hóa dùng để xử lý kim loại nặng

Ở đây kim loại sẽ được xử lý tại hai cực bằng các phản ứng oxy hóa và khử hóa ở hai cực

+ Ở *catot*: Khi cho dòng điện đi qua dung dịch thì cation và H^+ sẽ tiến về bề mặt catot. Nếu thế phóng điện của cation lớn hơn của H^+ thì cation sẽ thu electron của catot chuyển thành các ion ít độc hơn hoặc tạo thành kim loại bám vào điện cực.



+ Ở *anot*: Xảy ra các quá trình oxy hóa các anion. Do đó ngoài việc xử lý các kim loại nặng trong nước thải phương pháp này còn có thể xử lý các chất ô nhiễm khác trong nước thải.

Ưu nhược điểm của phương pháp

Ưu điểm:

- + Đơn giản, dễ sử dụng.
- + Dễ cơ giới và tự động hóa.
- + Không sử dụng hóa chất.

Nhược điểm.

- + Chỉ xử lý được những nước thải đưa vào có nồng độ kim loại cao.
- + Mặc dù hiệu suất đạt được 90% hoặc hơn nhưng nồng độ kim loại vẫn còn cao.
- + Tiêu hao năng lượng (điện năng) lớn.
- + Chi phí cao

1.3. Giới thiệu vật liệu hấp phụ quặng apatit [11]

1.3.1. Đặc điểm

Apatit là tên gọi chung của nhóm các khoáng vật có công thức chung là $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$.

Apatit có khả năng cố định các kim loại. Do nó có cung cấp PO_4^{-3} tạo phản ứng kết tủa với kim loại nặng.

Apatit cũng tạo điều kiện cho kim loại kết tủa ở các dạng khác như cacbonat, oxit, hydroxit. Các kim loại nặng có thể thay thế vị trí Ca trong cấu trúc của apatit.

Quặng tự nhiên của apatit ở dạng kết tinh khó phân hủy, không tan trong nước và có tính kiềm yếu.

Quặng apatit Lào Cai là loại quặng thuộc thành hệ metan phosphorit (apatit-dolomit), là thành phần hệ chủ yếu được sử dụng cho ngành công nghiệp sản xuất phân bón chứa lân ở nước ta. Apatit-dolomit có trữ lượng lớn nhất phân bố dọc theo bờ phải sông hồng thuộc địa phận Lào Cai. Mỏ apatit Lào Cai có chiều dày 200m, rộng từ 1-4 km chạy dài 100km nằm trong địa phận Việt Nam, từ Bảo Hà ở phía Đông Nam đến Bát Xát ở phía Bắc, giáp biên giới Trung Quốc.

1.3.2. Phân loại quặng apatit Lào Cai

Phân loại theo thạch học

Căn cứ vào đặc điểm thạch học người ta chia toàn bộ khu mỏ apatit Lào Cai thành 8 tầng, ký hiệu từ dưới lên trên (theo mặt cắt địa chất) là tầng cốc san (KS) KS1, KS2,... KS7, KS8. Trong đó, quặng apatit nằm ở các tầng KS4, KS5, KS6 và KS7. Trong từng tầng lại được chia thành các đới phong hóa hóa học và chưa phong hoá hoá học.

Tầng KS4 (còn gọi là tầng dưới quặng) là tầng nham thạch apatit cacbonat - thạch anh - muscovit có chứa cacbon. Nham thạch của tầng này thường có màu xám sẫm, hàm lượng chất chứa cacbon tương đối cao, khoáng vật chứa cacbonat là dolomit và canxit trong đó dolomit nhiều hơn canxit. Tầng này gồm 2 loại phiến thạch chính là dolomit -apatit - thạch anh và apatit - thạch anh - dolomit,

chứa khoảng 35-40% apatit, các dạng trên đều chứa một lượng cacbon nhất định và các hạt pyrit phân tán xen kẽ nhau, chiều dày của tầng này từ 35-40m.

Tầng KS5 (còn gọi là tầng quặng): Đây là tầng apatit cacbonat. Nham thạch apatit cacbonat nằm trên lớp phiến thạch dưới quặng và tạo thành tầng chứa quặng chủ yếu trong khu vực bể photphorit. Nằm dọc theo trung tâm khu mỏ Lào Cai từ Đông Nam lên Tây Bắc chạy dài 25 km. Quặng apatit KS5 hầu như đơn khoáng thuộc phần phong hoá của tầng quặng (KS5) có hàm lượng P_2O_5 từ 28-40% gọi là quặng loại 1, chiều dày tầng quặng dao động từ 3-4m tới 10-12m. Ngoài ra, còn có các phiến thạch apatit - dolomit, dolomit - apatit - thạch anh - muscovit.

KS6, KS7 (còn gọi là tầng trên quặng). Nằm trên các lớp nham thạch của tầng quặng và thường gắn liền với các bước chuyển tiếp trầm tích cuối cùng. Nham thạch của tầng này khác với loại apatit cacbonat ở chỗ nó có hàm lượng thạch anh, muscovit và cacbonat cao hơn nhiều và hàm lượng apatit giảm. Phiến thạch của tầng này có màu xám xanh nhạt, ở trong đới phong hoá thường chuyển thành màu nâu sẫm. Về thành phần khoáng vật, khoáng vật tầng trên quặng gần giống như tầng dưới quặng nhưng ít muscovit và hợp chất chứa cacbon hơn và hàm lượng apatit cao hơn rõ rệt. Chiều dày của tầng quặng này từ 35-40m.

Phân loại theo thành phần vật chất

Dựa vào sự hình thành và thành phần vật chất nên trong khoáng sản apatit Lào Cai phân chia ra 4 loại quặng khác nhau.

Quặng loại I: Là loại quặng apatit hầu như đơn khoáng thuộc phần không phong hóa của tầng quặng KS5 hàm lượng P_2O_5 chiếm khoảng từ 28-40%.

