

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} dạng cột bằng hạt hydroxyapatit Research on column adsorption of Pb^{2+} by hydroxyapatite granules

Lê Thị Duyên^{1,2,*}, Lê Thị Phương Thảo¹, Đỗ Thị Hải¹, Võ Thị Hạnh¹, Phạm Tiến Dũng¹, Phạm Thị Năm³, Nguyễn Thị Thơm³, Cao Thị Hồng³, Lê Thị Sáu⁴, Đinh Thị Mai Thanh^{5,6}

¹ Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

² Trung tâm Phân tích và Thí nghiệm công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

³ Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

⁴ Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Nguyễn Văn Cừ, Quy Nhơn, Bình Định

⁵ Trường Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

⁶ Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: lethiduyen@humg.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 29/6/2018

Accepted: 20/7/2018

Keywords:

hydroxyapatite granule, adsorption, removal of Pb^{2+} ion.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) granules were fabricated successfully from HAp powder and polyvinyl alcohol (PVA) additive by sintering method. The characterization of material was analyzed by color, durability in the water, XRD, EDX, SEM and BET. The obtained HAp granules were white, single phase of HAp, with specific surface area of $73 \text{ m}^2/\text{g}$, size of granule about $(2 \times 10) \text{ mm}$. HAp granules were used for the removal of Pb^{2+} ion from aqueous solution. The effect of factors on the Pb^{2+} adsorption efficiency and capacity was investigated. The adsorption efficiency and capacity were 95.32 % and 4.97 mg/g respectively (for batch adsorption) at suitable condition: HAp granule mass of 6 g/L, initial concentration of 30 mg/L Pb^{2+} , contact time 40 minutes and pH_0 5.5 at 30 °C. The removal efficiency was about 99.7 % (for column adsorption) at suitable condition: contact time of 3,1793 min, flow rate of 20 mL/min, adsorption zone height of 4Φ , initial concentration of 30 mg/L Pb^{2+} , pH_0 5.5 at 30 °C.

Giới thiệu chung

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường nước gây ra bởi các kim loại nặng, mà chủ yếu là do các chất thải công nghiệp đang là một vấn đề thời sự. Đã có nhiều nghiên cứu đưa ra các phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước như: phương pháp kết tủa hóa học,

phương pháp kết tủa điện hóa, phương pháp tách bằng màng, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học v.v.. [1]. Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ cho hiệu quả xử lý cao được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Trong những năm gần đây, nhiều vật liệu đã được sử dụng để hấp phụ kim loại nặng trong

nước. Tuy nhiên, việc tìm kiếm những vật liệu có khả năng hấp phụ hiệu quả, hạn chế chi phí và sau khi xử lý không gây độc hại cho con người là rất cần thiết.

Chì là một nguyên tố có độc tính cao, rất nguy hiểm đối với con người, nhất là trẻ em đang phát triển. Khi nhiễm độc Pb, nó phá hủy tuỷ xương, ngăn cản quá trình hình thành huyết cầu tố gây thiếu máu. Hơn thế, Pb có thể thay thế Ca trong xương, tương tác với photphat trong xương rồi truyền vào mô mềm của cơ thể và thể hiện độc tính. Khi nồng độ Pb trong máu 0.3 ppm làm ngăn cản quá trình oxi hóa glucoza tạo năng lượng, làm cơ thể mệt mỏi. Nếu nồng độ Pb nằm trong khoảng 0.5 ÷ 0.8 ppm sẽ phá huỷ não, thận. Vì vậy phòng tránh nhiễm độc Pb là rất cần thiết. Để loại bỏ Pb^{2+} , có thể dùng các chất hấp phụ phổ biến như: cac bon hoạt tính, đất sét, zeolit, chitosan, apatit, các chất hấp phụ sinh học và các phế phẩm nông nghiệp [1, 2] Trong số đó, hydroxyapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ viết tắt là HAp) là chất hấp phụ được ứng dụng rộng rãi và là vật liệu đa năng.

HAp tổng hợp có cấu trúc và đặc tính sinh học tương tự như HAp tự nhiên (là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú) [3]. Vì vậy, HAp tổng hợp được định hướng ứng dụng trong lĩnh vực cấy ghép xương [4-6]. HAp là hợp chất không gây độc, không gây dị ứng cho cơ thể người và có tính sát khuẩn cao và khi pha tạp một số nguyên tố: Cu, Ag, Zn vào HAp sẽ làm tăng khả năng kháng khuẩn [3, 7, 8]. Ngoài ứng dụng trong sinh-y học, dược học, HAp được định hướng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường. HAp có thể loại bỏ một số chất và ion gây ô nhiễm trong môi trường nước như ion kim loại nặng: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ... [10-14] và một số chất độc hại khác: NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , phenol, nitrobenzen, công gô đồ [15-19]. Tùy thuộc vào mục đích ứng dụng, HAp được tổng hợp ở các dạng khác nhau: dạng bột, màng, compozit và dạng gốm bằng các phương pháp vật lý, hóa học và điện hóa.

