

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001 : 2008

# **KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Phạm Văn Ước**

**Giảng viên hướng dẫn : PGS.TS Đồng Kim Loan**

**HẢI PHÒNG - 2012**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ZÊOLIT TỪ Bùn ĐỎ VÀ  
KHẢO SÁT KHẢ NĂNG LOẠI BỎ ION AMONI  
TRONG NƯỚC**

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

**Sinh viên : Phạm Văn Ước**

**Giảng viên hướng dẫn : PGS - TS Đồng Kim Loan**

**HẢI PHÒNG - 2012**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

Sinh viên: Phạm Văn Ước Mã SV:121554

Lớp: MT1202                      Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu chế tạo zeolit từ bùn đỏ và khảo sát khả năng loại bỏ ion amoni trong nước

**LỜI CẢM ƠN**

Trước hết em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo Khoa Môi trường, trường Đại học Dân Lập Hải Phòng đã nhiệt tình giảng dạy và truyền đạt những kiến thức quý báu, bổ ích trong suốt khóa học vừa qua. Đó là những kiến thức vô cùng quan trọng giúp em có cơ sở vững vàng trong suốt quá trình nghiên cứu cũng như hoàn thành khoá luận tốt nghiệp này.

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn PGS.TS Đồng Kim Loan – giảng viên Khoa Môi trường – trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội đã tận tình hướng dẫn em hoàn thành khoá luận này.

Em cũng xin được chân thành cảm ơn các thầy cô giáo giảng dạy tại Bộ môn Công nghệ môi trường, cán bộ phòng thí nghiệm Khoa Môi trường đã tạo điều kiện giúp đỡ em về trang thiết bị, hóa chất và phòng thí nghiệm trong suốt quá trình tiến hành nghiên cứu.

Nhân đây, em cũng xin chân thành bày tỏ lòng cảm ơn tới gia đình và bạn bè, những người luôn bên cạnh động viên và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu cũng như hoàn thành khoá luận.

Sinh viên

Phạm Văn Ước

**DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT**

QCVN: Quy chuẩn Việt Nam

BTNMT: Bộ Tài Nguyên Môi Trường

BYT: Bộ Y Tế

QĐ: Quy định

FAO: Quỹ lương thực thế giới

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Amoni

**DANH MỤC BẢNG**

Bảng 1.1 Dạng tồn tại của amoni phụ thuộc vào pH [11].....	11
Bảng 1.2 Thành phần hóa học bùn đỏ của nhà máy hóa chất Tân Bình.....	19
Bảng 1.3 Tỷ lệ cấp hạt của Bùn Đỏ .....	20
Bảng 1.4 Tính chất vật lý .....	20
Bảng 1.5 Các ứng dụng hiện có .....	21
Bảng 3.1 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu bùn đỏ thô .....	39
Bảng 3.2 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu bùn đỏ biến tính .....	40
Bảng 3.3 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế .....	41
Bảng 3.4 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo pH của vật liệu bùn đỏ thô.....	42
Bảng 3.5 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo pH của vật liệu bùn đỏ biến tính.....	43
Bảng 3.6 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế.....	43
Bảng 3.7 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo nồng độ của vật liệu dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế .....	45
Bảng 3.8 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo nồng độ của vật liệu bùn đỏ biến tính .....	46
Bảng 3.9 Khả năng hấp phụ của vật liệu với mẫu nước pha (tốc độ 2ml/phút) .	49
Bảng 3.10 Khả năng hấp phụ của vật liệu với mẫu nước pha (tốc độ 0,5ml/phút) .....	49

**DANH MỤC HÌNH**

Hình 1.1 Đường cong Clo hoá tới điểm đột biến đối với nước có amoni	14
Hình 1.2 Sơ đồ công nghệ Bayer .....	18
Hình 1.3 Một số đơn vị cấu trúc thứ cấp của zeolit .....	22
Hình 2.1 Hệ thống cột lọc .....	29
Hình 2.2 Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét.....	30
Hình 2.3 Sự tán xạ của tia X từ các mặt phẳng tinh thể.....	31
Hình 2.4 Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir .....	33
Hình 2.5 Đồ thị để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir.	33
Hình 2.6 Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich .....	34
Hình 2.7 Đồ thị để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir.	34
Hình 3.1 Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của vật liệu M1 .....	35
Hình 3.2 Ảnh SEM của vật liệu M1 .....	36
Hình 3.3 Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của vật liệu M2 .....	36
Hình 3.4 Ảnh SEM của vật liệu M2 .....	37
Hình 3.5 Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của vật liệu M3 .....	37
Hình 3.6 Mẫu chụp SEM của vật liệu M3.....	38
Hình 3.7 Tải trọng hấp phụ theo Langmuir của dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế.....	45
Hình 3.8 Tải trọng hấp phụ theo Langmuir của bùn đỏ biến tính .....	46
Hình 3.9 Tải trọng hấp phụ theo Freundlich của bùn đỏ biến tính.....	47
Hình 3.10 Tải trọng hấp phụ theo Freundlich của dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế .....	48

**MỤC LỤC**

LỜI MỞ ĐẦU .....	1
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN .....	11
1.1. Amoni – vấn đề được quan tâm hiện nay .....	11
1.1.1. Bản chất và các tác động có hại của amoni trong nước .....	11
1.1.2. Nguyên nhân nhiễm amoni và các phương pháp xử lý amoni trong nước .....	12
1.1.2.1. Phương pháp clo hóa đến điểm đột biến .....	13
1.1.2.2. Phương pháp trao đổi ion.....	14
1.1.2.3. Phương pháp thổi khí ở pH cao .....	15
1.1.2.4. Phương pháp ozon hóa với xúc tác bromua.....	15
1.1.2.5. Phương pháp sinh học .....	16
1.1.2.6. Điện thẩm tách .....	16
1.1.2.7. Thẩm thấu ngược .....	17
1.1.2.8. Lọc nano .....	17
1.2. Giới thiệu Bùn Đỏ .....	18
1.2.1. Nguồn gốc .....	18
1.2.2. Đặc điểm, thành phần hóa học và tính chất vật lý .....	18
1.2.2.1. Đặc điểm .....	18
1.2.2.2. Thành phần hóa học và tính chất vật lý .....	19
1.2.3. Một số kết quả nghiên cứu xử lý và ứng dụng bùn đỏ trong thực tế .....	20
1.3. Zeolite.....	21
1.3.1. Khái niệm, phân loại và cấu trúc.....	22
1.3.2. Tính chất hấp thụ của Zeolite .....	23
1.3.3. Ứng dụng của Zeolite .....	24
CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	25
2.1. Đối tượng nghiên cứu .....	25
2.2. Dụng cụ và hóa chất.....	25



2.3. Các phương pháp nghiên cứu .....	26
2.3.1. Phương pháp tổng quan tài liệu.....	26
2.3.2. Các phương pháp thực nghiệm .....	26
2.3.2.1. Điều chế các vật liệu hấp phụ .....	26
2.3.2.2. Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ .....	27
2.3.2.3. Nghiên cứu xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo phương pháp động .....	28
2.3.3. Phương pháp đánh giá .....	29
2.3.3.1. Phương pháp xác định đặc trưng cấu trúc vật liệu.....	29
2.3.3.2. Phương pháp xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ và tính toán tải trọng hấp phụ cực đại .....	32
<b>CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>	<b>35</b>
3.1. Kết quả xác định đặc trưng cấu trúc của vật liệu.....	35
3.1.1. Vật liệu M1 (Bùn đỏ nguyên gốc).....	35
3.1.2. Vật liệu M2 (Bùn đỏ biến tính).....	36
3.1.3. Vật liệu M3 (Dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế) .....	37
3.2. Khảo sát khả năng hấp thụ của các vật liệu.....	38
3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....	38
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	41
3.2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu .....	44
3.3. Khảo sát khả năng xử lý amoni của vật liệu dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế bằng mô hình động .....	49
<b>CHƯƠNG IV. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>51</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>52</b>

## **LỜI MỞ ĐẦU**

Khoảng 71% với 361 triệu km<sup>2</sup> bề mặt trái đất được bao phủ bởi nước. Nước là dạng vật chất rất cần cho tất cả các sinh vật sống trên Trái Đất. Nước có nhiệt hoá hơi, đóng băng và ngưng kết tương đối gần nhau, vì vậy nước tồn tại trên Trái Đất ở cả ba dạng: rắn, lỏng và hơi.

Người ta đã phát hiện thấy khoảng 80% loại bệnh tật của con người có liên quan đến chất lượng của nguồn nước dùng cho sinh hoạt. Vì vậy chất lượng nước có vai trò hết sức quan trọng trong sự nghiệp bảo vệ và chăm sóc sức khoẻ cộng đồng.

Các nguồn nước được sử dụng chủ yếu là nước mặt và nước ngầm đã qua xử lý hoặc sử dụng trực tiếp. Phần lớn chúng đều bị ô nhiễm bởi các tạp chất với thành phần và mức độ khác nhau tùy thuộc vào điều kiện địa lý, đặc thù sản xuất, sinh hoạt của từng vùng và phụ thuộc vào địa hình mà nó chảy qua hay vị trí tích tụ. Ngày nay, với sự phát triển của nền công nghiệp, quá trình đô thị hoá và bùng nổ dân số đã làm cho nguồn nước tự nhiên ngày càng cạn kiệt và ngày càng ô nhiễm.

Hoạt động nông nghiệp sử dụng gắn liền với các loại phân bón trên diện rộng. Các loại nước công nghiệp, sinh hoạt giàu hợp chất nitơ thải vào môi trường làm cho nước ngầm ngày càng bị ô nhiễm các hợp chất nitơ mà chủ yếu là amoni.

Amoni không gây độc trực tiếp cho con người nhưng sản phẩm chuyển hoá từ amoni là nitrit và nitrat là yếu tố gây độc. Các hợp chất nitrit và nitrat hình thành do quá trình oxi hoá của vi sinh vật trong quá trình xử lý, tàng trữ và chuyển tải nước đến người tiêu dùng. Vì vậy việc xử lý amoni trong nước là đối tượng rất đáng quan tâm.