Quặng loại II: Là quặng apatit-dolomit thuộc phần chưa phong hóa của tầng quặng KS5 hàm lượng P_2O_5 chiếm khoảng 18-25%.

Quặng loại III: Là quặng apatit-thạch anh thuộc phần phong hóa của tầng dưới quặng KS4 và trên quặng KS6 và KS7, hàm lượng P_2O_5 chiếm khoảng từ 12-20%, trung bình khoảng 15%. Quặng apatit loại 3 là quặng phong hoá (thứ sinh) được làm giàu tự nhiên nên quặng mềm và xốp hơn quặng nguyên sinh

Đây chính là đất đá thải trong quá trình khai thác quặng apatit loại 1 và là nguyên liệu cho nhà máy tuyển quặng apatit loại 3 Lào Cai.

Quặng loại IV: Là quặng apatit-thạch anh-dolomit thuộc phần chưa phong hóa của tầng dưới quặng KS4 và các tầng trên quặng KS6 và KS7 hàm lượng P₂O₅ khoảng 8-10%.

1.3.3. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ quặng apatit loại II

1.3.3.1. Thành phần hóa học

Theo các tài liệu địa chất, trong các loại quặng apatit loại II, khoáng vật apatit đều có cấu trúc Ca₅F(PO₄)₃ thuộc loại fluoapatit, trong đó có khoảng 42,26% P₂O₅; 3,78% F và khoảng 50% CaO.

Thành phần hóa học của quặng apatit loại 2:

P₂O₅ : 28.45%

Chất không tan : 5.98%

Fe₂O₃ : 0.96%

MgO : 4.71%

Al₂O₃ : 0.82%

Tổng số tạp chất/P₂O₅ (thực tế/ cho phép):

Fe₂O₃ : 3.56/8

Al₂O₃ : 1.17/2

MgO : 17.45/8

1.3.3.2. Thành phần khoáng vật

Thành phần khoáng vật của quặng apatit loại II gồm:

Apatit : 50 ÷ 80%

Thạch anh : 1 ÷ 10%

Mutcovit	: 1 ÷ 2%
Vật chất than	: 1 ÷ 3%
Cacbonat	: 10 ÷ 50%
Thành phần khác	: 0 ÷ 1%

1.3.3.3. Tính chất vật lý

Tình chất vật lý của quặng apatit loại II như sau:

Thể trọng (g/cm ³)	: 2.95%
Độ ẩm tự nhiên	: 1.4%
Hệ số nở ròi	: 1.5%
Hệ số kiên cố	: 8 ÷ 12 (13)

Chương II. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Tiến hành rửa vật liệu bằng cách cho vật liệu vào cốc 1000ml và cho nước cất vào khuấy đều. Sau đó để lắng gạn bỏ huyền phù và lớp bùn trên mặt. Tới khi nào nước trong thì đem gạn bỏ phần nước đó. Sấy khô vật liệu ở nhiệt độ 150°C.

2.2. Phương pháp xác định Cu(II) và Pb(II)

2.2.1. Phương pháp xác định Cu(II) [4]

2.2.1.1. Cơ sở của phương pháp

Phân tích trắc quang là phương pháp phân tích quang học dựa trên sự tương tác chọn lọc giữa chất cần xác định với năng lượng bức xạ thuộc vùng tử ngoại, khả kiến hoặc hồng ngoại. Nguyên tắc của phương pháp trắc quang là dựa vào lượng ánh sáng đã bị hấp thụ bởi chất hấp thụ để tính hàm lượng của chất hấp thụ.

2.2.1.2. Nguyên tắc phương pháp

- Cho Cu (II) tác dụng với thuốc thử Nitrozo-R-Sol để sinh ra hợp chất phức.
- Tiến hành đo độ hấp phụ quang của phức Cu (II) và thuốc thử Nitrozo-R-Sol tại bước sóng 470nm.
- Nồng độ Cu (II) tỉ lệ với cường độ màu của phức, tỉ lệ với độ hấp phụ quang đo được.

2.2.1.3. Thiết bị và dụng cụ

- Cân phân tích
- Máy trắc quang
- Máy lắc
- Các pipet chia vạch: 1ml, 10ml, 20ml

- Cốc thủy tinh 100ml
- Bình tam giác thủy tinh

2.2.1.4. Hóa chất

- Dung dịch CuSO_4 10^{-3}M : Cân 0.13g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hòa tan và định mức thành 500ml bằng dung dịch H_2SO_4 có pH = 4.
- Dung dịch H_2SO_4 có pH = 4: Lấy khoảng 0.25ml H_2SO_4 0.1M hòa tan vào 500ml nước cất
- Thuốc thử Nitrozo-R-Sol 10^{-3}M : Cân 0.038g Nitrozo-R-Sol hòa tan và định mức thành 100ml.
- Dung dịch CuSO_4 $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$: Cân 0.26g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hòa tan và định mức thành 500ml bằng dung dịch H_2SO_4 có pH = 4.