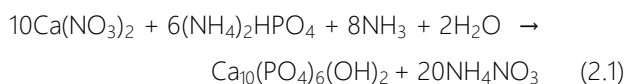
Polyvinyl ancol (PVA) là một loại polyme có khả năng tan trong nước, là chất kết dính tuyệt vời. Khi kết hợp với bột HAp, PVA có tác dụng kết dính tạo thành vật liệu có độ bền cao, ít tan trong nước sau khi nung và tạo lỗ xốp cho vật liệu. Trên thế giới đã có một số công trình công bố chế tạo gốm xốp HAp từ bột HAp và một số chất tạo lỗ xốp như: muối cacbonat, H_2O_2 , parafin, naphtalen, polyvinyl butyral, PVA ... ứng dụng trong y-sinh [20-23]. Tuy nhiên, chưa có công trình nào công bố chế tạo hạt HAp với phụ gia PVA và định hướng ứng dụng để xử lý Pb^{2+} trong nước dưới dạng cột hấp phụ.

Trong bài báo này, chúng tôi công bố chế tạo hạt HAp bằng phương pháp thiêu kết và ứng dụng để xử lý Pb^{2+} dạng cột.

2. Thực nghiệm và phương pháp

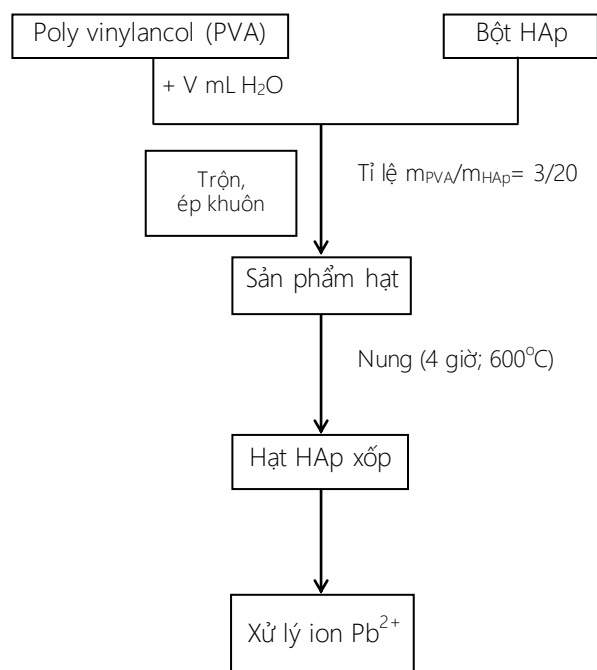
2.1. Tổng hợp bột HAp

Bột HAp được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học đi từ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ và $(NH_4)_2HPO_4$ trong nước theo phương trình (2.1). Dung dịch $(NH_4)_2HPO_4$ 0,3M được bổ sung vào dung dịch $Ca(NO_3)_2$ 0,5M với tốc độ 1 ml/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định ở 10-12 bằng dung dịch NH_3 đặc, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi thêm hết $(NH_4)_2HPO_4$, tiếp tục khuấy trong 2h, lưu mẫu (già hóa) trong 15h, mẫu được rửa li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút cho đến khi pH trung tính. Sau đó mẫu được sấy ở 80 °C trong 24 h và nghiền trong cối mã não thu được bột HAp màu trắng [24].



2.2. Chế tạo hạt HAp

Hạt HAp được chế tạo từ bột HAp tổng hợp với phụ gia PVA bằng phương pháp thiêu kết có kích thước trung bình (2×10) mm (sơ đồ quy trình hình 1). Hạt HAp được nghiền cứu các đặc trưng hóa lý bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử quét (SEM), xác định diện tích bề mặt riêng theo Brunauer, Emmett và Teller (BET).



Hình 1: Sơ đồ quy trình chế tạo hạt HAp

2.3. Xác định pH_{pzc} của hạt HAp

Giá trị pH tại đó bề mặt hạt HAp trung hòa điện tích (pH_{pzc}) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này 0,3 g hạt HAp được cho vào 50 ml dung dịch KNO₃ 0,01 M có pH ban đầu (pH₀) khác nhau từ 2,5 – 9,5, được điều chỉnh bằng dung dịch HNO₃ 0,1 M hoặc KOH 0,1 M. Hỗn hợp sau đó được lắc bằng máy lắc tốc độ 100 vòng/phút trong 60 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH₅) của nước lọc, từ đó tính ΔpH (phương trình 2.2) và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của ΔpH theo pH₀. Giá trị pH_{pzc} là pH₀ tại đó ΔpH = 0 [17].

$$\Delta pH = pH_0 - pH_5 \quad (2.2)$$

2.4. Hấp phụ Pb²⁺

2.4.1. Hấp phụ Pb²⁺ dạng mẻ

Để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: thời gian tiếp xúc, pH, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ dung dịch Pb²⁺ ban đầu, tiến hành thí nghiệm bằng cách cho một lượng hạt HAp vào bình chứa 50 ml dung dịch Pb²⁺ có nồng độ ban đầu thay đổi từ 5 – 100 mg/L, thời gian hấp phụ biến đổi từ 5 – 60 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,5 – 7,5, khối lượng hạt HAp thay đổi 2 – 26 g/L. Hỗn hợp sau đó được lắc bằng máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Pb²⁺ còn lại bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2.3) và (2.4) [10].

$$Q = (C_0 - C) \cdot V / m \quad (2.3)$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0 \quad (2.4)$$

Trong đó:

+ Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ.

+ C₀ (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Pb²⁺ ban đầu và còn lại sau hấp phụ.