Với mục đích khai thác tiềm năng ứng dụng của các loại vật liệu tự nhiên và tái sử dụng chất thải trong lĩnh vực xử lý nước, khóa luận đã chọn và thực hiện đề tài: **“Nghiên cứu chế tạo zêolit từ bùn đỏ và khảo sát khả năng loại bỏ ion amoni trong nước”**

## CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

### 1.1. Amoni – vấn đề được quan tâm hiện nay

#### 1.1.1. Bản chất và các tác động có hại của amoni trong nước

Amoni là một sản phẩm phụ độc sinh ra trong quá trình trao đổi chất ở cơ thể động vật và là sản phẩm của sự phân hủy tự nhiên các chất thải động thực vật. Sự xuất hiện amoni trong nước hiệu báo nguồn nước bị ô nhiễm, cần phải kiểm soát chặt chẽ các chỉ tiêu khác có nguy cơ gây hại cho sức khỏe như nitơrat, nitơrit và vi sinh. QCVN 08 và 09: 2008/BTNMT quy định cho nước mặt: loại A (amoni 0,1 - 0,2 mgN/L), loại B (amoni 0,5 - 1,0 mgN/L); cho nước ngầm amoni là 0,1 mgN/L.

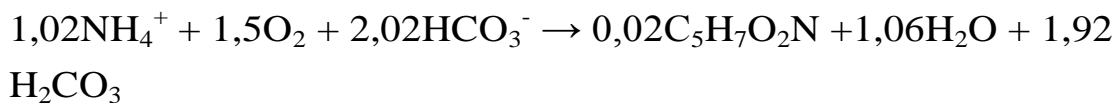
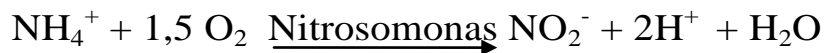
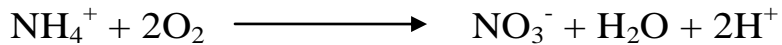
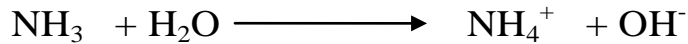
Trong môi trường nước, amoni tồn tại ở cả dạng phân tử ( $\text{NH}_3$ ) và ion ( $\text{NH}_4^+$ ) phụ thuộc mạnh vào pH, nhiệt độ và độ mặn; nhưng pH ảnh hưởng quan trọng hơn cả và độ độc của amoni cũng phụ thuộc cao vào pH nước. Chẳng hạn như nó sẽ chuyển hóa thành ion amoni kém độc hơn ở pH thấp ( $\text{pH} < 7$ ), nhưng ở  $\text{pH} > 7$  các mức độ của amoni tăng lên do tăng dạng phân tử. Mức amoni tổng ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) chỉ ở khoảng 0,25 mg/L đã có thể gây nguy hại cho cá và các loài sinh vật nước khác. Riêng dạng phân tử ( $\text{NH}_3$ ), chỉ cần ở nồng độ rất thấp (0,01 ÷ 0,02 mg/L) cũng đã có thể giết chết cá [10].

*Bảng 1.1 Dạng tồn tại của amoni phụ thuộc vào pH [11]*

pH	6	7	8	9	10	11
% $\text{NH}_3$	0	1	4	25	78	96
% $\text{NH}_4^+$	100	99	96	75	22	

Quỹ lương thực thế giới (FAO) quy định cho nước nuôi cá: amoni < 0,2 mgN/L đối với họ Salmonid (cá hồi) và 0,8 mgN/L đối với họ Cyprinid (cá chép) [10].

Amoni là một thông số không bền, khi ở dạng ion, nó lấy oxy trong nước để bị oxy hoá trở thành nitrat. Trong trường hợp đó, nó là độc tố đối với đời sống của thủy sinh trong môi trường nước theo phương trình dưới đây:



Đối với con người, bản thân ion amoni có mặt trong nước (thực ra) không quá độc (QCVN 01/02: 2009/BYT quy định mức amoni trong nước sinh hoạt và ăn uống là 1,5 mgN/L), song nồng độ amoni trong nước cao có thể gây một số hậu quả như sau:

+ Thứ nhất: làm giảm hiệu quả, độ tin cậy của công đoạn clo hóa, do phản ứng ngay với clo tạo cloramin có tác dụng sát khuẩn yếu so với clo khoảng 100 lần.

+ Thứ hai: khi có mặt lâu trong nước, có thể bị vi khuẩn oxy hóa thành nitrit và nitrat. Bản thân nitrit và nitrat không gây ung thư nhưng khi vào cơ thể người dễ phản ứng với các chất khác tạo thành các hợp chất N-nitroso gây ung thư (tiêu chuẩn của Bộ y tế về việc ban hành chỉ tiêu vệ sinh nước ăn uống số: 1329/2002/BYT/QĐ).

+ Thứ ba: amoni cùng với một số chất vi lượng trong nước (hữu cơ, photpho, sắt, mangan...) là nguồn dinh dưỡng - thức ăn để vi khuẩn (kể cả tảo) phát triển, gây hiện tượng không ổn định sinh học cho chất lượng nước sau xử lý. Nước có thể bị đục, đóng cặn trong hệ thống ống dẫn, bể chứa; nước bị xuống cấp về các yếu tố cảm quan. Đây là khía cạnh chính được giới khoa học quan tâm nhiều và là yêu cầu bắt buộc về hàm lượng amoni sau xử lý của mọi quy trình sản xuất nước cấp cho sinh hoạt.

### *1.1.2. Nguyên nhân nhiễm amoni và các phương pháp xử lý amoni trong nước*

*Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đông Kim Loan*

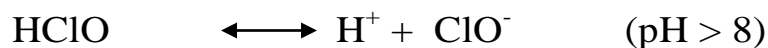
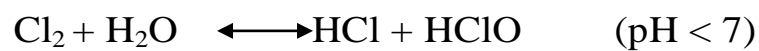
*Sinh viên: Phạm Văn Ước*

Nguyên nhân khiến nguồn nước bị nhiễm amoni là do các hợp chất chứa nitơ có trong chất thải trong sinh hoạt và hoạt động sản xuất được đem thải ra môi trường ngày càng nhiều. Dưới tác động của các vi sinh vật, chúng chuyển hóa thành amoni. Amoni nhờ nước mưa dần thấm thấu qua đất, ngấm vào các mạch nước ngầm và nằm yên ở đó cho tới khi được khai thác lên.

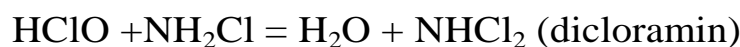
Các phương pháp thông thường như lắng, lọc, keo tụ tạo bông đều không có khả năng xử lý hiệu quả amoni vì các quá trình trên chỉ xử lý được các tạp chất lơ lửng, các chất rắn hòa tan. Hiện nay, một số phương pháp xử lý amoni đã được áp dụng nhiều, đó là: clo hóa đến điểm đột biến, trao đổi ion; thổi khí ở pH cao, ozon hóa với xúc tác bromua, phương pháp sinh học và điện thẩm tách.

#### *1.1.2.1. Phương pháp clo hóa đến điểm đột biến*

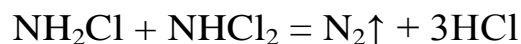
Clo gần như là hóa chất duy nhất có khả năng oxy hóa amoni/ammoniac ở nhiệt độ phòng thành N<sub>2</sub>. Khi hòa tan clo hoặc các hợp chất clo trong nước, tùy theo pH của nước mà clo có thể nằm ở dạng HClO hay ClO<sup>-</sup> theo phương trình:



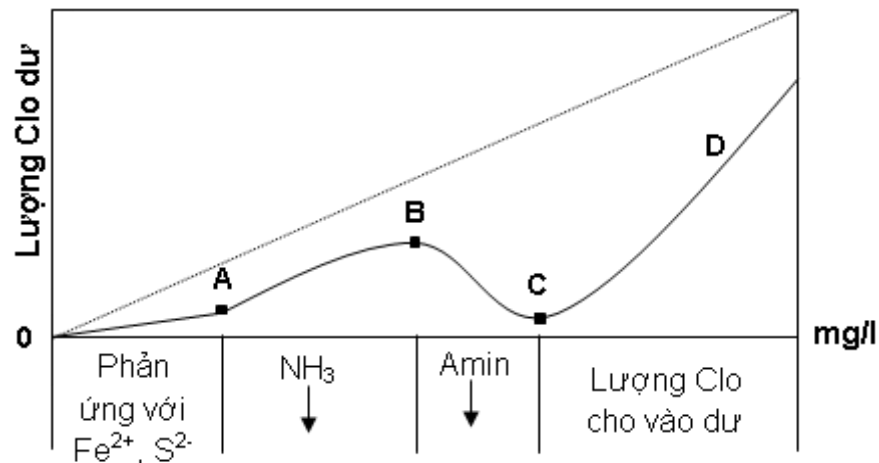
Khi trong nước có NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sẽ xảy ra các phản ứng sau:



Nếu dư Clo thì sẽ xảy ra phản ứng phân hủy cloramin:



Lúc này lượng clo dư trong nước sẽ giảm tới giá trị nhỏ nhất vì xảy ra sự phân hủy cloramin, điểm tương ứng với giá trị này gọi là điểm đột biến.



Hình 1.1 Đường cong Clo hoá tới điểm đột biến đối với nước có amoni

Theo lý thuyết, để xử lý  $\text{NH}_4^+$  phải dùng tỉ lệ  $\text{Cl}:\text{N} = 7,6:1$ , song trong thực tế phải dùng tỉ lệ 8:1 hoặc hơn để oxy hóa hết  $\text{NH}_4^+$ . Do xảy ra các phản ứng đã nêu, quá trình Clo hoá thực tế xảy ra theo một đường cong có dạng đặc biệt, có “điểm đột biến”. Những nghiên cứu trước đây cho thấy, tốc độ phản ứng của clo với hữu cơ bằng một nửa so với phản ứng với amoni. Khi amoni phản ứng gần hết, clo dư sẽ phản ứng với các chất hữu cơ có trong nước để hình thành nhiều hợp chất coclo có mùi đặc trưng khó chịu. Trong đó, khoảng 15% là các hợp chất nhóm THM (trihalometan) và HAA (axit axetic đã bị halogen hóa), đều là các chất có khả năng gây ung thư và bị hạn chế nồng độ nghiêm ngặt.

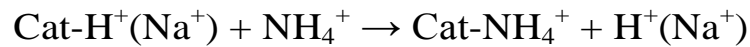
Ngoài ra, với lượng clo cần dùng rất lớn, vấn đề an toàn trở nên khó giải quyết đối với các nhà máy lớn. Đây cũng là lý do làm cho phương pháp clo hóa mặc dù rất đơn giản và rẻ tiền về mặt thiết bị và xây dựng cơ bản nhưng rất khó áp dụng.

#### 1.1.2.2. Phương pháp trao đổi ion

Quá trình trao đổi ion là quá trình hóa lý thuận nghịch, trong đó xảy ra phản ứng trao đổi giữa các ion trong dung dịch điện ly với các ion trên bề mặt hoặc bên trong pha rắn tiếp xúc với nó.

