

ERSD 2018

# KỶ YẾU

## HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

Hà Nội, 07 - 12 - 2018

MÔI TRƯỜNG TRONG KHAI THÁC TÀI NGUYÊN  
VÀ PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG



Nhà xuất bản giao thông vận tải



## MỤC LỤC

### TIỂU BAN CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT MỚI TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật đồng vị trong điều tra đánh giá môi trường nước mặt vùng đồng bằng Gio Linh, Quảng Trị <i>Đỗ Cao Cường; Trần Thành Lê; Trần Thùy Chi</i> .....	01
Nghiên cứu khả năng hấp phụ $Cd^{2+}$ bằng hạt hydroxyapatit <i>Lê Thị Duyên, Lê Thị Phương Thảo, Võ Thị Hạnh, Đỗ Thị Hải, Hà Mạnh Hùng, Phạm Tiến Dũng, Cao Thùy Linh, Đinh Thị Mai Thanh</i> .....	07
Nghiên cứu ảnh hưởng của một số vật liệu sinh học tự nhiên đến việc xử lý Fe, Mn trong nước thải mô phỏng công nghệ Wetland <i>Đỗ Thị Hải</i> .....	16
Một số giải pháp thu dọn, vệ sinh lòng hồ trước khi tích nước của công trình thủy điện để bảo vệ môi trường <i>Đỗ Thị Hải, Nguyễn Mai Hoa, Đỗ Văn Bình, Trần Thị Kim Hà, Đỗ Cao Cường</i> .....	22
Nghiên cứu khả năng xử lý $Pb^{2+}$ trong nước của bột nano bari hydroxyapatit <i>Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Vũ Thị Minh Hồng, Phạm Thị Năm và Đinh Thị Mai Thanh</i> .....	28
Một số ý tưởng tái chế rác thải điện tử thông thường <i>Trần Thị Thanh Hà, Trần Đình Huy, Đặng Thu Hiếu</i> .....	36
Application of D2EHPA/TBP-immobilized PolyHIPE membrane for manganese (II) and cobalt (II) ions separation <i>Le Thi Tuyet Mai Jyh-Herng Chen</i> .....	41
Hiệu quả xử lý COD, $NH_4^+$ và TSS có trong nước thải sinh hoạt bằng hệ thống SSF-CW sử dụng thực vật <i>Phragmites australis</i> <i>Nguyễn Hoàng Nam</i> .....	47
Tổng hợp vật liệu xúc tác quang nano $TiO_2$ /tro trấu biến tính nitơ bằng phương pháp thủy nhiệt sol-gel để khử ion nitrate trong nước <i>Nguyễn Hoàng Nam, Đặng Thị Ngọc Thủy, Phạm Thị Thu</i> .....	54
<i>Simulation of propagation area triggered by debris flows using Flow-R: A case study at Ta Phoi watershed, Lao Cai province</i> <i>Quoc Phi Nguyen, Quang Minh Nguyen, Dong Pha Phan, Truong Thanh Phi, Tra Mai Ngo</i> .....	63
Nghiên cứu đánh giá tiềm năng tái sử dụng vật liệu tro, xỉ ở các nhà máy nhiệt điện tại thành phố Cẩm Phả, tỉnh Quảng Ninh <i>Đào Trung Thành, Phan Quang Văn, Nguyễn Thị Hồng</i> .....	69
Chế tạo màng lọc Polyme và tiềm năng ứng dụng công nghệ lọc màng trong xử lý nước ở Việt Nam <i>Trần Hùng Thuận, Hoàng Văn Tuấn, Đỗ Khắc Uẩn, Nguyễn Sáng, Tưởng Thị Nguyệt Ánh, Chu Xuân Quang</i> .....	76
Nghiên cứu các điều kiện tối ưu để xác định nitrit trong nước thải Sông Nhuệ bằng phương pháp trắc quang <i>Đào Đình Thuận, Nguyễn Văn Dũng</i> .....	82



## Nghiên cứu khả năng xử lý $Pb^{2+}$ trong nước của bột nano bari hydroxyapatit

Võ Thị Hạnh<sup>1,2,\*</sup>, Lê Thị Duyên<sup>1,2</sup>, Vũ Thị Minh Hồng<sup>1</sup>, Hà Mạnh Hùng<sup>1</sup>, Phạm Thị Năm<sup>3</sup> và Đinh Thị Mai Thanh<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>2</sup>Trung tâm phân tích thí nghiệm công nghệ cao, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>3</sup>Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>4</sup>Trường Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>5</sup>Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### TÓM TẮT