+ V là thể tích dung dịch hấp phụ (L)

+ m là khối lượng hạt HAp (g).

Khả năng hấp phụ Pb²⁺ của hạt HAp được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [10].

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (2.5)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.6)$$

với C_e (mg/L) là nồng độ ion Pb²⁺ ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L là hằng số Langmuir, K_F và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (2.7) và mô hình giả bậc 2 (2.8) [10].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2.7)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (2.8)$$

Trong đó Q_e là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), Q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), k₁ và k₂ lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (min⁻¹) và bậc 2 (g/mg/min).

2.4.2. Hấp phụ Pb²⁺ dạng cột

Thí nghiệm hấp phụ dạng cột được tiến hành với vật liệu hạt HAp trong điều kiện dòng chảy liên tục theo sơ đồ thí nghiệm hấp phụ dạng cột được mô tả trong hình 2 ở điều kiện: nhiệt độ phòng (30 °C), pH tự nhiên (5,5), thời gian lưu thay đổi trong khoảng 1,9095 – 3,1793 phút tương ứng với tốc độ dòng chảy được nghiên cứu ở: 33,3; 25 và 20 mL/phút, chiều cao hạt vật liệu biến đổi từ 3Φ đến 5Φ (với Φ là đường kính cột hấp phụ Φ = 25 mm). Tổng thể tích dung dịch hấp phụ (2 L) được tính từ dung lượng hấp phụ Q tối ưu (4,97 mg/g) và nồng độ ion Pb²⁺ là 30 mg/l đã được khảo sát thông qua hấp phụ mẻ và cho chảy qua cột liên tục. Mỗi 500 ml dung dịch sau khi chạy qua cột được lấy để xác định nồng độ ion Pb²⁺ còn lại trong dung dịch và được kí hiệu lần lượt: 500 mL lần 1; 500 mL lần 2; 500 mL lần 3 và 500 mL lần 4., tương ứng với thời gian hấp phụ là 60, 80 và 100 phút/2 L dung dịch.



Hình 2: Sơ đồ cột hấp phụ

Thời gian lưu dung dịch trên cột được tính theo công

$$\text{thức: } \tau_{\text{lưu}} = \frac{V}{v} \quad (2.9)$$

Trong đó:

$\tau_{\text{lưu}}$: Thời gian lưu; V: Thể tích vật liệu hấp phụ trên cột (mL); v: Tốc độ dòng chảy (mL/phút)

Kết quả và thảo luận

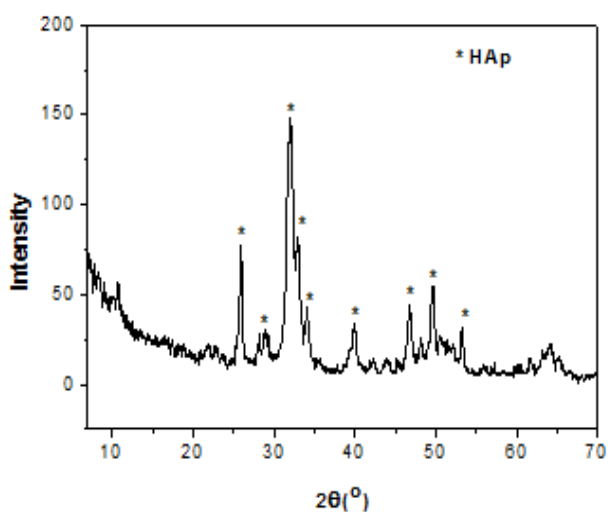
3.1. Chế tạo và đặc trưng hóa lý của hạt HAp

Hạt HAp được chế tạo theo quy trình (hình 1) ở điều kiện: tỷ lệ khối lượng PVA/HAp = 3/20, nhiệt độ nung 600°C; thời gian nung 4 giờ và được nghiền cứu các đặc trưng hóa lý như: độ bền trong nước, cấu trúc pha (XRD), thành phần nguyên tố (EDX), hình thái học (SEM), diện tích bề mặt riêng (BET).

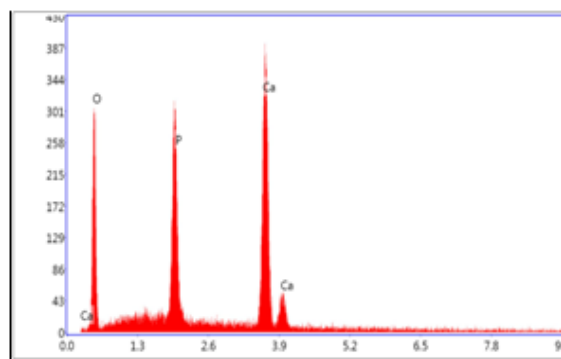
Kết quả khảo sát về màu sắc hạt HAp sau khi nung, độ bền trong nước và diện tích bề mặt riêng của hạt HAp thể hiện trên Bảng 1. Kết quả cho thấy hạt HAp có độ tan rõ trong nước nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, do đó có khả năng hấp phụ tốt.