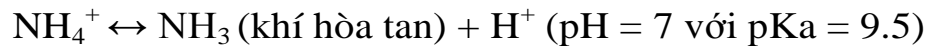
Nhựa trao đổi ion dạng rắn được dùng để thu những ion nhất định trong dung dịch và giải phóng vào dung dịch một lượng tương đương các ion khác có cùng điện tích. Để loại bỏ ion  $\text{NH}_4^+$ , có thể dùng nhựa trao đổi cationit (là những hợp chất cao phân tử hữu cơ có chứa các nhóm

chức có khả năng trao đổi với công thức chung là  $RX$ , trong đó R là gốc hữu cơ phức tạp, X có thể là  $SO_3H$ ,  $COOH$ ). Qua cột này các cation bị giữ lại :

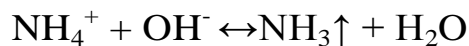


#### *1.1.2.3. Phương pháp thổi khí ở pH cao*

Amoni tồn tại trong nước dưới dạng cân bằng:



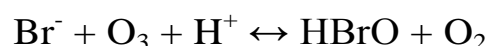
Như vậy ở pH gần = 7 chỉ có một lượng nhỏ phân tử  $NH_3$  so với ion amoni ( $NH_4^+$ ). Nếu nâng pH tới 9,5 tỷ lệ  $[NH_3/NH_4^+] = 1$  và càng tăng pH, cân bằng càng chuyển về phía tạo  $NH_3$ . Khi đó nếu áp dụng các kỹ thuật sục hoặc thổi khí thì  $NH_3$  sẽ đuổi ra khỏi môi trường nước và đi vào khí quyển theo định luật Henry, làm cân bằng chuyển dịch về phía phải :



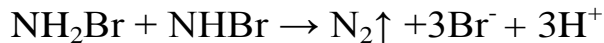
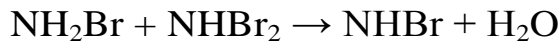
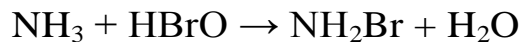
Trong thực tế, pH phải nâng lên xấp xỉ 11, lượng khí cần để đuổi  $NH_3$  ở mức  $1600 \text{ m}^3$  không khí/ $\text{m}^3$  nước và quá trình rất phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường [3] . Phương pháp này áp dụng cho nước thải là chủ yếu, hiếm khi áp dụng đối với nước cấp do bằng cách này khó có thể đưa nồng độ amoni xuống dưới  $1,5 \text{ mg/l}$ .

#### *1.1.2.4. Phương pháp ozon hóa với xúc tác bromua*

Để khắc phục nhược điểm của phương pháp clo hóa đến điểm đột biến, có thể thay thế một tác nhân oxy hóa khác như ozon với sự có mặt của  $Br^-$ . Về cơ bản, xử lý  $NH_4^+$  với sự có mặt của  $Br^-$  cũng diễn ra theo cơ chế giống như dùng clo. Dưới tác dụng của  $O_3$ ,  $Br^-$  bị oxy hóa thành  $BrO^-$  theo phản ứng sau đây:



Phản ứng oxy hóa  $\text{NH}_4^+$  được thực hiện với ion  $\text{BrO}^-$  tương tự như của ion  $\text{ClO}^-$



Đây chính là điểm tương đồng giữa hai phương pháp clo hóa và ozon hóa với xúc tác Br- do Galat - Gorhev và Moris tìm ra năm 1975.

#### *1.1.2.5. Phương pháp sinh học*

Phương pháp vi sinh thường được áp dụng để xử lý các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học và một số ít cấu tử vô cơ (được các vi sinh vật tự dưỡng sử dụng như nguồn thức ăn) trong nước. Phương pháp sinh học nhìn chung không gây ô nhiễm thứ cấp, đồng thời cho ra một sản phẩm nước với chất lượng đảm bảo sạch về mặt hóa chất độc hại và ổn định về hoạt tính sinh học, chất lượng cao (cả về mùi vị và tính ăn mòn).

Trong phương pháp này, amoni sẽ được chuyển hóa thành nitrat hoặc  $\text{N}_2$  nhờ hoạt tính của vi sinh vật phân giải nitơ (phản nitrat hóa) trong tự nhiên. Về nguyên tắc, các điều kiện về dinh dưỡng cũng như các yếu tố khác phải thỏa mãn hoặc được bổ sung cho quá trình xử lý sao cho vi sinh vật có được hoạt tính cao nhất. Nước thải công nghiệp hay sinh hoạt chứa nhiều chất hữu cơ, dinh dưỡng và năng lượng luôn được khuyến cáo sử dụng phương pháp sinh học để xử lý. Bởi vì, trong phương pháp này, không phải sử dụng bất kỳ một loại hóa chất nào để xử lý amoni cho nên chi phí sẽ thấp hơn so với các phương pháp xử lý amoni khác, thêm vào đó các sản phẩm phụ không mong muốn sẽ không tạo thành [8].

#### *1.1.2.6. Điện thẩm tách*

Điện thẩm tách được thực hiện bằng cách đặt các màng có tính chọn lọc với cation và anion luân phiên nhau dọc buồng điện phân. Phương pháp này hiện đang đem lại hiệu quả cao trong xử lý amoni.



Công nghệ điện thẩm tách được sử dụng để tách loại amoni có nhiều ưu điểm vì đồng thời có thể tách loại được một số kim loại nặng trong nước ngầm như asen. Ngoài ra, hệ thống vận hành ổn định, phù hợp với khí hậu nhiệt đới gió mùa như ở Việt Nam.

Tuy nhiên, công nghệ điện thẩm tách cũng còn một số hạn chế như: cần phải lọc sơ bộ để loại Fe và cặn, tiêu tốn nước vì có tỷ lệ nước thải khá cao, ...

#### *1.1.2.7. Thẩm thấu ngược*

Thẩm thấu ngược (reverse osmosis-RO) là quá trình xảy ra khi nước di chuyển qua màng ngược với gradient nồng độ, nước sẽ di chuyển từ nơi có nồng độ thấp hơn tới nơi có nồng độ cao hơn. Hãy tưởng tượng một màng bán thấm với dung dịch là nước tinh khiết ở một bên và nước thông thường (có muối khoáng) ở một bên. Nếu một quá trình thẩm thấu thông thường diễn ra, nước tinh khiết sẽ đi qua màng sang bên kia nước thông thường. Để làm điều ngược lại (thẩm thấu ngược), người ta dùng một áp lực đủ mạnh để đẩy ngược nước từ nơi có hàm lượng muối khoáng cao “thấm” qua một loại màng đặc biệt để đến nơi không có hoặc có ít muối khoáng hơn. Do đó, trong thẩm thấu ngược, một áp lực sẽ được tác động lên phía màng có chứa dung dịch nước thông thường để buộc các phân tử nước này đi qua màng phía có nước tinh khiết.

#### *1.1.2.8. Lọc nano*

Lọc nano là một biến tướng của thẩm thấu ngược. Nó có cơ chế giống như lọc thẩm thấu ngược nhưng có điểm khác là nó có kích thước mao quản của màng cỡ nano, lớn hơn kích thước mao quản của thẩm thấu ngược có kích thước cỡ  $A^\circ$ .

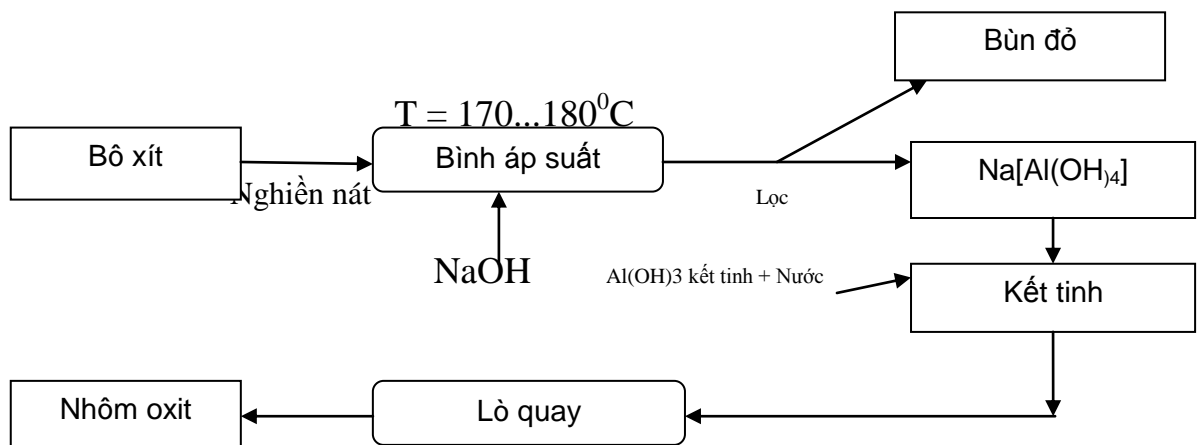
Theo nghiên cứu của Khoa kỹ thuật khoáng sản, Trường đại học Osmangani, Thổ Nhĩ Kỳ năm 2002, phương pháp lọc nano đã được sử dụng để xử lý amoni trong nước cấp cho người dân ở Eskisehir, với công suất 80.000 m<sup>3</sup>/ngày. Kết quả thu được khá tốt, nồng độ amoni giảm từ 6,5 mg/l xuống 0,2 mg/l [12].

## 1.2. Giới thiệu Bùn Đỏ

### 1.2.1. Nguồn gốc

Bùn đỏ là tên gọi một chất thải của công nghệ Bayer (phương pháp chủ yếu được áp dụng trong quá trình tinh luyện bauxite để sản xuất nhôm), bao gồm một số các chất như sắt, mangan... và một lượng kiềm dư thừa phát sinh trong quá trình dung hòa, tách quặng alumin.

Bôxít có chứa đến 30-54% là alumina,  $Al_2O_3$ , phần còn lại là các silica, nhiều dạng ôxit sắt, và đioxit titan. Trong tiến trình Bayer, bauxit bị chuyển hóa bởi một luồng dung dịch natri hydroxit (NaOH) nóng lên tới  $175^\circ C$  để trở thành hydroxit nhôm[7].



Hình 1.2 Sơ đồ công nghệ Bayer

Các thành phần hóa học khác trong bauxit không hòa tan theo phản ứng trên được lọc và loại bỏ ra khỏi dung dịch tạo thành bùn đỏ, quặng đuôi hay đuôi quặng của loại quặng bauxit. Chính thành phần bùn đỏ này gây nên vấn nạn môi trường về vấn đề đổ thải giống như các loại quặng đuôi của các khoáng sản kim loại màu nói chung[8].