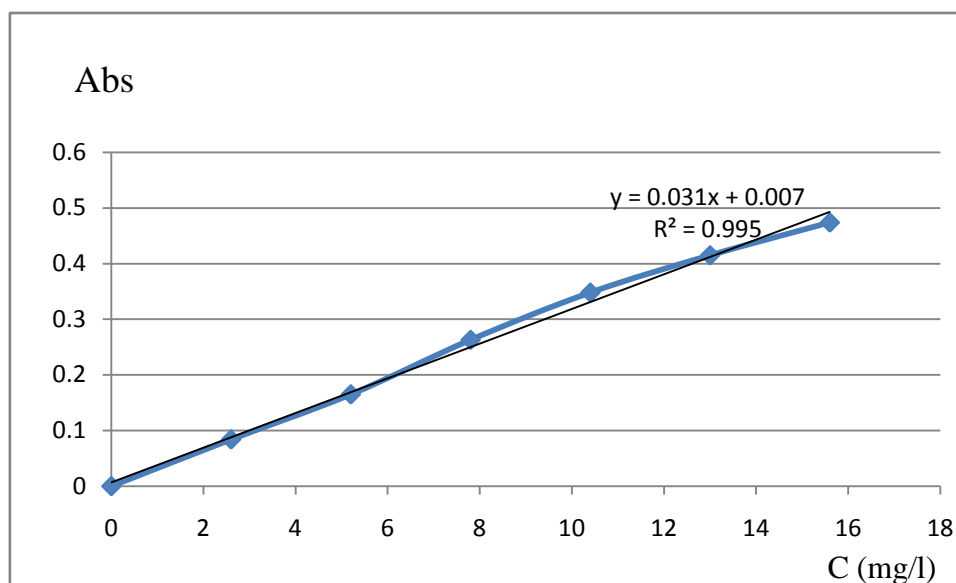
2.2.1.5. Xây dựng đường chuẩn Cu (II)

Để tiến hành lập đường chuẩn Cu (II) ta tiến hành như sau:

Cho vào cốc thủy tinh 100ml một lượng các dung dịch như bảng sau 2.1. Sau đó tiến hành đo mật độ quang các dung dịch trên ở bước sóng 470 nm.

Bảng 2.1. Xây dựng đường chuẩn Cu(II)

Stt	1	2	3	4	5	6
Thể tích Cu(II) (ml)	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Thể tích thuốc thử	3ml					
Định mức	50ml					
Nồng độ Cu^{2+} (mg/l)	2.6	5.2	7.8	10.4	13	15.6
Abs	0.084	0.165	0.263	0.348	0.415	0.474



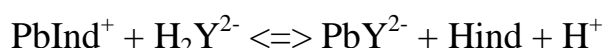
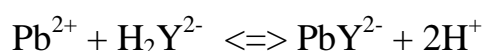
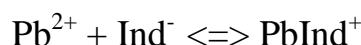
Hình 2.1. Đường chuẩn Cu (II)

2.2.2. Phương pháp xác định Pb(II) [4]

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 (II) với Complexon ở môi trường pH = 9÷10 với chỉ thị là ETOO. Điểm tương đương nhận biết khi dư 1 giọt H₂Y²⁻ dung dịch sẽ chuyển từ đỏ nho sang màu xanh.



(Đỏ)

(Xanh)

2.2.2.2. Thiết bị và Dụng cụ

- Cân phân tích

- Bếp điện
- Máy lắc
- Cốc thủy tinh 10ml
- Bình định mức 500ml
- Các pipet có vạch chia: 5ml, 10ml, 20ml
- Buret có vạch chia 50ml
- Bình tam giác thủy tinh
- Phễu và giấy lọc

2.2.2.3. 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 đệm ammoniac: Hòa tan 35g muối NH_4Cl vào 285ml NH_3 , sau đó định mức 500ml bằng nước cất.

2.3. Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ các ion $Cu(II)$ và $Pb(II)$ của vật liệu

2.3.1. Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ ion $Cu(II)$

2.3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ $Cu(II)$ của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu tiến hành thí nghiệm như sau:

Bước 1: Chuẩn bị 9 bình tam giác thủy tinh loại 250ml và 9 cốc thủy tinh loại 100ml. Cân chính xác 3g vật liệu cho vào mỗi bình.

Bước 2: Dùng pipet hút chính xác 20ml $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ cho vào mỗi cốc, tiến hành điều chỉnh pH từ 2 ÷ 10.

Bước 3: Sau đó lần lượt cho các dung dịch trên lần lượt vào các bình tam giác chứa vật liệu đã chuẩn bị sẵn và đem lắc trong 4 giờ.

Bước 4: Lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cu(II). Xác định bằng cách hút 10ml dung dịch Cu (II) sau khi lắc và 1ml thuốc thử Nitrozo- R- Sol. Tiến hành đo Abs so với mẫu trắng là 10ml nước cất và 1ml thuốc thử. Dựa vào đường chuẩn ta xác định được nồng độ còn lại của Cu (II) sau quá trình hấp phụ. Dựa vào nồng độ đầu của Cu (II) ta tính được nồng độ của Cu (II) đã hấp phụ.

2.3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu

Tiếp tục tìm các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ của vật liệu. Tiến hành khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ như sau:

Bước 1: Chuẩn bị 6 bình tam giác thủy tinh 250ml, cân chính xác 3g vật liệu cho vào các bình trên.

Bước 2: Thêm 20ml $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ điều chỉnh về giá trị pH tối ưu đã khảo sát ở trên.

Bước 3: Tiến hành lắc, cứ sau thời gian khác nhau 30phút, 1giờ, 2giờ, 3giờ, 4giờ, 5giờ, 6 giờ lấy ra lọc và xác định nồng độ Cu(II) còn lại.

2.3.1.3. Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ của vật liệu

Sau khi đã tiến hành tìm pH và thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ. Một trong những điều kiện cần khảo sát để có thể ứng dụng vào trong thực tế khi tiến hành xử lý đó là tìm được tải trọng hấp phụ của vật liệu. Cách tiến hành như sau:

Bước 1: Chuẩn bị 10 bình tam giác và cân chính xác 3g vật liệu cho vào lần lượt các bình đó.

Bước 2: Điều chỉnh pH tối ưu cho quá trình hấp phụ và lắc trong khoảng thời gian tối ưu đã khảo sát ở trên.

Bước 3: Tiến hành lọc lấy dung dịch và xác định lại nồng độ Cu (II)

Tính toán được nồng độ Cu (II) trước và sau khi hấp phụ xác định tải trọng hấp phụ theo công thức 2.2

2.3.2. Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ ion Pb (II)

2.3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Pb (II) của vật liệu

Tiến hành khảo sát pH tới khả năng hấp phụ Pb (II) 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 vật liệu vào mỗi bình.