Bảng 1: Màu sắc, độ bền trong nước, diện tích bề mặt riêng của hạt HAp

Màu sắc	%m HAp tan rã trong nước (%)		S_r (BET) (m^2/g)
	4 giờ	8 giờ	
Trắng	10	20	70,64



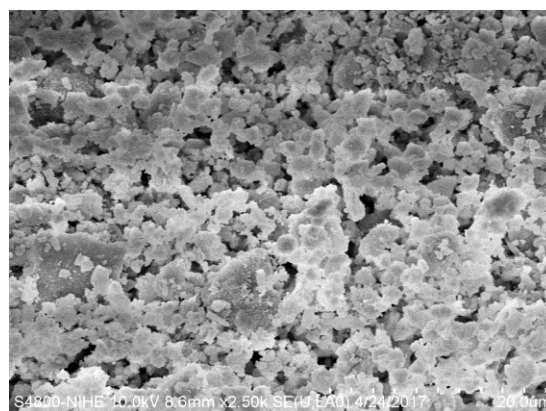
Hình 3: Giản đồ XRD của mẫu hạt HAp



Hình 4: Phổ EDX của mẫu hạt HAp

Bảng 2: Thành phần các nguyên tố có mặt trong hạt HAp

Thành phần (%)	Nguyên tố		
	P	Ca	O
% Khối lượng	18,98	40,31	40,71
% Nguyên tố	14,71	24,21	61,08

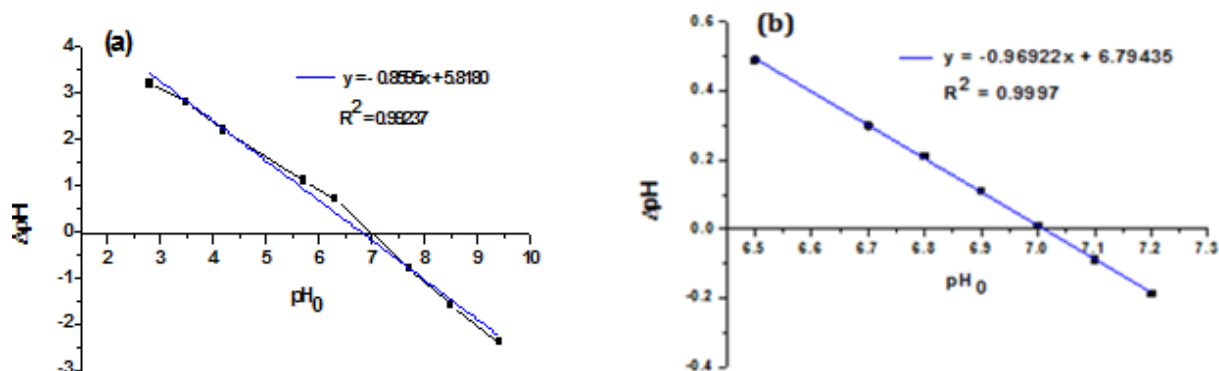


Hình 5: Ảnh SEM mẫu hạt HAp

Kết quả XRD cho thấy, hạt HAp có cấu trúc đơn pha của HAp (hình 3). Thành phần nguyên tố theo EDX ($\text{Ca/P} = 1,646$; $\text{Ca/P/O} = 10/6,07/25,25$) (hình 4) khá phù hợp với kết quả tính theo công thức phân tử của HAp ($\text{Ca/P} = 1,666$; $\text{Ca/P/O} = 10/6/26$). Bề mặt (theo SEM) khá đồng đều (hình 5). Kết quả đo BET chỉ ra diện tích bề mặt riêng của hạt HAp cao, có khả năng đáp ứng yêu cầu xử lý kim loại nặng trong môi trường nước nói chung và xử lý chì nói riêng.

3.2. Xác định pH_{pzc} của hạt HAp

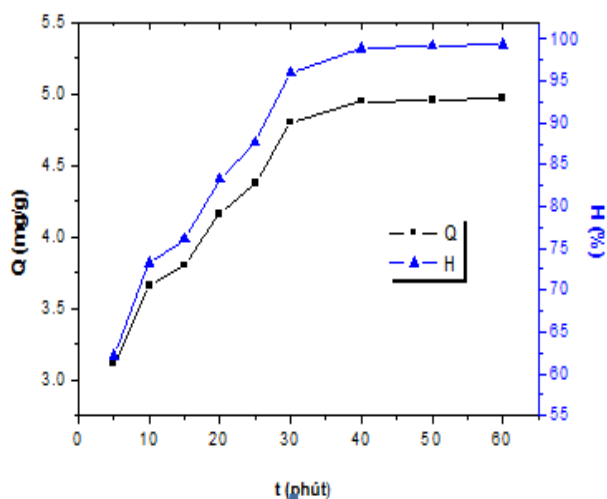
Sự biến đổi của ΔpH theo pH_0 thu được khi đo đối với hạt HAp được giới thiệu trên hình 6a (xác định sơ bộ) và hình 6b (xác định chính xác), từ đây nhận thấy $\Delta\text{pH} = 0$ tại pH_0 bằng 7,01. Điều này có nghĩa là pH_{pzc} (giá trị pH tại đó bề mặt trung hòa điện tích) của hạt HAp bằng 7,01.

Hình 6: Sự biến đổi ΔpH theo pH_0

3.3. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} dạng mề bằng vật liệu hạt HAP

3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Sự biến đổi hiệu suất và dung lượng hấp phụ của hạt HAP theo thời gian được giới thiệu trên hình 6. Trong khoảng thời gian khảo sát, dung lượng cũng như hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong 30 phút đầu, từ 30 phút trở đi dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng chậm và ổn định từ 40 phút trở đi do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng. Để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao thì thời gian hấp phụ tiến hành trong 40 phút và được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.