### 1.2.2. Đặc điểm, thành phần hóa học và tính chất vật lý

#### 1.2.2.1. Đặc điểm

Bùn đỏ ở dạng huyền phù có tỷ trọng khối trong khoảng từ 1,2-1,3  $g/m^3$ , hàm lượng chất khô là 250-350  $g/l$ . Ở pha lỏng thì nó chứa khoảng 7g  $Na_2O/l$

(một chất gây ô nhiễm nghiêm trọng) và có pH rất cao nằm trong khoảng 12-13[13].

Theo kết quả nghiên cứu mẫu bùn đỏ của ngành công nghiệp nhôm cho thấy: bùn đỏ là chất thải tương đối phức tạp được phân tích ngắn gọn về các hợp chất sau:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$ , và tính chịu lửa [8].

Tuy vậy, các kim loại nặng độc hại như chì, chất phóng xạ trong bùn đỏ không thực sự nguy hiểm đến tính mạng con người vì hàm lượng của chúng không đáng kể. Điều thực sự nguy hiểm và độc hại là lượng nước thải kèm theo bùn đỏ có pH lớn, xuất phát từ cách xử lý và lưu trữ bùn đỏ theo kiểu hiện tại, vì bùn đỏ trước khi thải và chôn lấp sẽ được rửa nhiều lần nhằm tận thu kiềm[7].

Đại diện các tổ chức công nghiệp ở Mỹ và Anh cho rằng, nếu được xử lý đúng đắn, loại bùn thải này không độc hại. Theo tiêu chuẩn EU, bùn đỏ từ quá trình luyện bauxite thành nhôm không bị coi là chất thải độc hại [14]. Tuy nhiên, hiện trên thế giới chưa có nước nào xử lý triệt để được vấn đề bùn đỏ. Cách phổ biến mà người ta vẫn thường làm là chôn lấp bùn đỏ ở các vùng đất ít người, ven biển để tránh độc hại.

#### *1.2.2.2. Thành phần hóa học và tính chất vật lý*

Thành phần hoá học của bùn thải thay đổi tùy từng loại quặng bauxit và tùy vào phương pháp thu hồi nhôm oxit có trong quặng. Bùn thải là một hỗn hợp có độ kiềm cao chứa chủ yếu các oxit của Al, Fe, Si, Ti và một số nguyên tố khác ở mức vết như Ga, V, Ni, Mg, Cr....

*Bảng 1.2 Thành phần hóa học bùn đỏ của nhà máy hóa chất Tân Bình*

Thành phần	Tỷ lệ (%)	Thành phần	Tỷ lệ (%)
$Al_2O_3$	14.14	$P_2O_5$	0.297
$SiO_2$	11.53	$V_2O_5$	0.116
$Fe_2O_3$	48.50	$ZnO$	0.027
$TiO_2$	5.42	$MgO$	0.049
$CaO$	3.96	$MnO$	0.17
$Na_2O$	7.50	$K_2O_5$	0.58

Bảng 1.3 Tỷ lệ cấp hạt của Bùn Đỏ

% cấp hạt $\mu\text{m}$				
>80	50 – 80	20 – 50	2 – 20	<2
6,51 - 14,2	2,82 - 6,46	12,33 - 15,17	27,33 - 39,09	37,12 - 42,09

Bảng 1.4 Tính chất vật lý

Màu sắc	Đỏ cam, đỏ, đỏ nâu, nâu
Độ pH	11,7 - 12,5
Kích thước hạt	70% hạt <100 $\mu\text{m}$ và 30% hạt $\geq 100\mu\text{m}$
Diện tích bề mặt riêng	7,3 - 36,4 m <sup>2</sup> /g
Tỷ trọng	1,08 - 1,33

### 1.2.3. Một số kết quả nghiên cứu xử lý và ứng dụng bùn đỏ trong thực tế

Trong một nghiên cứu của Hindet al. năm 1999, báo cáo chỉ ra rằng phương pháp xử lý thông thường là xoay quanh việc xây dựng đập đất sét lót hoặc đê để chứa bùn đỏ, chỉ đơn giản là bơm và để khô tự nhiên. Theo các tác giả, khu vực xử lý thông thường được thiết kế đơn giản và không tốn kém, tuy nhiên do tác động tiềm năng về nước ngầm và môi trường xung quanh, và những khó khăn liên quan đến phục hồi bề mặt khu vực, buộc phải có những thay đổi quan trọng khi xây dựng khu xử lý trong thực tiễn [DJ Glenister, 1992]. Điều này dẫn đến việc xây dựng gấp đôi hồ chứa, kết hợp một màng cao phân tử cũng như lót đất sét, và để ráo nước hồ, có một mạng lưới thoát nước chứa các chất dẫn.

Trong một báo cáo khác của al Agrawal và cộng sự cho biết, trong số 84 nhà máy alumina trên thế giới, chỉ có bảy nhà máy thực hiện việc xử lý bùn đỏ bằng nước biển trong một cách có kế hoạch vì sự khan hiếm của đất [9]. Một bằng sáng chế về việc xử lý bùn đỏ cũng đã được cấp cho WM Gerald. Tiêu đề

của sáng chế đó là " Xử lý và sử dụng bùn đỏ được tạo ra trong quá trình Bayer ", AU701874. Các nhà phát minh đề xuất một quy trình sản xuất những dạng bùn đỏ có nồng độ kiềm thấp và nhôm ở mức cho phép thân thiện với môi trường [14].

Tới năm 2000 Virotec International Ltd đã đầu tư thành công và đưa ra công nghệ mới về xử lý bùn đỏ có tên là công nghệ BaseconTM và sản phẩm Bauxsol TM. Công nghệ này sử dụng nước biển để trung hoà lượng kiềm trong bùn đỏ [13]. Tại Ấn Độ có hồ xử lý bùn, tại bãi xử lý bùn khô có hệ thống phun nước để giảm thiểu các vấn đề về bụi. Ở Trung Quốc, hầu như lượng bùn đỏ được chôn lấp. Tuy nhiên hiện nay có khoảng 10% lượng bùn đỏ đang được tái chế để thu hồi kim loại hoặc làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất gạch. Tại Nhật Bản, phần lớn bùn đỏ được đổ vào đại dương sau khi trung hoà lượng kiềm [J. Hyuna et al., 2004]. Tuy nhiên, J. Hyuna và cộng sự cho biết rằng công ty sản xuất nhôm tại Nhật Bản đã phát triển kỹ thuật xử lý sơ bộ cho bauxite trước khi quá trình Bayer để giảm số lượng của bùn đỏ thải (sáng chế Nhật Bản số Heisei 6 - 340934 năm 1994 và sáng chế Nhật Bản số Heisei 7 - 47301, 1995).

Tại Hy Lạp chỉ có một ngành công nghiệp nhôm. Phương pháp xử lý tại đây đang thay đổi. Tính đến nay (2006) bùn đỏ được thải ra qua đường ống ở vịnh Antikyra. Một dự án mới, liên quan đến lọc ở áp lực cao, xử lý khô và tái sử dụng bùn đỏ, đang được thực hiện.

*Bảng 1.5 Các ứng dụng hiện có*

	<b>Trong luyện kim</b>	<b>Trong sản xuất vật liệu</b>
<b>Ứng dụng</b>	+ Thu hồi khoáng sắt. + Thu hồi Nhôm. + Thu hồi Titan. + Thu hồi các kim loại quý hiếm khác như V, Ga, Sc ....	+ Dùng để sản xuất xi măng Portland. + Dùng làm gạch. + Sản xuất chất độn nhẹ. + Sản xuất tấm lọc cách âm. + Sản xuất chất độn

**1.3. Zeolite**

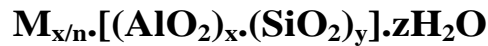
*Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đông Kim Loan*

*Sinh viên: Phạm Văn Ước*

1.3.1. Khái niệm, phân loại và cấu trúc

Zeolit là các aluminosilicat có cấu trúc tinh thể với hệ thống mao quản rất đồng đều.

Công thức hoá học của zeolit được biểu diễn dưới dạng:



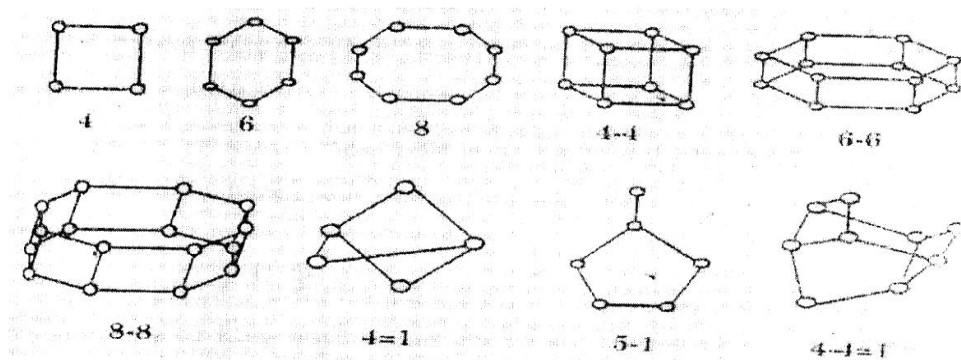
Trong đó : M - kim loại hoá trị n.

y/x - tỷ số nguyên tử Si/Al; tỷ số này thay đổi tùy theo từng loại zeolit.

z - số phân tử H<sub>2</sub>O kết tinh trong zeolit.

Ký hiệu trong móc vuông là thành phần của một ô mạng cơ sở tinh thể.

Cấu trúc không gian ba chiều của zeolit được hình thành từ các đơn vị sơ cấp là các tứ diện TO<sub>4</sub> (T = Al hoặc Si). Khác với tứ diện SiO<sub>4</sub> trung hoà điện, mỗi một nguyên tử Al phối trí tứ diện trong AlO<sub>4</sub>, còn thừa một điện tích âm. Vì thế, khung mạng zeolit tạo ra mang điện tích âm và được bù trừ bởi các cation M<sup>n+</sup> nằm ngoài mạng. Các tứ diện TO<sub>4</sub> kết hợp với nhau tạo ra đơn vị cấu trúc thứ cấp (SBU, Secondary Building Unit).