Bột nano bari hydroxyapatit (n-BaHAp) tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học sử dụng để loại bỏ ion  $Pb^{2+}$  trong nước. Một số yếu tố như pH, thời gian tiếp xúc, khối lượng n-BaHAp và nồng độ ban đầu của  $Pb^{2+}$  ảnh hưởng đến hiệu suất và dung lượng xử lý  $Pb^{2+}$  đã được khảo sát. Kết quả thu được trong điều kiện ở pH 4,8; nhiệt độ phòng; thời gian xử lý 30 phút và khối lượng bột nano BaHAp 0,1g, hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  lần lượt đạt 94,10% và 18,82 mg/g

*Từ khóa:* Nano bari hydroxyapatit; Hấp phụ; Xử lý chì.

### 1. Đặt vấn đề

Hiện nay, các ion kim loại nặng từ chất thải công nghiệp đã và đang gây ra ô nhiễm nghiêm trọng cho môi trường nước. Hàm lượng cao của ion kim loại nặng như  $Pb^{2+}$  ( $> 0,05$  mg/mL),  $Cu^{2+}$  ( $> 1,3$  mg/mL),  $Cd^{2+}$  ( $> 0,003$  mg/mL) ... có trong nước uống đã ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người [1], khi thâm nhập vào cơ thể người, chúng thường không tham gia hoặc ít tham gia vào quá trình sinh hóa mà tích lũy trong cơ thể từ đó có thể gây nên các bệnh như rối loạn thần kinh, thiếu máu, ung thư ... Đã có nhiều phương pháp được áp dụng để tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường như: phương pháp cơ học, phương pháp hóa lý (phương pháp hấp phụ, trao đổi ion ...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hấp phụ là phương pháp được sử dụng phổ biến bởi có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp khác như thiết bị đơn giản, kinh tế, thân thiện với môi trường và mang lại hiệu quả xử lý cao.

Chì là nguyên tố có độc tính cao đối với sức khỏe con người. Chì gây độc cho hệ thần kinh trung ương, hệ thần kinh ngoại biên, tác động lên hệ enzym có nhóm hoạt động chứa hydro. Người bị nhiễm độc chì sẽ bị rối loạn bộ phận tạo huyết cầu tố gây thiếu máu và phá hủy tủy xương. Vì vậy, loại bỏ chì khỏi môi trường là vô cùng cần thiết. Vật liệu dùng loại bỏ  $Pb^{2+}$  thường sử dụng là than hoạt tính, oxit nhôm, zeolit, hydroxyapatit (HAp), các chất hấp phụ sinh học và các phế phẩm nông nghiệp ... [2-6]. Trong số đó, HAp thích hợp nhất để loại bỏ  $Pb^{2+}$  trong nước uống vì HAp không làm ảnh hưởng tới sức khỏe con người và hiệu quả xử lý cao.

HAp ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú. HAp được nghiên cứu tổng hợp ở nhiều dạng khác nhau và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: trong y sinh được sử dụng làm thuốc bổ sung canxi, vật liệu cấy ghép xương ... [7-9], trong xử lý môi trường làm vật liệu hấp phụ [10-18]. Để tăng khả năng hấp phụ cho HAp, một số nhà khoa học đã thay thế ion  $Ca^{2+}$  trong HAp bằng một số ion hóa trị II như:  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , ... (MHAp) [19, 20].

Theo các công bố trên thế giới, BaHAp là chất có khả năng hấp phụ, trao đổi ion với các ion khác một cách dễ dàng [21, 22] và BaHAp được nghiên cứu để loại bỏ những ion độc hại như  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ... ra khỏi môi trường nước [22]. Trong nước, chưa có công trình nào công bố về tổng hợp BaHAp cũng như các ứng dụng của BaHAp trong việc loại bỏ ion kim loại nặng.