Bước 2: Dùng pipet hút 30ml PbNO₃ 0.01M lần lượt vào 8 cốc thủy tinh 100ml.

Bước 3: Điều chỉnh pH từ khoảng 2 ÷ 10 và lắc trong 1h.

Bước 4: Sau khi lắc xong ta tiến hành lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Pb(II)

- Hút 10ml PbNO₃ 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 Pb (II) được xác định theo công thức sau:

$$C(\text{Pb (II)}) = \frac{C(\text{EDTA}) \cdot V_o}{V}$$

Trong đó:

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

- C_{EDTA} : Nồng độ Complexon (mg/l)
 V_o : thể tích chì cần xác định ($V_o = 10\text{ml} = 0.01\text{l}$)
 V : Thể tích Complexon đã chuẩn độ (l)

2.3.2.2. *Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu*

Để xác định thời gian cân bằng hấp phụ tiến hành các bước như sau:

Bước 1: Chuẩn bị 9 bình tam giác và cân 2g vật liệu cho vào mỗi bình.

Bước 2: Sau đó đem lắc, sau 15 phút, 30 phút, 1giờ, 2giờ, 3giờ, 4giờ, 5giờ, 6giờ, 7giờ lấy ra xác định lại nồng độ của Pb(II).

2.3.2.3. *Khảo sát xác định tải trọng hấp phụ*

Cũng tương tự đối với xác định tải trọng hấp phụ của Cu (II), khảo sát xác định tải trọng hấp phụ đối với Pb (II) nhằm tìm được tải trọng hấp phụ cực đại. Cách 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 PbNO_3 0.01M bằng cách hút 5ml, 10ml, 15ml, 20ml, 25ml, 30ml, 35ml, 40ml, 45ml, 50ml vào bình định mức 50 ml và định mức bằng nước cất.

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

Bước 4: Sau đó lọc lấy dung dịch và tiến hành xác định lại nồng độ Pb(II) bằng cách chuẩn độ bằng Complexon như trên.

Bước 5: Tính toán nồng độ Pb (II) trước và sau khi hấp phụ sẽ xác định tải trọng hấp phụ theo công thức 2.2

2.4. Khảo sát khả năng giải hấp Cu (II) và Pb (II) của vật liệu

2.4.1. Chuẩn bị cột hấp phụ

Chuẩn bị 2 cột buret sạch, lớp dưới cùng mỗi cột được lót bằng lớp dây bao dứa tước nhỏ, sau đó nhồi 5g vật liệu mỗi cột.

2.4.2. Quá trình hấp phụ động trên cột

Bước 1: Tiến hành hấp phụ Cu(II) và Pb(II) trên cột. Trên mỗi cột cho 20ml dung dịch Cu(II) và Pb(II) vào cột hấp phụ đã chuẩn bị ở trên.

Bước 2: Xác định lượng Cu(II) và Pb(II) đã hấp phụ trên cột

2.4.3. Khảo sát quá trình giải hấp Cu (II) bằng dung dịch NaCl 10%

Quá trình giải hấp Cu(II) tiến hành theo các bước sau:

Bước 1: Sau khi cho 20ml dung dịch CuSO_4 2.10^{-3}M qua cột hấp phụ và xác định được nồng độ Cu(II) đã bị hấp phụ mục 2.4.2.

Bước 2: Tiến hành giải hấp Cu (II) bằng dung dịch NaCl 10%. Cứ 10ml NaCl 10% đi qua cột hấp phụ với tốc 0,5 ml/p ta lại tiến hành xác định nồng độ Cu (II) đã được giải hấp. Làm tương tự cho đến khi Cu (II) được giải hấp hết. Cuối cùng tính hiệu suất giải hấp.

2.4.4. Khảo sát quá trình giải hấp Pb (II) bằng dung dịch NaOH 1M

Tương tự như quá trình giải hấp Cu (II) ta cũng tiến hành các bước sau:

Bước 1: Sau khi cho 20ml dung dịch PbNO_3 0.01M qua cột hấp phụ và xác định nồng độ Pb (II) đã bị hấp phụ như mục 2.4.2.

Bước 2: Tiến hành giải hấp Pb (II) bằng dung dịch NaOH 1M. Cứ 10ml NaOH 1M chảy qua cột hấp phụ với tốc độ 0,5 ml/p ta tiến hành thu hồi và xác định nồng độ Pb(II) đã được giải hấp. Làm tương tự cho đến khi Pb(II) được giải hấp hết. Ghi lại kết quả và tính được hiệu suất của quá trình giải hấp.

Chương III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả xác định một số thông số cơ lý của vật liệu

3.1.1. Khảo sát độ bền của vật liệu ở các pH khác nhau

Độ bền của vật liệu là một trong những nhân tố có tính chất quyết định tới khả năng ứng dụng thực tế khi sử dụng vật liệu để xử lý các loại nước thải. Tiến hành khảo sát độ bền của vật liệu ở các điều kiện pH khác và thu được kết quả như sau:

Bảng 3.1. Kết quả khảo sát độ bền của vật liệu

pH	1.90	2.52	3.63	4.18	5.28	6.46	7.15	9.84
Abs	0.276	0.244	0.233	0.176	0.076	0.074	0.063	0.051

Như vậy vật liệu bền khoảng pH > 5.