Hình 1.3 Một số đơn vị cấu trúc thứ cấp của zeolit

Người ta phân loại zeolit dựa theo nhiều tiêu chí khác nhau:

- Theo nguồn gốc: gồm zeolit tự nhiên và zeolit tổng hợp.
- Theo chiều hướng không gian của các kênh hình thành cấu trúc mao quản: gồm nhiều zeolit có hệ thống mao quản một chiều, hai chiều và ba chiều.
- Theo đường kính mao quản (thường được xác định từ vòng cửa sổ mao quản tạo nên bởi các nguyên tử oxy): gồm zeolit mao quản nhỏ (vòng 6÷8 oxy, đường kính mao quản  $\Phi = 3\div 4\text{Å}^0$ , ví dụ: ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22); zeolit mao quản rộng (vòng 12÷20 oxy,  $\Phi = 7\div$  trên  $15\text{Å}^0$ , ví dụ: faujasit, mordenit, VPI-5, offretit).
- Theo tỷ số Si/Al: gồm Zeolit có hàm lượng silic thấp (Si/Al= 1÷1.5, ví dụ: A, X); hàm lượng silic trung bình (Si/Al= 2÷5, ví dụ: mordenit, chabazit, erionit, Y); hàm lượng silic cao (Si/Al > 10, ví dụ: ZSM-5, silicalit).

### *1.3.2. Tính chất hấp thụ của Zeolite*

Zeolit có khả năng hấp phụ rất cao nhờ cấu trúc tinh thể rỗng, các khoang trống chiếm khoảng 50% thể tích và diện tích bề mặt bên trong các khoang có thể đến  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ .

Trong thực tế zeolit có khả năng hấp phụ lớn ngay cả ở nhiệt độ cao, do nhiệt độ cao cơ cấu tinh thể vẫn bền. Nhờ vậy, có thể dùng làm chất xúc tác cho những phản ứng ở nhiệt độ cao.

Zeolit chỉ hấp phụ những chất mà kích thước phân tử của chúng nhỏ hơn kích thước cửa sổ đi vào tinh thể zeolit. Đây là tính hấp phụ chọn lọc của zeolit, còn được gọi là rây phân tử, do các cửa sổ đi vào tinh thể có kích thước rất đồng đều. Áp dụng tính chất này, sự trao đổi cation được thực hiện để có được kích thước cửa sổ tinh thể thích hợp cho sự hấp phụ một loại phân tử mong muốn, được sử dụng để tách các phân tử có kích thước khác nhau ra khỏi hỗn hợp của chúng.

Zeolit có khả năng hấp phụ cao ngay cả khi nồng độ chất hấp phụ rất thấp. Do đó, zeolit hầu như hấp phụ hoàn toàn một tạp chất nào đó trong quá trình phản ứng. Zeolit có khả năng hấp phụ mạnh các chất

phân cực, đặc biệt là nước và hydrocarbon chưa bão hoà, do độ phân cực ở các thành ngăn của bộ khung tạo thành một thế hấp phụ tương đối lớn.

Trong thực tế tính hấp phụ và hiệu ứng rây phân tử của zeolit được áp dụng vào phương pháp phân tích và tinh luyện hỗn hợp khí, loại tạp chất trong nguyên liệu trước khi đưa vào sản xuất để giảm kích thước và bảo vệ thiết bị cũng như tránh ngộ độc xúc tác, tăng chất lượng sản phẩm.

### *1.3.3. Ứng dụng của Zeolite*

Việc tìm ra zeolit và tổng hợp được chúng đã tạo nên bước ngoặt lớn trong công nghệ hoá học, ứng dụng zeolit không những làm tăng về cả số lượng, chất lượng của các quá trình mà còn góp phần nâng cao hiệu suất.

Trong xử lý môi trường, zeolit được dùng làm chất hấp phụ các khí thải trong nhà máy, động cơ. Ngoài ra, zeolit được dùng làm chất hấp phụ các kim loại nặng, độc tố hữu cơ... trong nước thải công nghiệp.

Trong nông nghiệp, zeolit được dùng để cải tạo đất, chống chua, khô cằn, nâng cao hiệu quả phân bón, thuốc trừ sâu, diệt cỏ tăng năng suất và chất lượng sản phẩm, bảo quản một số nông sản sau thu hoạch, làm chất vi lượng trong thức ăn gia súc, tẩy uế chuồng trại trong chăn nuôi.

Trong công nghiệp zeolit đã được dùng làm chất lọc, sấy khô bảo quản thực phẩm, làm chất tách, xúc tác cho các phản ứng trong hóa dầu. Ngoài ra zeolit được dùng để sản xuất chất tẩy rửa, xà phòng, làm xúc tác bazơ cho phản ứng điều chế nhiên liệu diesel sinh học, vật liệu từ tính



**CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

**2.1. Đối tượng nghiên cứu**

Đối tượng nghiên cứu của khóa luận này là các vật liệu hấp phụ amoni trong nước được điều chế từ bùn đỏ và cao lanh.

- Mục tiêu nghiên cứu:

Khoá luận tập trung vào việc xem xét khả năng hấp phụ amoni của các vật liệu được điều chế từ bùn đỏ và cao lanh.

- Nơi tiến hành:

Thực nghiệm được tiến hành tại Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ X-Ray và mẫu SEM được chụp tại Khoa Hóa – Đại học Khoa học Tự nhiên. Các phân tích để đánh giá kết quả nghiên cứu được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Khoa Môi trường.

**2.2. Dụng cụ và hóa chất**

<b>Dụng cụ và thiết bị</b>	<b>Hóa chất</b>
+ Bình định mức 25ml, 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml.	+ Amoni clorua ( NH <sub>4</sub> Cl)
+ Bình tam giác 250ml.	+ Axit HCl 1%.
+ Pipet 1ml, 2ml, 5ml, 10ml.	+ Dung dịch NaOH 50%.
+ Đũa khuấy thủy tinh.	+ Dung dịch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
+ Quả bóp cao su.	+ Bùn đỏ
+ Phễu lọc, máy đo quang.	+ Cao lanh đã tinh chế, cao lanh phú thọ.
+ Giấy lọc, giấy đo pH.	+ Thymol
+ Cân điện tử, tủ sấy hóa chất và dụng cụ, máy khuấy từ,...	+ Natri nitro pruxit.
	+ Dung dịch đệm OXH.

## **2.3. Các phương pháp nghiên cứu**

### *2.3.1. Phương pháp tổng quan tài liệu*

Thu thập, tổng hợp các tài liệu, các công trình nghiên cứu có liên quan đến vấn đề nghiên cứu. Các nghiên cứu, bài báo về loại bỏ amoni bằng phương pháp hấp phụ ở trong và ngoài nước. Bùn đỏ và các phương pháp biến tính, ... Từ đó, xác định các vấn đề, cũng như các thí nghiệm cần thiết cho việc tiến hành thực hiện các nội dung của khóa luận.

Nghiên cứu và lý giải các số liệu thực nghiệm.

Tìm hiểu tài liệu, sơ đồ, quy trình xử lý và hiện trạng về nước rác sau xử lý để có cái nhìn tổng quan trong việc xử lý amoni từ dòng thải vào nguồn tiếp nhận đạt tiêu chuẩn cho phép.

### *2.3.2. Các phương pháp thực nghiệm*

#### *2.3.2.1. Điều chế các vật liệu hấp phụ*

Mẫu 1 (M1): Bùn đỏ thô, được sấy khô ở 120°C, trong 24h

Mẫu 2 (M2): Bùn đỏ biến tính

Bước 1: Bùn đỏ khô được giã thành hạt có kích thước nhỏ, sau đó được cho thêm nước cất thành một hỗn hợp bùn đặc.

Bước 2: Hỗn hợp trên được cho thêm NaOH để nồng độ kiềm trong bùn đỏ là 11%, sau đó được đem đun cách thủy trong vòng 24h ở nhiệt độ trong khoảng  $\leq 100^{\circ}\text{C}$ .

Bước 3: Bùn đỏ sau khi được đun cách thủy đem đi rửa lại bằng nước cất để đưa về trung tính, lọc qua giấy lọc và đem sấy khô ở 115°C.

Bước 4: Giã bùn đỏ đã được sấy khô thành những hạt có kích thước từ 0,5-1 mm làm vật liệu dùng để nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni.

Mẫu 3 (M3): Dịch lọc ( Bùn đỏ + dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7%) và cao lanh tinh chế

Bước 1: Bùn đỏ nguyên gốc khô được giã thành các hạt có kích thước nhỏ, sau đó cho thêm dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7% để hòa tan, khuấy trong 2h, để dung dịch lắng xuống rồi lọc lấy dịch trong.

*Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đông Kim Loan*

*Sinh viên: Phạm Văn Ước*

Bước 2: Lấy dịch lọc và dung dịch NaOH 12,8% hòa tan vào cao lanh tinh chế, khuấy dung dịch trên trong 2h tại nhiệt độ phòng. Sau đó cho vào bình cầu để yên 24h.

Bước 3: Đun cách thủy với sinh hàn hồi lưu, đun hỗn hợp trong 5h ( $T^{\circ} \geq 90^{\circ}\text{C}$ ) để nguội, gạn nước bề mặt và rửa sản phẩm bằng nước cất cho tới pH= 8, lọc qua giấy lọc và đem sấy khô ở  $120^{\circ}\text{C}$ .

Bước 4: Giã sản phẩm đã được sấy khô thành những hạt có kích thước nhỏ làm vật liệu hấp phụ để nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni.

#### *2.3.2.2. Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ*

Phần này bao gồm các nghiên cứu: thời gian cân bằng hấp phụ, ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng của nồng độ amoni đến hiệu quả xử lý amoni của các vật liệu đã điều chế và xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu theo phương pháp tĩnh.

##### *a) Thời gian cân bằng hấp phụ*

Chuẩn bị 3 mẫu để lắc trong các khoảng thời gian 1h, 1.5h, 2h, 2.5h, 3h, 3.5h, 4h, 4.5h, 5h. Mỗi mẫu thực nghiệm tiến hành như sau:

- Cân 1g vật liệu đã chuẩn bị như mục 2.3.2.1 cho vào bình nón 250ml, thêm 150ml  $\text{NH}_4^+$  nồng độ 100 mg/l.
- Đem các bình nón trên đi lắc trong các khoảng thời gian khác nhau.
- Sau khi lắc, gạn lấy phần nước trong và đem li tâm, sau đó lọc lại bằng giấy lọc để được dung dịch trong suốt.
- Hút 1ml mẫu sau lọc định mức vào bình 25ml. Sau đó hút 1ml dung dịch sau khi định mức cho vào ống nghiệm và thêm 4ml nước cất. Lần lượt thêm các loại thuốc thử như mô tả trong mục 2.3.3.1.b.
- Để yên 5 phút và đem đi đo quang ở bước sóng 694nm.

##### *b) Ảnh hưởng của pH*

Chuẩn bị mẫu để lắc ở các pH: 3, 4, 6, 7. Mỗi mẫu thực nghiệm tiến hành như sau:

- Cân 0,5g vật liệu đã chuẩn bị như mục 2.3.2.1 cho vào bình nón 250ml, thêm 100ml  $\text{NH}_4^+$  nồng độ 100 mg/l. Điều chỉnh đến các giá trị pH theo mong muốn bằng axit HCl 0,1N. Dem các mẫu đã chuẩn bị đi lắng trong thời gian là 3h.