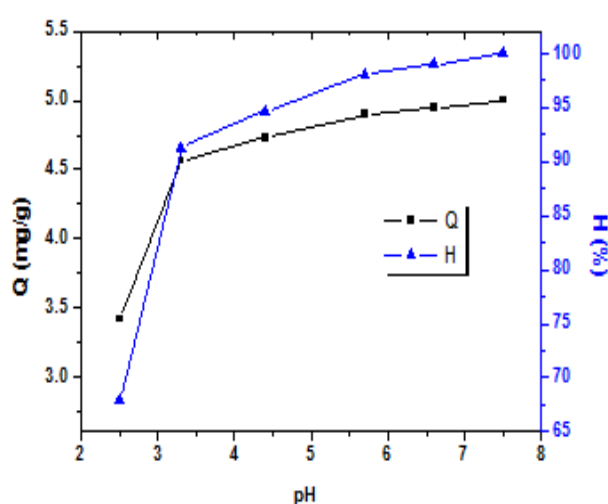
Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ

$m_{\text{hạt HAP}} = 6 \text{ g/L}$; $C_0 = 30 \text{ mg/L}$; $pH_0 = 5,5$; $T = 30^\circ \text{C}$

3.3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch

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. Từ giá trị $pH_{pzc} = 7,01$, tiến hành khảo sát ở

các pH xung quanh 7,01, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa $Pb(OH)_2$ trong môi trường môi trường kiềm ($pH > 7,5$), ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện $pH \leq 7,5$. Kết quả theo dõi biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ của hạt HAP được giới thiệu trên hình 8. 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, hạt HAP bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và ion Pb^{2+} do đó làm giảm khả năng hấp phụ của hạt. Mặt khác ở vùng pH thấp, một phần hạt HAP bị tan nên ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ.

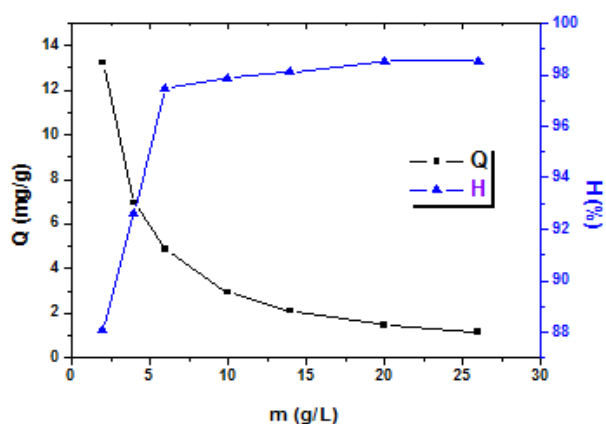
Hình 8: Biểu đồ hiệu suất và dung lượng hấp phụ Pb^{2+} biến đổi theo pH

$m_{\text{hạt HAP}} = 6 \text{ g/L}$; $C_0 = 30 \text{ mg/L}$; $t_{\text{liên}} = 40 \text{ phút}$; $T = 30^\circ \text{C}$

Vì vậy, có thể chọn pH trong khoảng $pH = 4,4 \div 7,5$. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình xử lý nhất là xử lý với lượng lớn, pH tự nhiên ($\approx 5,5$), được chọn đối với hấp phụ Pb^{2+} cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.3.3 Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hạt HAP đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Pb^{2+} (hình 9). Khi khối lượng hạt HAP tăng từ 2 đến 6 g/L, dung lượng hấp phụ giảm nhanh từ 12,33 xuống 4,87 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng từ 88,10 đến 97,47 %. Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 6 đến 20 g/L, hiệu suất hấp phụ tăng chậm dần và đạt tới 98,53 % khi khối lượng hạt bằng và lớn hơn 20 g/L do quá trình hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng còn dung lượng hấp phụ giảm dần. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao (4,87 mg/g ; 97,47 %), khối lượng 6 g/L hạt HAP được chọn để nghiên cứu xử lý Pb^{2+} .

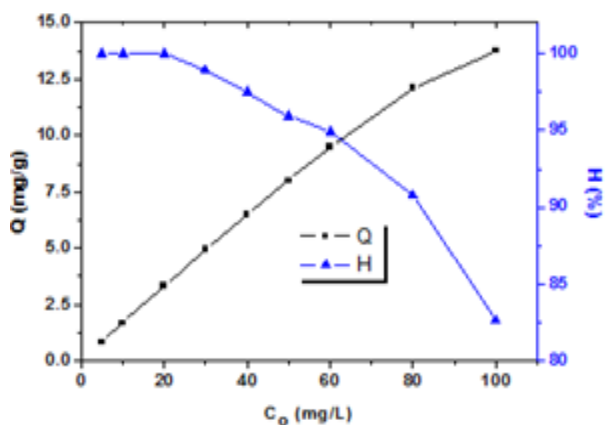


Hình 9: Ảnh hưởng của khối lượng hạt HAP đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Pb^{2+}

$C_0 = 30$ mg/L; $pH_0 5,5$; $t_{lắc} = 40$ phút; $T = 30$ °C

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} ban đầu

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ Pb^{2+} tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (Hình 10). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Pb^{2+} có thể sử dụng trong khoảng 30 ÷ 60 mg/L.