\* Tác giả liên hệ  
Email: vothi.hanh2512@gmail.com

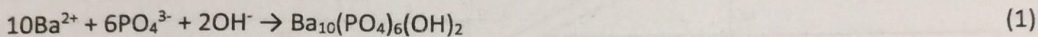


Nối tiếp các nghiên cứu của nhóm tác giả về tổng hợp bột n-BaHAp bằng phương pháp kết tủa hóa học [23] và sử dụng bột n-BaHAp tổng hợp được để loại bỏ ion  $\text{Cd}^{2+}$  trong môi trường nước đạt hiệu suất 91,77 % [24], trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu khả năng xử lý  $\text{Pb}^{2+}$  của bột n-BaHAp.

## 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Tổng hợp bột n-BaHAp

Bột nano BaHAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học [23], đi từ dung dịch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  và  $\text{H}_3\text{PO}_4$  trong nước theo phương trình sau:



Dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,3 M được thêm dần vào dung dịch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,02 M với tốc độ 4 ml/phút sao cho tỉ lệ mol Ba/P = 10/3. Trong suốt quá trình phản ứng, pH dung dịch trong khoảng 10 ÷ 14, nhiệt độ 80 °C và tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Khi thêm hết  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , hỗn hợp tiếp tục được khuấy trong 2 giờ, được giải hóa trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, rồi được lọc và rửa bằng li tâm với tốc độ 5000 vòng/phút cho đến khi về pH trung tính. Sau đó, mẫu được sấy ở 80 °C trong 24 giờ và nghiền trong cối mã não thu được bột n-BaHAp màu trắng mịn.

### 2.2. Hấp phụ $\text{Pb}^{2+}$ bằng n-BaHAp

Quá trình hấp phụ được thực hiện bằng cách cho bột n-BaHAp vào bình chứa 50 mL dung dịch  $\text{Pb}^{2+}$  trong các điều kiện thay đổi: thời gian hấp phụ từ 3 đến 60 phút; pH 2,5 ÷ 5,5; khối lượng chất hấp phụ n-BaHAp trong khoảng 0,02 ÷ 0,2 g; nồng độ ban đầu của  $\text{Pb}^{2+}$  từ 10 đến 60 mg/L. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ Spin Master Model No.4803-02-USA với tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách riêng chất rắn và dung dịch. Phần dung dịch được sử dụng để định lượng ion  $\text{Pb}^{2+}$  còn lại bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS). Phần chất rắn được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô ở 80 °C và được dùng để xác định thành phần bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên máy JSM 6490-JED 1300 Jeol (Japan).

Dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  được xác định theo hai phương trình [24]:

$$Q = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2)$$

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Trong đó, Q và H lần lượt là dung lượng (mg/g) và hiệu suất hấp phụ (%),  $C_0$  là nồng độ ban đầu của  $\text{Pb}^{2+}$  (mg/l), C là nồng độ  $\text{Pb}^{2+}$  còn lại sau khi xử lý (mg/l), V là thể tích dung dịch (l), m là khối lượng chất hấp phụ bột n-BaHAp (g).

Sự hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  lên bề mặt BaHAp được xác định dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (phương trình 4) và Freundlich (phương trình 5) [25]:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (4)$$

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

Trong đó:  $C_e$  là nồng độ  $\text{Pb}^{2+}$  ở trạng thái cân bằng; Q là dung lượng hấp phụ;  $Q_m$  là dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir  $Q_e = f(C_e)$ ;  $K_L$  là hằng số cân bằng hấp phụ;  $K_F$  và n là các hằng số thực nghiệm Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  được xác định theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (phương trình 6) và mô hình giả bậc 2 (phương trình 7) [26]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} \quad (7)$$

Trong đó:  $Q_e$  và Q là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng và ở thời điểm t (mg/g),  $k_1$  và  $k_2$  lần lượt là hằng số tốc độ của phản ứng giả bậc 1 (phút<sup>-1</sup>) và giả bậc 2 (g/mg.phút).