- Mẫu sau lắng được gạn lấy phần trong để đi li tâm. Sau đó lọc lại bằng giấy lọc để được dung dịch trong suốt.

- Hút 1ml mẫu sau lọc cho vào bình định mức 25ml, định mức đến vạch.

- Hút 1ml mẫu từ bình định mức 25ml cho vào ống nghiệm và thêm 4ml nước cất. Lần lượt cho các hóa chất như phần a, để yên 5 phút rồi đem đo quang ở bước sóng 694nm.

### *c) Ảnh hưởng của nồng độ amoni*

Chuẩn bị 6 mẫu để lắng ở các khoảng nồng độ: 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l, 200 mg/l. Mỗi mẫu thực nghiệm được tiến hành như sau:

- Cân 0,5g vật liệu cho vào bình nón 250ml. Pha ở mỗi khoảng nồng độ với thể tích 100ml và cho vào bình nón.

- Dem các mẫu đã chuẩn bị đi lắng trong thời gian là 3h.

- Mẫu sau lắng được tiếp tục tiến hành thí nghiệm giống như xác định ảnh hưởng của pH.

### *2.3.2.3. Nghiên cứu xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo phương pháp động*

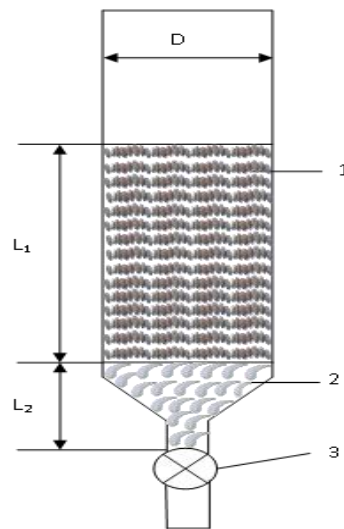
Tiến hành quá trình hấp phụ động để nghiên cứu khả năng xử lý amoni thực tế của vật liệu. Vật liệu được sử dụng để nghiên cứu là dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế (M3).

### **Thiết kế hệ thống**

#### *Các thông số của hệ thống lọc*

- Cột lọc được sử dụng là ống nhựa có đường kính  $d = \text{cm}$ . Chiều cao cột lọc là 25cm. Có van điều chỉnh tốc độ nước đầu ra ở dưới.

- Kích thước hạt của vật liệu là: 0.5 - 1mm
- Khối lượng vật liệu nhồi vào cột lọc: 1g tương đương với chiều dày là 1cm (Chú ý: vật liệu lọc trước khi được nhồi vào cột phải được ngâm ít nhất 8h trong nước cất để đuổi khí hoặc đuổi khí bằng máy hút chân không)
- Chiều cao cột nước chính là chiều dày của lớp vật liệu lọc
- Cột lọc được thiết kế là hệ chảy gián đoạn tức là khi hệ không hoạt động chúng ta có thể khóa van nước đầu ra phía dưới cột. Tuy nhiên không được để khô vật liệu lọc nên trong cột lúc nào cũng phải chứa nước.



Hình 2.1 Hệ thống cột lọc

Chú thích: 1: Vật liệu lọc dịch bùn đỏ + Cao lanh tinh chế.

2: Bông thủy tinh.

3: Van điều chỉnh.

D: Đường kính 1cm.

L1: Chiều dày vật liệu.

L2: Chiều dày lớp bông.

### 2.3.3. Phương pháp đánh giá

#### 2.3.3.1. Phương pháp xác định đặc trưng cấu trúc vật liệu

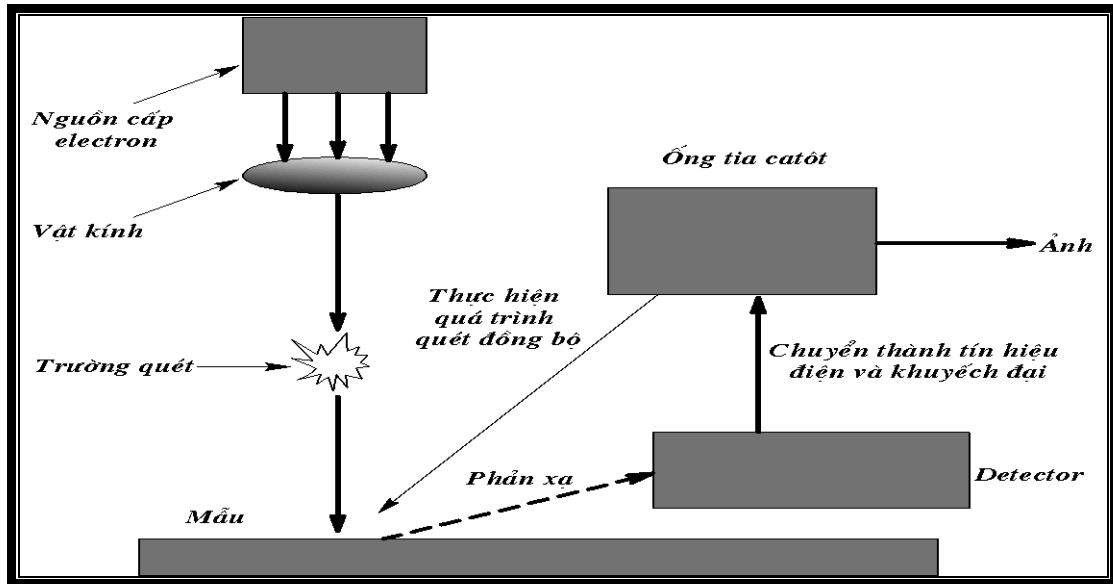
##### a) Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

Phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM) là phương pháp được sử dụng để nghiên cứu hình thể, kích thước và hình dạng vi tinh thể do khả năng phóng đại tạo ảnh rõ nét và chi tiết. Nguyên lý hoạt động của thiết bị như sau: sử dụng các chùm electron thứ

*Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đồng Kim Loan*

*Sinh viên: Phạm Văn Ước*

cấp phát ra từ một mẫu vật được chiếu sáng bởi một chùm electron năng lượng cao (0,5 ÷ 35kV). Khi các chùm electron này quét lên trên bề mặt mẫu vật, chúng sẽ đập vào mẫu và tạo ra một tập hợp hạt thứ cấp đi tới detector. Tại đây, nó được chuyển thành tín hiệu điện, và sau khi được khuếch đại sẽ đi tới ống tia catot rồi được quét lên ảnh.



Hình 2.2 Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét

Phương pháp SEM cho phép xác định được kích thước trung bình và hình dạng tinh thể của các hạt, cũng như các vật liệu có cấu trúc tinh thể khác.

### b) Phương pháp nhiễu xạ Ronghen

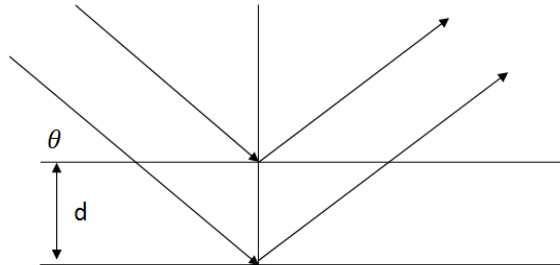
Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD) cho ta các thông tin về các pha tinh thể trong mẫu, độ hoàn thiện của tinh thể và xác định kích thước hạt. Đối với vật liệu nano, xác định kích thước tinh thể bằng nhiễu xạ tia X là phương pháp nhanh, không làm hỏng mẫu và đã được thử nghiệm từ lâu. Nguyên lý chung của phương pháp là dựa vào ảnh hưởng khác nhau của kích thước hạt lên ảnh nhiễu xạ. Các tia X đến bề mặt của cấu trúc mạng tinh thể, tại các nút mạng chúng bị phản xạ và giao thoa. Khi đi qua các khe giữa của nút mạng này, ta sẽ thu được cực đại giao thoa khi thỏa mãn điều kiện Bragg:

$$D = 2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Với:  $\lambda$  : bước sóng của tia X.

D: khoảng cách giữa 2 mặt phẳng mạng liên tiếp nhau.

$\theta$  : góc tới của chùm tia X.



Hình 2.3 Sự tán xạ của tia X từ các mặt phẳng tinh thể

Đây chính là hệ thức Vulf – Bragg, phương trình cơ bản dùng để nghiên cứu cấu trúc mạng tinh thể. Từ công thức trên, khi biết các giá trị góc quét, ta có thể xác định được d. So sánh giá trị của d với d chuẩn, sẽ xác định được thành phần, cấu trúc mạng tinh thể của chất cần nghiên cứu (vì mỗi chất có giá trị d đặc trưng riêng). Vì thế phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu.

*c) Phân tích xác định nồng độ amoni theo phương pháp so màu với thuốc thử thymol*

Sử dụng phương pháp phân tích để đánh giá hiệu quả xử lý amoni.

• Nguyên tắc:

Phân tích amoni dựa trên phương pháp indothymol: phản ứng của amoni và hypochlorite với sự có mặt của xúc tác thymol tạo thành hợp chất indothymol màu xanh đậm. Đo ở bước sóng 694nm. Giới hạn phát hiện từ 0,1 - 1,2mg/l N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

• Quy trình:

Phương trình đường chuẩn  $y = 0,9612x + 0,02$  (phụ lục).

Tỷ lệ pha loãng 1/25 mẫu phân tích → 1/5 mẫu đo quang.

- Hút V(ml) mẫu
- Thêm 1 giọt natrinitropruxit → lắc đều
- Thêm 1 giọt dung dịch đậm OXH → lắc đều
- Thêm 2 giọt thymol →lắc đều
- Định mức lên 5ml

Dung dịch nếu có amoni sẽ chuyển sang màu xanh

Để yên 5 phút rồi đem đo quang ở bước sóng 694 nm

### *2.3.3.2. Phương pháp xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ và tính toán tải trọng hấp phụ cực đại*

#### *a) Phương trình Langmuir*

Mô hình tính toán cho các phương pháp hấp phụ, trao đổi ion thường sử dụng là phương trình Langmuir.