Hình 10: Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ

$m_{\text{hạt HAP}} = 6$ g/L; $pH_0 5,5$; $t_{lắc} = 40$ phút; $T = 30$ °C

3.4. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} dạng cột bằng vật liệu hạt HAP

3.4.1. Ảnh hưởng của thời gian lưu

Thời gian lưu có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất hấp phụ. Thời gian lưu càng lớn tương ứng với vận tốc dòng chảy nhỏ thì hiệu suất hấp phụ càng tăng do sự tiếp xúc giữa pha động và pha tĩnh càng lâu thì lượng chất bị hấp phụ từ pha lỏng lên pha rắn càng nhiều. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra ở bảng 3.

Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian lưu từ 1,9095 lên 3,1793 phút tức vận tốc dòng chảy tương ứng giảm từ 33,3 đến 20 mL/phút thì hiệu suất hấp phụ tăng dần và tại tốc độ dòng chảy 20 mL/phút cho hiệu suất hấp phụ cao nhất với sự biến đổi nhẹ trong khoảng từ 99,73 xuống 97,57 %.

3.4.2. Ảnh hưởng của chiều cao vật liệu hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của chiều cao vật liệu hấp phụ. Khi tăng chiều cao vật liệu hấp phụ từ 3Φ đến 5Φ tương ứng với khối lượng chất hấp phụ tăng từ 8,9 g lên 15,2 g thì hiệu suất hấp phụ tăng dần và đạt tới khoảng 99,9 % (bảng 4) do sự tiếp xúc giữa pha lỏng và pha rắn tăng lên, do đó lượng chất bị hấp phụ từ pha lỏng lên pha rắn tăng. Tuy nhiên, để thu được hiệu suất hấp phụ cao mà không sử dụng nhiều vật liệu hấp phụ, chiều cao vật liệu hấp phụ thích hợp là 4Φ.

3.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Pb^{2+}

Tiến hành hấp phụ Pb^{2+} dạng mẻ ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 6 g/L hạt HAP với thời gian hấp phụ 40 phút ở pH tự nhiên (5,5), nhiệt độ phòng (30 °C) và nồng độ Pb^{2+} ban đầu thay đổi. 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 $\ln C_e$, $\ln Q$, tỉ số C_e/Q (Bảng 5) và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (Hình 11a) và Freundlich (Hình 11b)

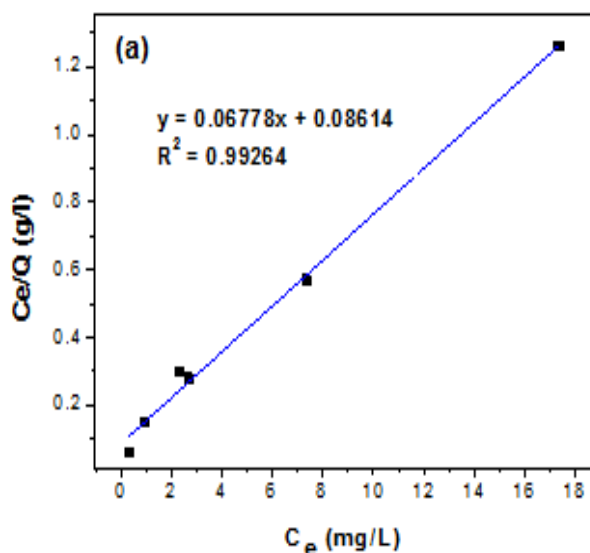
Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất hấp phụ

Vận tốc dòng chảy (mL/phút)	33,3	25	20
Thời gian lưu (phút)	1,9095	2,5434	3,1793

H %	500 mL lần 1	70,00	95,69	99,73
	500 mL lần 2	63,00	94,35	99,73
	500 mL lần 3	59,17	83,9	99,73
	500 mL lần 4	54,14	65,5	97,57

Bảng 4: Ảnh hưởng chiều cao vật liệu hấp phụ tới hiệu suất hấp phụ

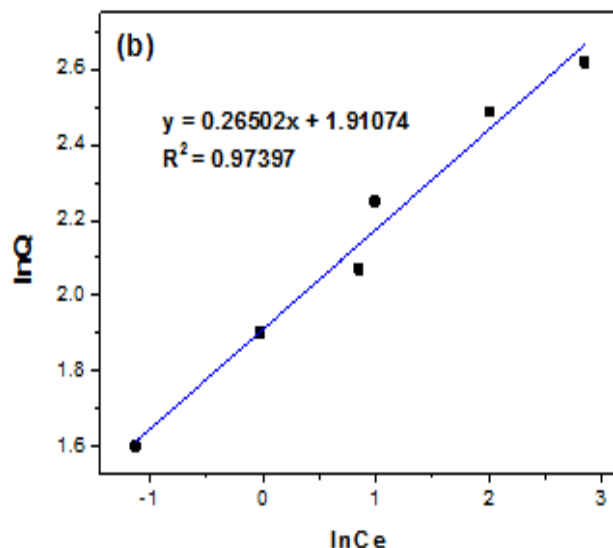
Chiều cao vật liệu hấp phụ		3Φ	4Φ	5Φ
M chất hấp phụ (g)		8,9	11,9	15,2
H (%)	500 mL lần 1	95,33	99,73	99,97
	500 mL lần 2	94,33	99,73	99,97
	500 mL lần 3	83,87	99,73	99,93