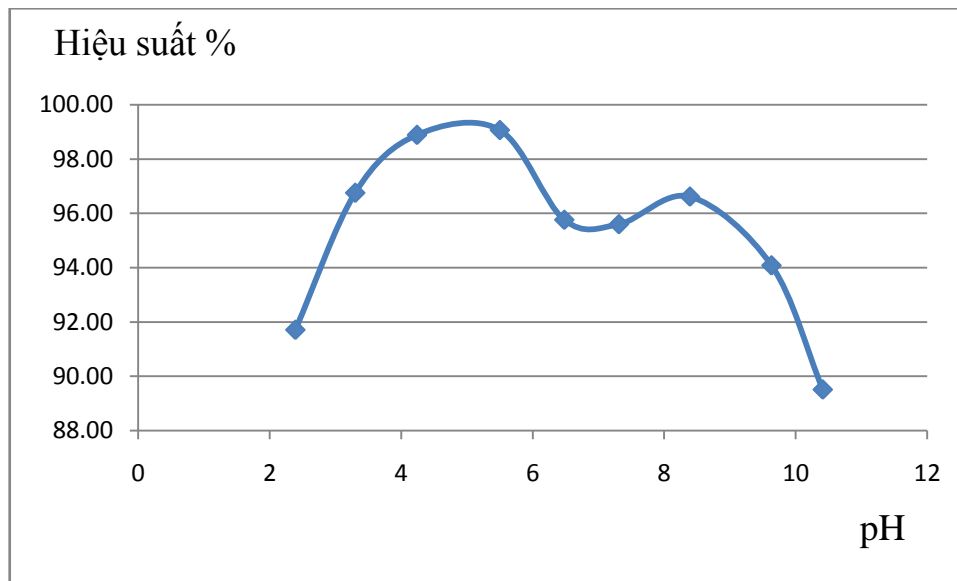
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Cu (II) của vật liệu thu được kết quả như bảng 3.2:

Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ của Cu(II)

Stt	Cu(II) ban đầu (mg/l)	pH	Cu(II) sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất hấp phụ (%)
1	260	2.39	21.55	91.71
2	260	3.3	8.45	96.75
3	260	4.24	2.91	98.88
4	260	5.5	2.45	99.06
5	260	6.48	11.03	95.76
6	260	7.31	11.45	95.60

Stt	Cu(II) ban đầu (mg/l)	pH	Cu(II) sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất hấp phụ (%)
7	260	8.39	8.81	96.61
8	260	9.63	15.39	94.08
9	260	10.41	27.26	89.52



Hình 3.1. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cu (II) của vật liệu.

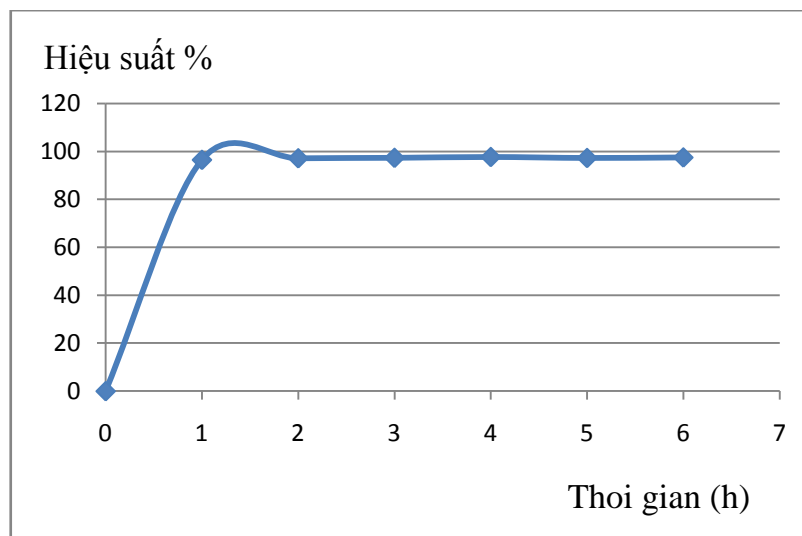
Kết quả thu được cho thấy ở pH = 5.50 apatit có khả năng hấp phụ Cu(II) tốt nhất, đạt tới 99.38%.

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Cu (II) của vật liệu được thể hiện trên bảng 3.3:

Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu

Stt	Cu(II) ban đầu (mg/l)	Thời gian (h)	Cu(II) sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất hấp phụ(%)
1	260	0	260	0
2	260	1	9.16	96.48
3	260	2	7.45	97.13
4	260	3	6.97	97.32
5	260	4	6.06	97.67
6	260	5	7.13	97.26
7	260	6	6.55	97.48



Hình 3.2. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu.

Kết quả thu được cho thấy chỉ sau 2h thì khả năng hấp phụ Cu (II) của quặng apatit gần như bão hòa.

Như vậy trong các quá trình khảo sát tiếp theo ta sẽ lựa chọn pH = 5.50 và thời gian hấp phụ là 2h để nghiên cứu.

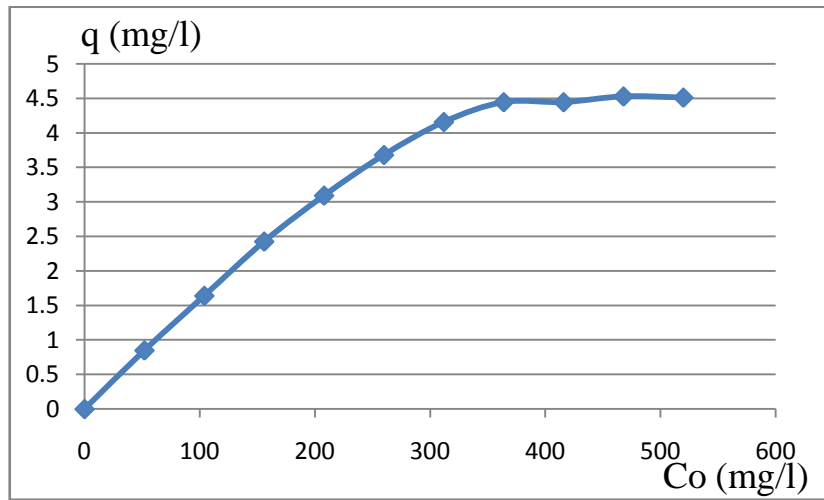
3.4. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Cu(II) của vật liệu

Sau khi đã khảo sát ảnh hưởng của pH và ảnh hưởng của thời gian tiếp tục tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ Cu(II) của vật liệu ở pH = 5.50 và trong thời gian 2h.