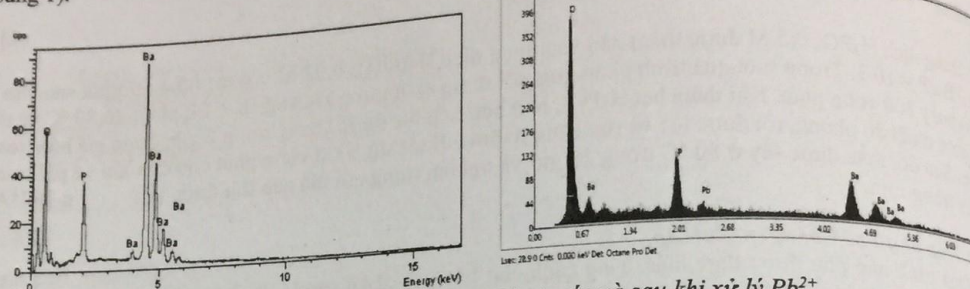


### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ của nano BaHAp

##### \* Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Để khẳng định ion  $Pb^{2+}$  được hấp phụ bởi bột n-BaHAp, thành phần bột n-BaHAp trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng cách chụp phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả cho thấy sau khi hấp phụ ngoài các pic đặc trưng cho n-BaHAp [23], có xuất hiện pic của chì với % về khối lượng chiếm 1,97 % (hình 1, bảng 1).

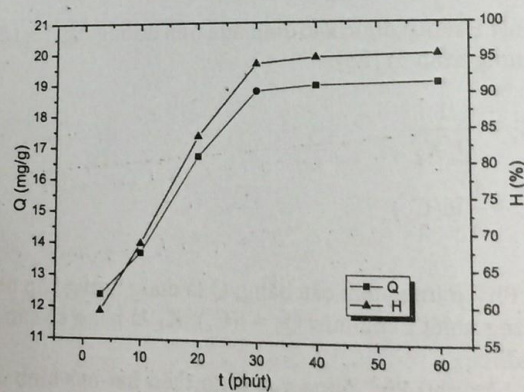


Hình 1. Phổ EDX của bột n-BaHAp trước và sau khi xử lý  $Pb^{2+}$

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố có trong bột n-BaHAp trước và sau khi xử lý  $Pb^{2+}$

% Khối lượng Nguyên tố	P	Ba	O	C	Ca	Si	Na	Pb
Trước hấp phụ	5,24	38,79	40,02	9,99	1,65	0,22	4,08	-
Sau hấp phụ	5,40	34,92	41,63	10,36	1,73	0,18	3,79	1,99

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  của 0,1 g bột n-BaHAp theo thời gian được thể hiện trên hình 2. Kết quả cho thấy khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 1 phút đến 60 phút, dung lượng hấp phụ tăng dần ở 30 phút đầu, sau đó tăng chậm và gần như ổn định. Hiệu suất hấp phụ tăng dần theo thời gian, tuy nhiên ở những thời gian  $\geq 30$  phút hiệu suất đạt giá trị ổn định khoảng 94,1 %. Do vậy, thời gian 30 phút được lựa chọn để xử lý  $Pb^{2+}$ .

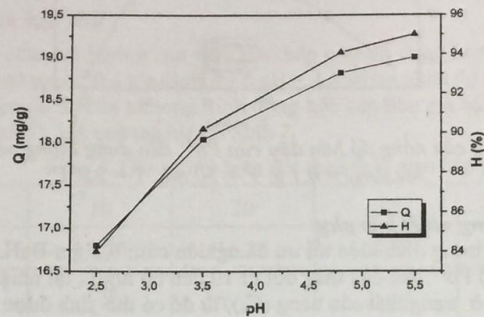


Hình 2. Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo thời gian  
 $m_{n-BaHAp} = 0,1 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

##### \* Ảnh hưởng của pH

Việc loại bỏ ion  $Pb^{2+}$  phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Để tránh hiện tượng tạo kết tủa  $Pb(OH)_2$  trong môi trường axit yếu ( $5,7 < \text{pH} < 7$ ) và môi trường kiềm, ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện  $\text{pH} \leq 5,7$ . Kết quả biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của hạt HAp theo pH được giới thiệu trên hình 3. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH

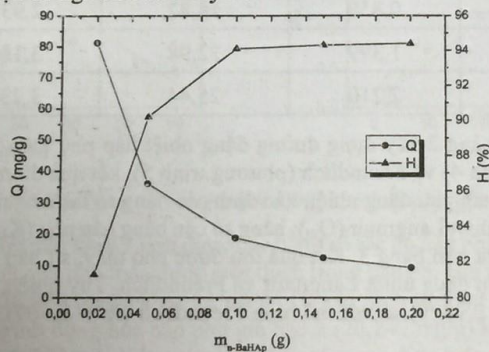
khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, n-BaHAp bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương dẫn đến làm giảm số lượng tâm hấp phụ của n-BaHAp và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion  $H^+$  và ion  $Pb^{2+}$ , do đó làm giảm khả năng hấp phụ. Mặt khác, ở vùng pH thấp, một phần bột n-BaHAp bị hòa tan nên làm giảm dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Vì vậy, có thể chọn pH trong khoảng pH = 4,5 ÷ 5,5. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình xử lý, pH tự nhiên (4,8) được chọn đối với hấp phụ  $Pb^{2+}$  cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo pH của dung dịch ban đầu  
 $m_{n-BaHAp} = 0,1 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$

#### \* Ảnh hưởng của khối lượng n-BaHAp

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng bột n-BaHAp đến dung lượng và hiệu suất xử lý  $Pb^{2+}$  40 mg/L được thể hiện trên hình 4. Khi khối lượng tăng từ 0,02 đến 0,1 g, dung lượng hấp phụ giảm từ 81,3 xuống 18,82 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng từ 81,3 đến 94,1 %. Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 0,1 đến 0,2 g, dung lượng giảm dần xuống 9,44 mg/g và hiệu suất hấp phụ thay đổi không đáng kể, đạt 94,4 %. Vì vậy, để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao (18,82 mg/g; 94,1 %), khối lượng n-BaHAp 0,1 g được lựa chọn để nghiên cứu xử lý  $Pb^{2+}$ .

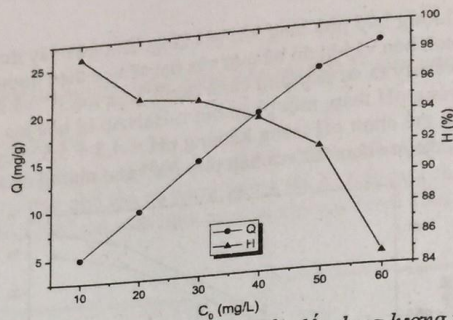


Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng n-BaHAp đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $Pb^{2+}$   
 $V = 50 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$

#### \* Ảnh hưởng của nồng độ $Pb^{2+}$ ban đầu

Nồng độ ion  $Pb^{2+}$  ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ được tiến hành với nồng độ  $Pb^{2+}$  ban đầu thay đổi từ 10 đến 60 mg/L cho thấy trong khoảng nồng độ nghiên cứu, khi nồng độ  $Pb^{2+}$  tăng, dung lượng hấp phụ tăng, hiệu suất hấp phụ giảm (hình 5). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao (18,82 mg/g; 94,1 %), nồng độ  $Pb^{2+}$  tối ưu được chọn là 40 mg/L.





Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của  $Pb^{2+}$  đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ  
 $m_{n-BaHAp} = 0,1 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

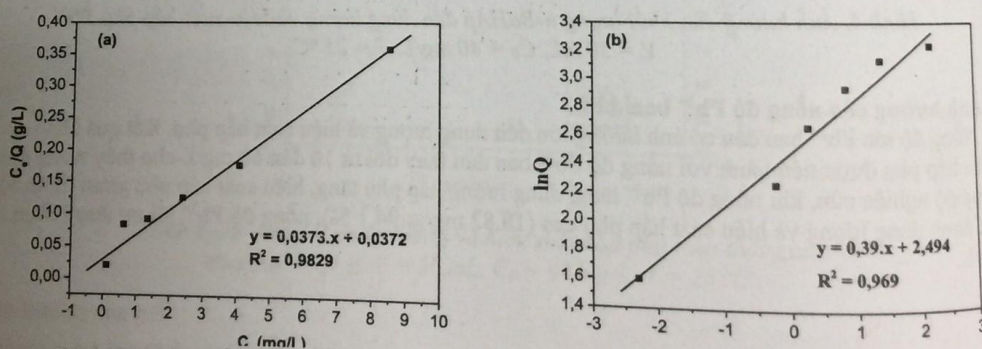
### 3.2. Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ

Tiến hành hấp phụ  $Pb^{2+}$  trong điều kiện tối ưu đã nghiên cứu: 0,1 g n-BaHAp với thời gian hấp phụ 30 phút ở pH = 4,8 và nồng độ  $Pb^{2+}$  ban đầu thay đổi từ 10 đến 60 mg/L, tại nhiệt độ phòng ( $25^\circ\text{C}$ ). Sau đó, xác định nồng độ  $Pb^{2+}$  còn lại ở trạng thái cân bằng ( $C_e$ ), từ đó có thể tính được các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$  và tỉ số  $C_e/Q$ , kết quả được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2. Các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$ ,  $C_e/Q$  biến đổi theo nồng độ  $Pb^{2+}$  ở trạng thái cân bằng

Nồng độ $Pb^{2+}$ ở trạng thái cân bằng $C_e$ (mg/L)	$\ln C_e$	$Q$ (mg/g)	$\ln Q$	$C_e/Q$
0,10	-2,303	4,95	1,599	0,020
0,80	-0,223	9,60	2,262	0,083
1,32	0,278	14,34	2,663	0,092
2,36	0,859	18,82	2,935	0,125
4,05	1,399	22,98	3,134	0,176
9,12	2,210	25,44	3,236	0,358

Dựa vào kết quả bảng 2 xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (theo phương trình 4) và Freundlich (phương trình 5), kết quả được thể hiện trên hình 6a và 6b. Dựa vào đồ thị của đường hấp phụ đẳng nhiệt, xác định các hằng số thực nghiệm: dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $Q_m$ ); hằng số cân bằng hấp phụ ( $K_L$ ) và các hằng số thực nghiệm Freundlich ( $K_F$ ,  $n$ ) được đưa ra trên bảng 3. Kết quả thu được cho thấy, sự hấp phụ  $Pb^{2+}$  trên n-BaHAp tuân theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Tuy nhiên, theo mô hình Langmuir cho kết quả phù hợp hơn ( $R^2 = 0,9829$ ) so với mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,969$ ). Điều này cho thấy quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$  là đơn lớp.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $Pb^{2+}$  tại  $25^\circ\text{C}$  theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Bảng 3. Các hằng số thực nghiệm  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $n$  trong phương trình Langmuir và Freundlich



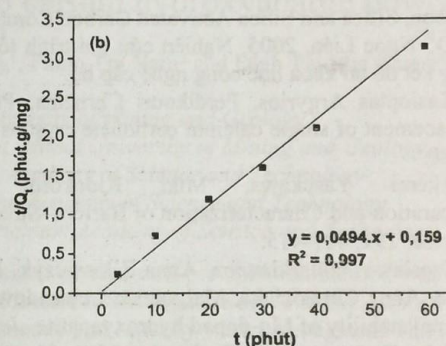
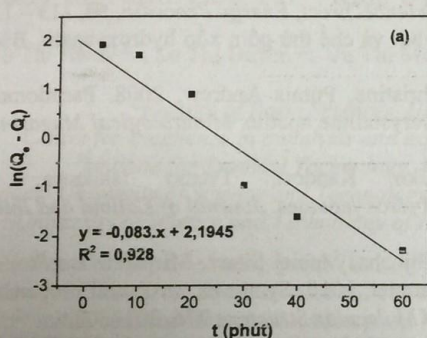
Langmuir			Freundlich		
$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
26,810	1,003	0,983	2,564	12,110	0,969

### 3.3. Động học của quá trình hấp phụ

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ  $Pb^{2+}$  trong điều kiện: nồng độ  $Pb^{2+}$  ban đầu 40 mg/L; 0,1 g n-BaHAp ở pH = 4,8 và tại nhiệt độ phòng (25 °C) thể hiện trên bảng 3. Từ đó xây dựng được đồ thị của phương trình động học hấp phụ giả bậc một (theo phương trình 6) và bậc hai (theo phương trình 7), kết quả thể hiện ở hình 7.