	500 mL lần 4	65,00	97,57	98,83
--	--------------	-------	-------	-------

Bảng 5: Các giá trị $\ln C_e$, $\ln Q$, C_e/Q tại các nồng độ Pb^{2+} ban đầu khác nhau

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	Q (mg/g)	$\ln Q$	C_e/Q (g/L)
30	0.32	-1.13	4.95	1.60	0.06
40	0.97	-0.03	6.50	1.90	0.15
50	2.34	0.85	7.94	2.07	0.30
60	2.7	0.99	9.49	2.25	0.28



Hình 11: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Pb^{2+} tại 30 °C, theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Trên cơ sở các đường đẳng nhiệt hấp phụ này có thể tính được các hằng số thực nghiệm Langmuir và Freundlich tương ứng. Kết quả tính toán được đưa ra ở bảng 6.

Bảng 6: 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
14,75	0,79	0,99264	3,77	6,70	0,97397

Từ kết quả thu được cho thấy, cả hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ sử dụng đều có thể mô tả được số liệu thực nghiệm hấp phụ Pb^{2+} bằng hạt HAp trong điều kiện nghiên cứu. Tuy nhiên, mô hình Langmuir mô tả tốt hơn ($R^2 = 0,99264$) mô hình Freundlich ($R^2 = 0,97397$).

3.4. Động học của quá trình hấp phụ Pb^{2+}

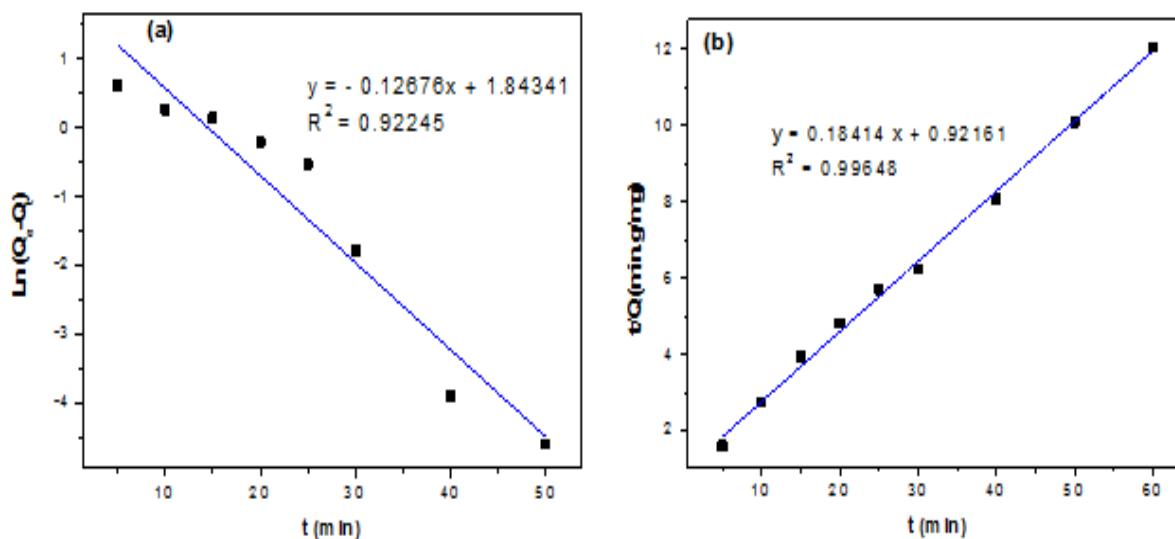
Nghiên cứu sự hấp phụ Pb^{2+} dạng mẻ trong điều kiện: 50 mL dung dịch Pb^{2+} 30 mg/L, khối lượng hạt HAp 6 g/L, $pH_0 = 5,5$ biến đổi theo thời gian ở 30°C. Từ đây

đã xây dựng được đồ thị của phương trình động học giả bậc 1 (Hình 12a) và giả bậc 2 (Hình 12b).

Từ các đồ thị trên hình 12, có thể 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 7.

Từ bảng 7 cho thấy, giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (6,32 mg/g) khác xa giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (4,97 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy $R^2 = 0,92245$, khác 1. Trong khi đó Q_e tính

theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (5,43 mg/g) không khác nhiều so với Q_e từ thực nghiệm (4,97 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy $R^2 = 0,99648$ trong trường hợp này rất gần 1. Kết quả này chứng tỏ trong điều kiện nghiên cứu, quá trình hấp phụ Pb^{2+} bằng hạt HAp 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 0,04392 g/mg/phút.