Kết quả thu được thể hiện trên bảng 3.4:

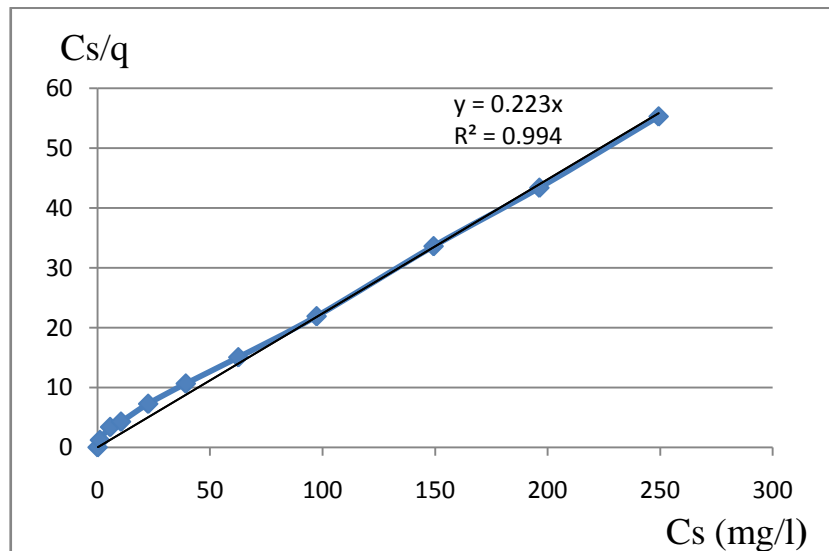
Bảng 3.4. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Cu (II) của vật liệu

Stt	Cu(II) ban đầu (mg/l)	Cu(II) sau hấp phụ (mg/l)	q (mg/g)	Cs/q
1	0	0	0	0
2	52	1.036	0.849	1.220
3	104	5.569	1.641	3.395
4	156	10.398	2.427	4.285
5	208	22.473	3.092	7.268
6	260	39.193	3.680	10.650
7	312	62.534	4.158	15.040
8	364	97.321	4.445	21.896
9	416	149.326	4.445	33.597
10	468	196.320	4.528	43.357
11	520	249.327	4.511	55.268



Hình 3.3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu Cu(II)

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ dung dịch ban đầu (C_0) tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Khi C_0 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 sự phụ thuộc C_s/q vào C_s theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir cho vật liệu được mô tả như hình 3.4:



Hình 3.4. Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu

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

$$Y = 0.223x$$

Ta có $tg\alpha = 1/q_{\max} \rightarrow q_{\max} = 1/tg\alpha = 1/0.223 = 4.484 \text{ mg/g}$

Như vậy tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Cu (II) là 4.484 mg/g.

3.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Pb (II) của vật liệu thể hiện trên bảng 3.5:

Bảng 3.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu

Stt	Pb(II) ban đầu (mg/l)	pH	Thể tích EDTA (ml)	Pb(II) sau hấp phụ(mg/l)	Hiệu suất hấp phụ (%)
1	3312	2.53	10.5	1302.84	60.66
2	3312	3.11	9.6	1191.17	64.03
3	3312	4.38	9.6	1191.17	64.03
4	3312	5.51	9.6	1191.17	64.03
5	3312	6.38*	7	868.56	73.78
6	3312	7.77	3.7	459.10	86.14
7	3312	8.46	2.4	297.792	91.01
8	3312	10.57	0.9	111.672	96.63

Ghi chú: * : bắt đầu xuất hiện kết tủa trắng

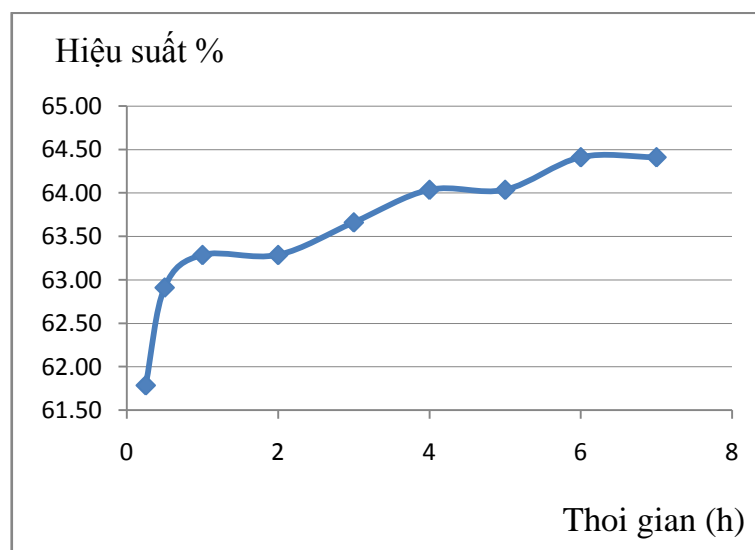
Theo thực nghiệm thu được, khi bắt đầu ở pH 6.38 dung dịch Pb(II) đã bắt đầu xuất hiện kết tủa do tạo kết tủa Pb(OH)₂. Vì vậy ta chọn pH = 5.5 là pH tối ưu cho sự hấp phụ của vật liệu.

3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu.

Qua quá trình thực nghiệm kết quả khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Pb (II) của vật liệu thu được kết quả trên bảng 3.6:

Bảng 3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu.