Bảng 4. Giá trị  $t/Q$  biến đổi theo thời gian hấp phụ  $t$

$t$ (phút)	3	10	20	30	40	60
$Q_t$ (mg/g)	12,40	13,70	16,75	18,82	19,00	19,10
$\ln(Q_e - Q_t)$	1,92	1,71	0,90	-0,97	-1,61	-2,30
$t/Q$ (phút.g/mg)	0,24	0,73	1,19	1,59	2,11	3,14



Hình 7. Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Dựa vào các đồ thị thu được trên hình 7 tính được các hằng số tốc độ hấp phụ ( $k$ ) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng ( $Q_e$ ). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 5. Giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (8,976 mg/g) khác xa giá trị  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm (19,2 mg/g). Trong khi đó  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (20,240 mg/g) không khác nhiều so với  $Q_e$ , đồng thời hệ số hồi quy  $R^2 = 0,997 \approx 1$ . Kết quả này chứng tỏ trong điều kiện nghiên cứu (khối lượng bột n-BaHAp 0,1 g, nồng độ ban đầu của  $Pb^{2+}$  40 mg/L) quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$  bằng bột n-BaHAp không tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 mà tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được bằng 0,015 g/mg.phút.

Bảng 5. Các giá trị  $k$  và  $Q_e$  tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Phương trình động học giả bậc một			Phương trình động học giả bậc hai			$Q_e$ thực nghiệm (mg/g)
$Q_e$	$k_1$	$R^2$	$Q_e$	$k_2$	$R^2$	
8,976	0,083	0,982	20,240	0,015	0,997	19,2

### 4. Kết luận

Bột n-BaHAp tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$  trong dung dịch nước. Kết quả thu được cho thấy quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, thời gian tiếp xúc, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của  $Pb^{2+}$ . Trong điều kiện pH<sub>0</sub> 4,8 và nhiệt độ thường, với 0,1 g bột hấp phụ n-BaHAp và nồng độ ban đầu của  $Pb^{2+}$  40 mg/L, sự hấp phụ



$Pb^{2+}$  diễn ra nhanh, có thể đạt cân bằng chỉ sau khoảng 30 phút tiếp xúc; quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại bằng 26,81 mg/g và tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng dụng n-BaHAp loại bỏ ion kim loại nặng trong nguồn nước ô nhiễm.

#### Tài liệu tham khảo

- Zbigniew Hubicki, Dorota Kołodnyńska-Selective, 2012. Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. ISBN 978-953-51-0836-8, Published: November 7, 2012 under CC BY 3.0 licence.
- Yu-Yang Long, Yi-Jian Feng, Si-Shi Cai, Li-Fang Hu, Dong-Sheng, 2014. Reduction of heavy metals in residues from the dismantling of waste electrical and electronic equipment before incineration. *Journal of Hazardous Materials*, **272**, 59–65.
- Masahiro Oguchi, Hirofumi Sakanakura, Atsushi Terazono, Hidetaka Takigami, 2012. Fate of metals contained in waste electrical and electronic equipment in a municipal waste treatment process. *Waste Management*, **32**, 96–103.
- Swagat S. Rath, Pradeep Nayak, P.S. Mukherjee, G. Roy Chaudhury, B.K. Mishra, 2012. Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching. *Waste Management*, **32**, 575–583.
- Sadia Ilyas, Jae-chun Lee, Byung-su Kim, 2014. Bioremoval of heavy metals from recycling industry electronic waste by a consortium of moderate thermophiles: process development and optimization. *Journal of Cleaner Production*, **70**, 194–202.
- Mona Karnib, Ahmad Kabbani, Hanafy Holail, Zakia Olama, 2014. Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *ScienceDirect, Energy Procedia*, **50**, 113 – 120.
- Đỗ Ngọc Liên, 2005. Nghiên cứu qui trình tổng hợp bột và chế thử gốm xốp hydroxyapatit. Báo cáo tổng kết đề tài khoa học công nghệ cấp bộ.
- Kasiopas Argyrios, Perdikouri Christina, Putnis Christine, Putnis Andrew, 2008. Pseudomorphic replacement of single calcium carbonate crystals by polycrystalline apatite. *Mineralogical Magazine*, **72**, 77–80.
- Akemi Yasukawa, Miki Kidokoro, Kazuhiko Kandori, Tatsuo Ishikawa, 1997. Preparation and Characterization of Barium–Strontium Hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **191**, 407–415.
- Czesława Paluszkievicz, Anna S'łószarczyk, Dawid Pijocha, Maciej Sitarz, Mirosław Buc'ko, Aneta Zima, Anna Chróś'cicka, Małgorzata Lewandowska, Szumieł, 2010. Synthesis, structural properties and thermal stability of Mn-doped hydroxyapatite. *Journal of Molecular Structure* **976**, 301–309.
- Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, 2012. Adsorptive removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by hydroxyapatite /chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43**, 125–131.
- Alessia Corami, Silvano Mignardi, Vincenzo Ferrini, 2008. Cadmium removal from single- and multi-metal ( $Cd + Pb + Zn + Cu$ ) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 402–408.
- M. Shanika Fernando, Rohini M. de Silvaa, K.M. Nalin de Silvaa, 2015. Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions. *Applied Surface Science* **351**, 95–103.
- I.D. Smičiklas, S.K. Milonjić, P. Pfendt, S. Raičević, 2000. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Separation and Purification Technology*, **18**, 185–194.
- HuanYan Xu, Lei Yang, Peng Wang, Yu Liu, MingSheng Peng, 2008. Hydroxyapatite. *Journal of Environmental Management*, **86**, 319–328.
- Lijing Dong, Zhiliang Zhu, Yanling Qiu, Jianfu Zhao, 2010. Removal of lead from aqueous solution by Hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, **165**, 827–834.
- Alessia Corami, Silvano Mignardi, Vincenzo Ferrini, 2008. Hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 402–408.
- Ronghai Zhu, Ranbo Yu, Jianxi Yao, Dan Mao, Chaojian Xing, Dan Wang, 2008. Removal of  $Cd^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Catalysis Today*, **139**, 94–99.
- Akemi Yasukawa, Miki Kidokoro, Kazuhiko Kandori, Tatsuo Ishikawa, 2010. Preparation and Characterization of Barium–Strontium Hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **191**, 407–415.