Hình 12: Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 7: 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 (mg/g)	k_1 (phút ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/phút)	R^2	
6,32	0,12676	0,92245	5,43	0,04392	0,99648	4,97

Kết luận

Hạt HAp xốp đã được chế tạo thành công từ bột HAp và phụ gia PVA bằng phương pháp thiêu kết với tỉ lệ khối lượng PVA/HAp là 3/20; nhiệt độ nung 600 °C, thời gian nung 4 h. Hạt có kích thước trung bình (2 × 10) mm, diện tích bề mặt riêng 73 m²/g 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 tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 và tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Kết quả hấp phụ dạng cột chỉ ra, hiệu suất xử lý Pb^{2+} rất cao (có thể đạt tới ≈ 100 %). Kết quả này mở ra

hướng ứng dụng sử dụng cột hấp phụ với vật liệu hấp phụ là hạt HAp để xử lý nước sinh hoạt ô nhiễm Pb^{2+} .

Lời cảm ơn

Cảm ơn đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo (mã số B2017 - MDA - 15ĐT) đã hỗ trợ tài chính để chúng tôi hoàn thành bài báo.

Tài liệu tham khảo

1. Fu F., Wang Q. (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, J. Environ. Manage. 92(3), pp. 407–418.

2. Ziagova M., Dimitriadis G., Aslanidou D., Papaioannou X., Litopoulou Tzannetaki E., Liakopoulou-Kyriakides, M. (2007), Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Staphylococcus xylosus* and *Pseudomonas* sp. in single and binary mixtures, *Bioresour. Technol.* 98(15) 2859–2865.
3. Sumathi Shanmugam Buvaneswari Gopal (2014), Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties, *Ceramics International* 40(10, Part A) 15655–15662.
4. E.A. Krylova, A.A.I. S.E. Krylov, I.G. Plashchina, P.V. Nefedov (2004), Hydroxyapatite-Alginate Structure as Living Cells Supporting System, N.N. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia.
5. Kasiotas Argyrios P.C., V. Putnis Christine, Putnis Andrew (2008), Pseudomorphic replacement of single calcium carbonate crystals by polycrystalline apatite, *Mineralogical Magazine* 72(1) 77–80.
6. Tim V.C. (2005), Porous Scaffolds for the Replacement of Large Bone Defects: a Biomechanical Design Study.
7. Flávio Augusto Cavadas Andrade, Luci Cristina de Oliveira Vercik, Fernando Jorge Monteiro, Eliana Cristina da Silva Rigo (2016), Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method, *Ceramics International* 42 2271–2280.
8. Guangfei Sun, Jun Ma, Shengmin Zhang (2014), Electrophoretic deposition of zinc-substituted hydroxyapatite coatings, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 39 67–72.
9. Neha G., Atul K., Chattopadhyaya M.C. (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(1) 125–131.
10. R.R. Sheha (2007), Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310(1) 18–26.
11. F. Fernane, M.O. Mecherri, P. Sharrock, M. Hadioui, H. Lounici, M. Fedoroff (2008), Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles, *Materials Characterization*, Vol. 59(5) 554–559.
12. M. Shanika Fernando, Rohini M. de Silva, K.M. Nalin de Silva (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.
13. S.M. Mousa, N.S. Ammar, H.A. Ibrahim (2016), Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste, *Journal of Saudi Chemical Society* 20 357–365.
14. Nirav P. Raval, Prapti U. Shah, Nisha K. Shah (2016), Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review, *Journal of Environmental Management* 179 1–20.
15. Wei Wei, Rong Sun, Jing Cui, Zhenggui Wei (2010), Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite, *Desalination*, Vol. 263(1–3) 89–96.
16. Deyi Zhang, Heming Luo, Liwen Zheng, Kunjie Wang, Hongxia Li, Yi Wang, Huixia Feng (2012), Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 241–242 418–426.
17. A. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil (2009), Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties, *Water research* 43 313–318.
18. Huijuan Hou, Ronghui Zhou, Peng Wu, Lan Wu (2012), Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chemical Engineering Journal* 211–212 336–342.
19. Sanna Hokkanen, Eveliina Repo, Lena Johansson Westholm, Song Lou, Tuomo Sainio, Mika Sillanpää (2014), Adsorption of Ni^{2+} , Cd^{2+} , PO_4^{3-} and NO_3^- from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite, *Chemical Engineering Journal* 252 64–74.
20. Kai Hui Zuo, Yu-Ping Zeng, Dongliang Jiang (2010), Effect of polyvinyl alcohol additive on the pore structure and morphology of the freeze-cast hydroxyapatite ceramics, *Materials Science and Engineering C* 30 283–287.
21. Dj. Veljovic', I. Zalite, E. Palcevskis, I. Smiciklas, R. Petrovic', Dj. Janac'kovic' (2010), Microwave sintering of fine grained HAP and HAP/TCP bioceramics, *Ceramics International* 36 595–603.
22. Dean-MO Liu (1998), Preparation and Characterisation of Porous Hydroxyapatite Bioceramic via a Slip-Casting Route, *Ceramics International* 24 441–446.
23. Janis Locs, Vita Zalite, Liga Berzina-Cimdina, Marina Sokolova (2013), Ammonium hydrogen carbonate provided viscous slurry foaming-A novel technology for the preparation of porous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 33 3437–3443.
24. Nguyễn Thu Phương, Phạm Thị Thu Trang, Phạm Thị Năm, Nguyễn Thị Thu Trang, Đinh Thị Mai Thanh (2012), Khảo sát ảnh hưởng của thành phần dung dịch đến quá trình tổng hợp bột hydroxyapatit. *Tạp chí Khoa học & Công nghệ*, Tập 50(3E) 1220–1227.