Stt	Pb(II) ban đầu (mg/l)	Thời gian (giờ)	Thể tích EDTA (ml)	Pb(II) sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất hấp phụ %
1	3312	0.25	10.2	1265.62	61.79
2	3312	0.5	9.9	1228.39	62.91
3	3312	1	9.8	1215.98	63.29
4	3312	2	9.8	1215.98	63.29
5	3312	3	9.7	1203.58	63.66
6	3312	4	9.6	1191.17	64.03
7	3312	5	9.6	1191.17	64.03
8	3312	6	9.5	1178.76	64.41
9	3312	7	9.5	1178.76	64.41



Hình 3.5. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ Pb(II)

Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu đối với chì xảy ra khá nhanh. Chỉ sau 30 phút hiệu suất tăng nhanh lên tới 62.91%. Sau 1 giờ hiệu suất của quá trình hấp phụ tăng không nhiều, đạt 63.29%.

Như vậy trong các quá trình khảo sát tiếp theo chọn pH = 5.5 và thời gian là 1 giờ cho quá trình hấp phụ.

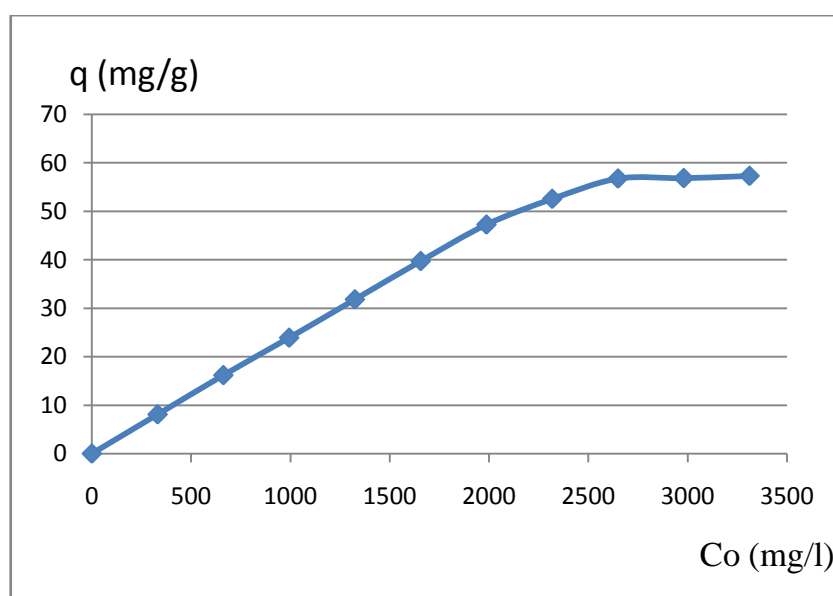
3.7. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb(II) của vật liệu

Để tiến hành xác định tải trọng hấp phụ Pb (II) của vật liệu ta tiến hành ở các điều kiện pH = 5.5 và thời gian tối ưu là 1 giờ như đã khảo sát ở trên. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 3.7:

Bảng 3.7. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb(II) cực đại của vật liệu

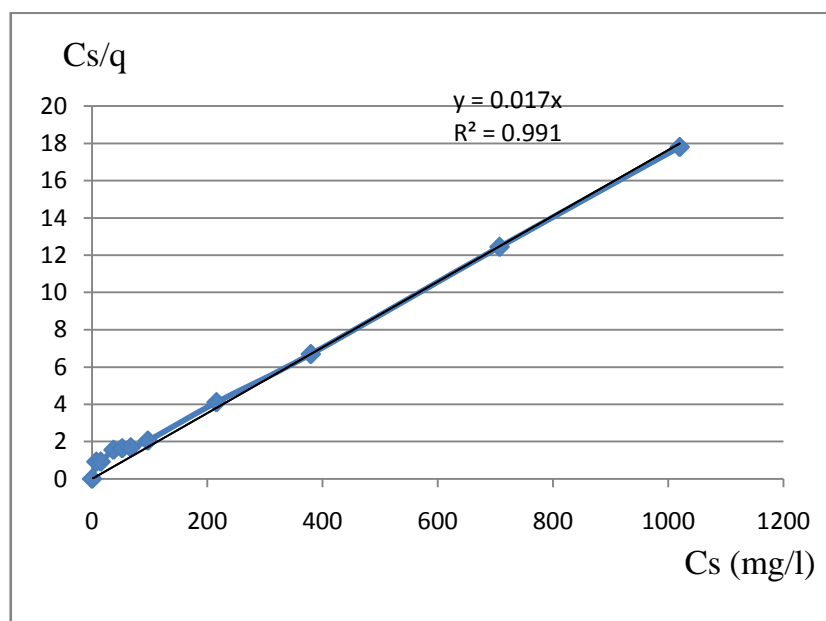
Stt	Pb(II) ban đầu (mg/l)	Thể tích ED-TA (ml)	Pb(II) sau hấp phụ(mg/l)	q (mg/g)	Cs/q
1	0	0	0	0	0
2	331.2	0.1	7.44	8.09	0.920
3	662.4	0.2	14.89	16.19	0.920
4	993.6	0.5	37.22	23.91	1.557

Stt	Pb(II) ban đầu (mg/l)	Thể tích ED-TA (ml)	Pb(II) sau hấp phụ(mg/l)	q (mg/g)	Cs/q
5	1324.8	0.7	52.11	31.82	1.638
6	1656	0.9	67.00	39.72	1.687
7	1987.2	1.3	96.78	47.26	2.048
8	2318.4	2.9	215.90	52.56	4.107
9	2649.6	5.1	379.68	56.75	6.691
10	2980.8	9.5	707.26	56.84	12.443
11	3312	13.7	1019.94	57.30	17.799



Hình 3.6. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu Pb(II)

Kết quả thu được cho thấy khi nồng độ dung dịch Pb(II) ban đầu tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Và khi nồng độ đầu tăng đến một giá trị nào đó thì không tăng nữa. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được vẽ đồ thị sự phụ thuộc Cs/q vào Cs theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir cho vật liệu được mô tả như hình 3.7:



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn kết quả xác định tải trọng hấp phụ Pb (II) cực đại của vật liệu

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

$$Y = 0.017x$$

Ta có $\text{tg}\alpha = 1/q_{\max} \rightarrow q_{\max} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0.017 = 58.823 \text{ mg/g}$

Như vậy tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Pb (II) là: 58.823 mg/g.