Khi thiết lập phương trình hấp phụ Langmuir, người ta xuất phát từ các giả thiết sau:

- + Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định
- + Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân.
- + Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các trung tâm là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Thuyết hấp phụ Langmuir được mô tả bởi phương trình:

$$C_r = C_m \cdot \frac{bC_l}{1 + b.C_l}$$

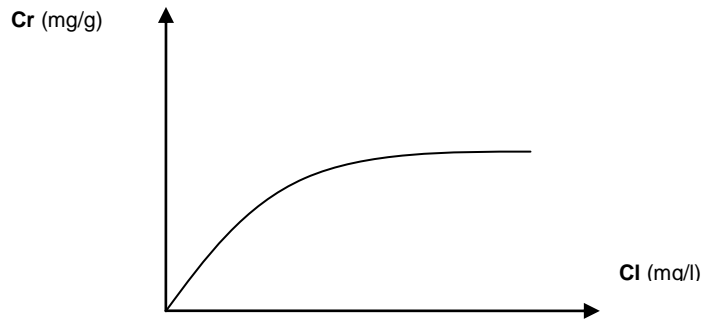
Trong đó:

$C_m$ : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

$C_r, C_l$ : dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng



b: hệ số của phương trình Langmuir (được xác định từ thực nghiệm)



Hình 2.4 Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

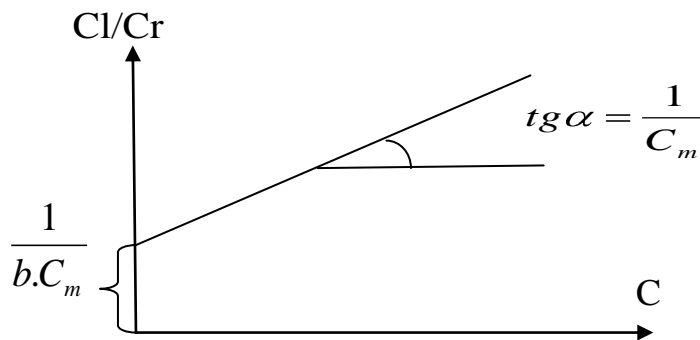
Để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir, ta có thể viết phương trình này ở dạng:

$$\frac{C_l}{C_r} = \frac{1}{b \cdot C_m} + \frac{C_l}{C_m}$$

Đường biểu diễn  $C_l/C_r$  phụ thuộc vào  $C_l$  là đường thẳng có độ dốc  $x=1/C_m$  và cắt trục tung tại  $1/b \cdot C_m$

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

**Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu**



Hình 2.5 Đồ thị để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir

**b) Phương trình Freundlich**

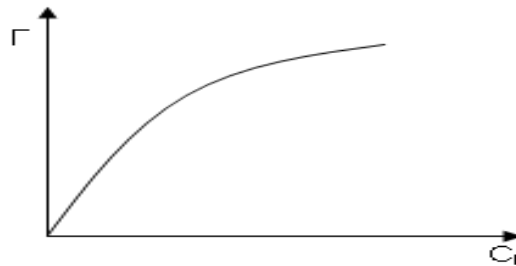
Mô hình Freundlich giả thiết rằng quá trình hấp phụ là đơn lớp, sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt không đồng nhất và có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ. Mô hình Freundlich được mô tả bởi phương trình:

$$\Gamma = k.C^{1/n}$$

Trong đó:

$\Gamma$ ,  $C$ : dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng

$k$ ,  $n$ : hệ số của phương trình Freundlich, được suy ra từ các giá trị thực nghiệm

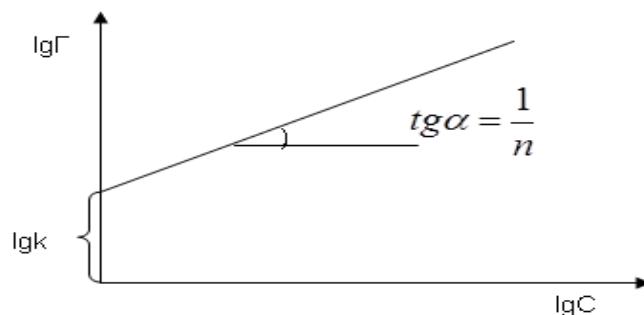


Hình 2.6 Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Để tìm hệ số  $a$ ,  $n$  của phương trình Freundlich, phương trình (\*) được viết lại như sau:

$$\lg \Gamma = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg C$$

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\lg C_r$  vào  $\lg C_l$  để tìm các hằng số  $a$ ,  $n$  của phương trình Freundlich.



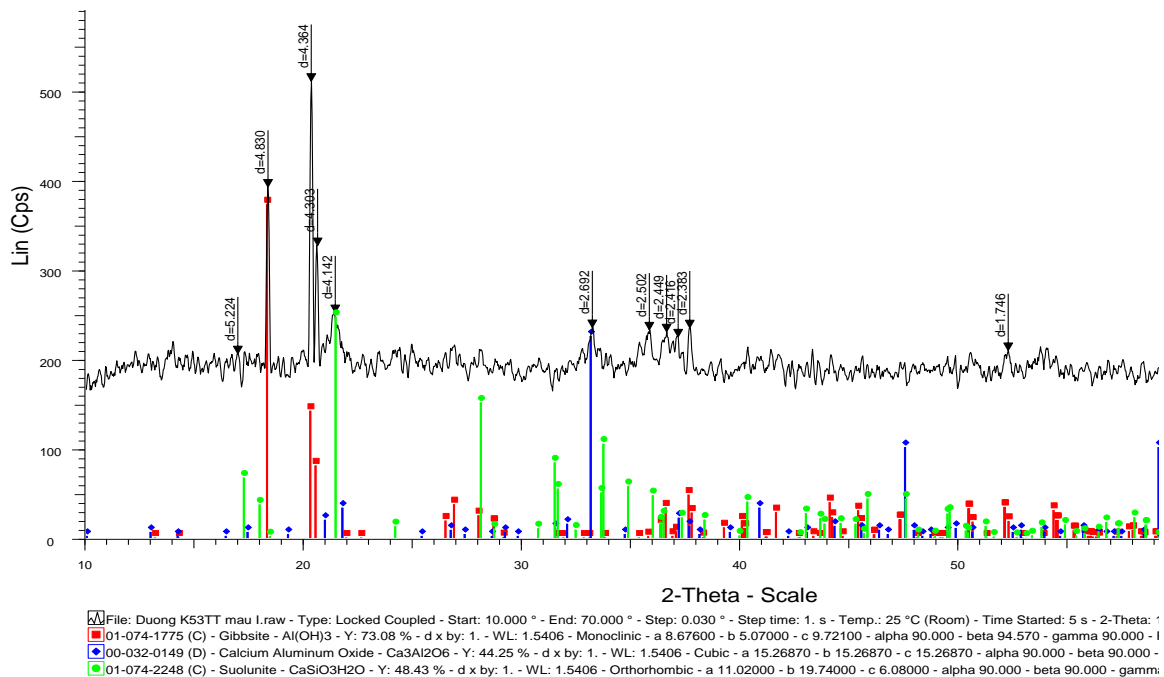
Hình 2.7 Đồ thị để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir

## CHƯƠNG III

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Kết quả xác định đặc trưng cấu trúc của vật liệu

##### 3.1.1. Vật liệu M1 (Bùn đỏ nguyên gốc)

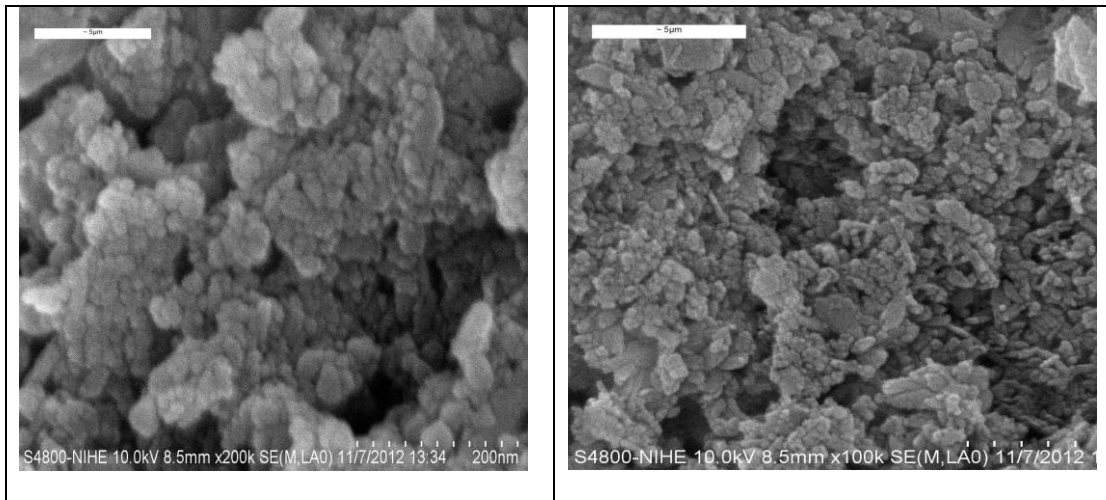


Hình 3.1 Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của vật liệu M1

Từ giản đồ nhiễu xạ Ronghen của vật liệu nhận thấy :

Trong bùn đỏ có mặt chủ yếu gibbsite - Al(OH)<sub>3</sub>, canxi nhôm oxit - Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> và suolunite - CaSiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. Phổ của vật liệu tại góc quét 2θ = 18,3° pic của Gibbsite xuất hiện với độ cao lớn hơn cả (380 Cps), tiếp đến là canxi nhôm oxit ở 2θ = 21,4° có cường độ 260 Cps và cuối cùng là suolunite xuất hiện với cường độ cao nhất là 240 Cps ở góc quét 2θ = 34,2°.

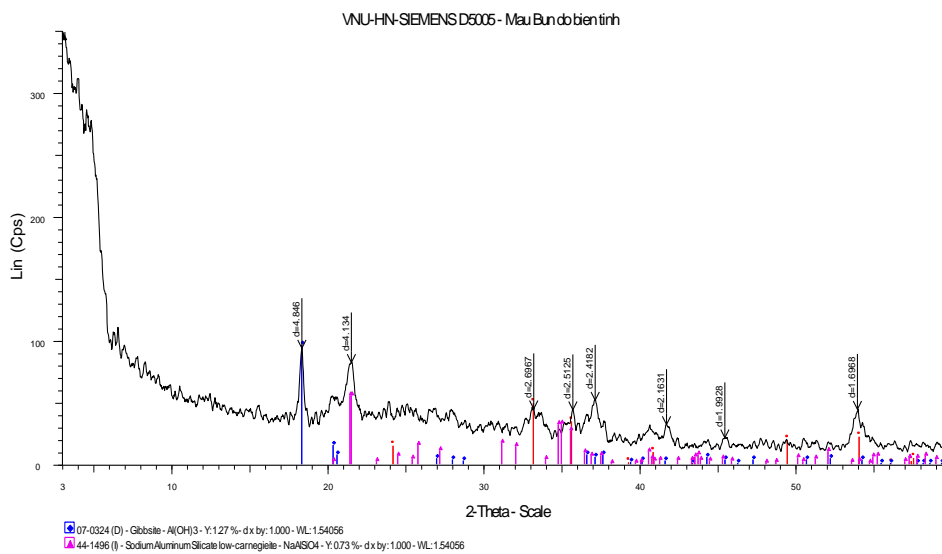
Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu M1 trên hình 12 nhận thấy các hạt có kích thước không đồng đều nhau cỡ khoảng 10÷26nm. Các hạt gắn với nhau tạo thành những cụm lớn hơn, tạo nên một bề mặt tính xốp có khả năng hấp phụ.