Burcin Basar, Aysen Tezcaner, Dilek Keskin, Zafer Evis, 2010. Improvements in microstructural, mechanical, and biocompatibility properties of nano-sized hydroxyapatites doped with yttrium and fluoride. *Ceramics International*, **36**, 1633-1643.

Zhiliang Xiu, Mengkai Lu, Suwen Liu, Guangjun Zhou, Benyu Su, Haiping Zhang, 2005. Barium hydroxyapatite nanoparticles synthesized by citric acid sol-gel combustion method. *Materials Research Bulletin*, **40**, 1617-1622.

Shigeru Sugiyama, Hironori Matsumoto, Hiromu Hayashi, John B. Moffat, 2000. Sorption and ion-exchange properties of barium hydroxyapatite with divalent cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **169**, 17-26.

Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Hà Mạnh Hùng, Nguyễn Thị Thơm, Phạm Thị Năm và Đinh Thị Mai Thanh, 2016. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lí của bột nano bari hydroxyapatit. *Tạp chí Khoa học, Trường đại học Sư phạm Hà Nội*, 61 (4), 58-65.

Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Nguyễn Thị Thơm, Cao Thị Hồng, Ngô Thị Hồng Nga, Phạm Thị Năm và Đinh Thị Mai Thanh, 2015. Nghiên cứu khả năng xử lý ion Cadimi của nano Barihydroxyapatit. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 53 (6A) 110-123.

S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, S. Boudboub, S. Zaidi, 2011. Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1007-1017.

Y.S. Ho, G. McKay, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, **34**, 451-465.

## ABSTRACT

### Study on removing $Pb^{2+}$ ions by nano barium hydroxyapatite powder

Vo Thi Hanh<sup>1,2,\*</sup>, Le Thi Duyen<sup>1,2</sup>, Vu Thi Minh Hong<sup>1</sup>, Pham Thi Nam<sup>3</sup> and Đinh Thị Mai Thanh<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup>Centre for excellence in annalysis and experiment, Hanoi University of Mining and Geology

<sup>3</sup>Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>4</sup>Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>5</sup>University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology

Barium hydroxyapatite nanopowder (BaHAp) synthesized by chemical precipitation method was used to remove  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solution. The effects of factors including mass of n-BaHAp, contact time and  $Pb^{2+}$  initial concentration on the adsorption  $Pb^{2+}$  efficiency and capacity were investigated. The result showed that the removal efficiency and adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  reached 94.10 % and 18.82 mg/g at the optimal condition:  $pH_0$  4.8; 0.1g n-BaHAp,  $Pb^{2+}$  intinal concentration of 40 mg/L and contact time 30 minutes at room temperature (25 °C).

**Keywords:** Barium hydroxyapatite, Adsorption,  $Pb^{2+}$  ions.