3.8. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi Cu (II) và Pb (II)

3.8.1. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi Cu (II) bằng dung dịch NaCl 10%.

Tiến hành hấp phụ Cu (II) với nồng độ ban đầu là 520mg/l trên cột chứa vật liệu theo từng bước như mục 2.4.1 và 2.4.2. Thu được kết quả như sau:

Nồng độ Cu (II) còn lại: 230 mg/l

Nồng độ Cu (II) đã hấp phụ: 290 mg/l

Sau đó ta tiến hành giải hấp Cu (II) bằng NaCl 10% theo các bước như mục 2.4.3. Kết quả thu được thể hiện trên bảng 3.8:

Bảng 3.8. Bảng kết quả giải hấp của Cu (II) bằng NaCl

Stt	Thể tích NaCl 10% (ml)	Abs	Cu (II) còn lại (mg/l)	Cu (II) đã giải hấp (mg/l)	Hiệu suất giải hấp (%)
1	10	0.132	80.645	209.355	72
2	10	0.101	60.645	20	7
3	10	0.034	17.419	43.226	15
<i>Tổng</i>				272.581	94

Như vậy qua thực nghiệm cho thấy quá trình giải hấp Cu (II) bằng NaCl 10% đạt kết quả khá tốt. Với 30ml NaCl 10% đã giải hấp được Cu (II) đạt hiệu suất 94%.

3.8.2. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi Pb (II)

Tiến hành hấp phụ Pb (II) với nồng độ ban đầu của là 3312 mg/l trên cột vật liệu theo từng bước như mục 2.5.1 và 2.5.2. Thu được kết quả như sau:

Thể tích Pb (II) cho hấp phụ: 20ml

Thể tích Complexon cần để xác định Pb (II): 4 ml

Nồng độ còn lại của Pb (II) sau hấp phụ: 744.48 mg/l

Nồng độ Pb (II) đã hấp phụ: 2567.52 mg/l

Sau đó tiến hành giải hấp Pb (II) trên cột bằng dung dịch NaOH 1M. Kết quả thu được trên bảng 3.9:

Bảng 3.9. Kết quả giải hấp Pb (II) bằng NaOH 1M

Stt	Thể tích NaOH 1M(ml)	Thể Tích EDTA (ml)	Pb(II) còn lại (mg/l)	Pb(II) đã giải hấp (mg/l)	Hiệu suất giải hấp (%)
1	10	0.9	335.02	2232.5	87
2	10	0.3	111.68	223.34	9
3	10	0.1	37.23	74.45	2
<i>Tổng</i>				2530.29	98

Như vậy qua kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình giải hấp Pb(II) bằng NaOH1M đạt kết quả rất tốt. Với 30 ml NaOH1M đã giải hấp được Pb(II) đạt hiệu suất là 98%.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu(II) và Pb(II) của vật liệu hấp phụ đi từ quặng apatit loại II đã thu được một số kết quả sau:

1. Khảo sát được độ bền của quặng apatit loại II

Vật liệu bền trong khoảng pH > 5.

2. Khảo sát các điều kiện hấp phụ Cu (II) tối ưu của quặng apatit loại II

Apatit loại 2 hấp phụ Cu (II) ở pH = 5.5 và trong thời gian 2h là tốt nhất.

Áp dụng điều kiện tối ưu trên cho quá trình khảo sát xác định tải trọng hấp phụ Cu(II) của vật liệu. Kết quả tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Cu (II) là 4.484mg/g.

3. Khảo sát các điều kiện hấp phụ Pb (II) tối ưu của quặng apatit loại II

Apatit loại II hấp phụ Pb(II) ở pH = 5.5 và thời gian là 1h là tối ưu nhất.

Áp dụng điều kiện hấp phụ Pb(II) 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 Pb(II) là 58.823 mg/g.

4. Khảo sát khả năng giải hấp Cu(II) và Pb(II)

Tiến hành giải hấp Cu(II) bằng NaCl 10%. Với 30ml NaCl 10% đã giải hấp được Cu(II) đạt hiệu suất là 94%.

Tiến hành giải hấp Pb(II) bằng NaOH 1M. Với 30 ml NaOH 1M đã giải hấp được Pb(II) đạt hiệu suất là 98%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] PGS.TS. Trần Tử An, *Môi trường và độc chất môi trường*, Trường đại học Dược Hà Nội, 2000.
- [2] TS. Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, Nhà xuất bản thống kê Hà Nội, 2002.
- [3] Phạm Công Hoạt, *Bài báo về công nghệ xử lý nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng*, Báo sức khỏe và đời sống, số 24, 2001.
- [4] GS.TSKH Từ Văn Mặc, Nguyễn Lê Huy, *Hướng dẫn thí nghiệm hóa phân tích*, Trường đại học Bách khoa Hà Nội – Bộ môn hóa phân tích.
- [5] Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, *Giáo trình xử lý nước thải*, Nhà xuất bản KHKT, 2002.
- [6] PGS.TS . 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] Lê Hoàng Việt, *Phương pháp kết tủa*, Trung tâm kỹ thuật môi trường và năng lượng mới.
- [8] hoinongdan.org.vn, *Ô nhiễm làng nghề - bệnh dịch tăng nhanh*.
- [9] tailieu.vn, *Quá trình hấp phụ*.
- [10] xulymoitruong.com, Công ty môi trường Ngọc Lâm, *Xử lý nước thải ở các làng nghề*.
- [11] Vi.wikipedia.org/ *Quặng apatit Lào Cai*