Hình 3.2 Ảnh SEM của vật liệu M1

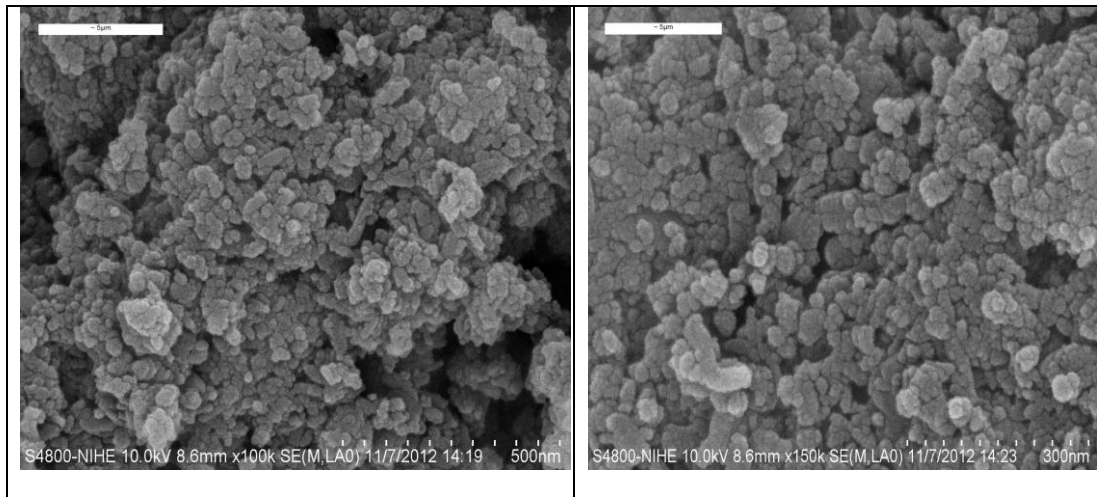
(Bùn đỏ nguyên gốc, sấy khô ở 120°C trong 24h)

### 3.1.2. Vật liệu M2 (Bùn đỏ biến tính)



Hình 3.3 Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của vật liệu M2

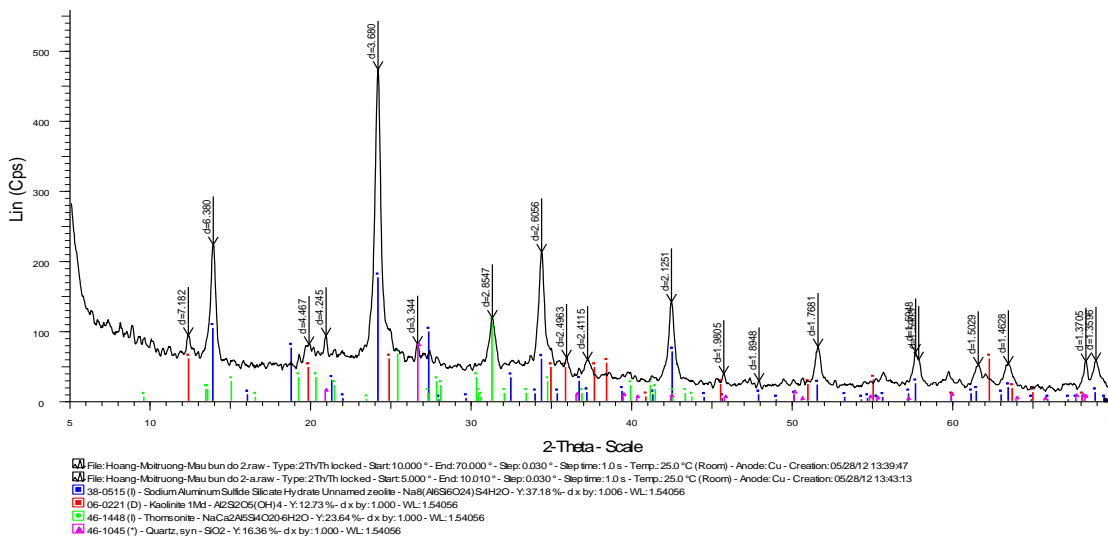
Từ phổ xạ tia X của vật liệu bùn đỏ biến tính ta thấy, trong vật liệu vẫn có  $Al(OH)_3$  với tỷ lệ cao nhất và đã thấy xuất hiện carnegieite ( $NaAlO_4$ ) với tỷ lệ cao thứ hai. Pic của vật liệu giống zeolit này nhận được ở  $d = 4.134$  với  $2\theta = 21.4^\circ$ .



Hình 3.4 Ảnh SEM của vật liệu M2

Các kết quả chụp ảnh qua kính hiển vi điện tử quét trên hình 14 của vật bùn đỏ đã biến tính cho thấy quá trình thủy luyện đã làm vê tròn các hạt vật liệu, tạo ra kích thước đồng đều và nhỏ hơn so với bùn đỏ thô. Ở mẫu vật liệu đã biến tính các cụm hạt xuất hiện nhiều hơn. Điều này có thể giải thích thông qua quá trình chế tạo vật liệu. Bùn đỏ biến tính đã được bổ sung NaOH và đun cách thủy, do đó bùn đỏ có thể biến tính chuyển sang một loại zeolit mới.

### 3.1.3. Vật liệu M3 (Dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế)

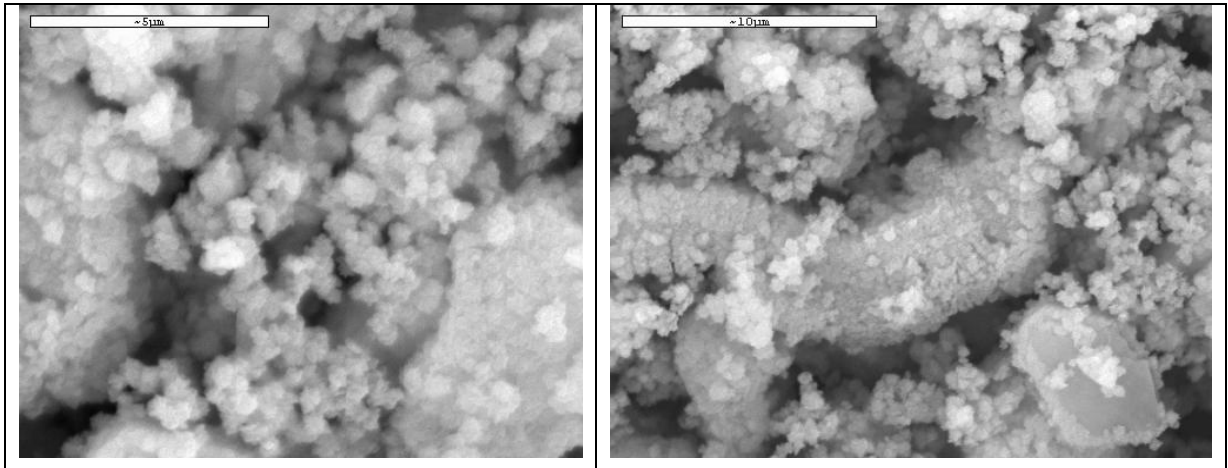


Hình 3.5 Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của vật liệu M3

Từ giản đồ phổ XRD cho thấy đã tổng hợp được tinh thể có cấu trúc đơn vị cơ sở  $(Al_6Si_6O_{24})_6$ - giống zeolit NaA từ dung dịch hoà tách trong bùn đỏ với cao lanh, nhưng xuất hiện sự tổ hợp của lưu huỳnh ở dạng sulfua trong

tinh thể với công thức cộng là  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Tại góc quét  $2\theta = 24,2^\circ$  pic của tinh thể xuất hiện với cường độ khá lớn (200 Cps).

Ngoài ra còn thấy xuất hiện cao lạnh có cường độ khoảng 80 Cps ở các góc quét  $2\theta = 13,4; 24,9$  và  $62,3^\circ$ ; khoáng thomsonite ( $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_4\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) tại góc  $2\theta = 21,3^\circ$  có cường độ tương đối lớn (135 Cps) và quartz ở góc quét  $2\theta = 26,7^\circ$  có cường độ 90 Cps.



*Hình 3.6 Mẫu chụp SEM của vật liệu M3*

Ảnh SEM của mẫu vật liệu M3 được tổng hợp từ dịch hòa tách bùn đỏ với cao lạnh theo tỷ lệ tính toán đã cho ra sản phẩm là những hạt vật liệu tròn, hình cầu có cấu trúc đơn vị cơ sở giống zeolit với kích thước rất đồng đều và nhỏ hơn nhiều so với vật liệu 1 ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Các hạt này có mật độ lớn lớn, nằm phủ trên bề mặt của các khoáng khác như cao lạnh, thomsonite và quartz.

### **3.2. Khảo sát khả năng hấp thụ của các vật liệu**

#### *3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ*

Với mục đích xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ, chúng tôi đã tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ theo thời gian cho các vật liệu hấp phụ trên.

- Nồng độ ban đầu: 100mg/l.
- Thời gian hấp phụ: 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, 4h30, 5h.
- Thể tích hấp phụ ban đầu: 150ml.
- Khối lượng chất hấp phụ: 1g.

$C_0$  và  $C_1$  là nồng độ tại thời điểm ban đầu và sau thời gian hấp phụ.

Sau 30 phút lấy 10ml mẫu đem phân tích.

Mẫu 1. Bùn đỏ thô, sấy khô ở 120°C trong 24h

*Bảng 3.1 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu bùn đỏ thô*

Thời gian	1h (150ml)	1h30 (140)	2h (130)	2h30 (120)	3h (110)	3h30 (100)	4h (90)	4h30 (80)	5h (70)
Abs	0,352	0,346	0,336	0,325	0,315	0,298	0,286	0,285	0,284
X(mg/l)	0,345	0,339	0,328	0,317	0,306	0,289	0,277	0,275	0,274
C <sub>0</sub> (mg/l)	100	43,125	42,37	41	39,62	38,37	36,12	34,62	34,375
C <sub>1</sub> (mg/l)	43,125	42,375	41	39,62	38,37	36,12	34,62	34,37	34,25
m <sub>0</sub> (mgN)	15	6,0375	5,508	4,92	4,358	3,837	3,251	2,77	2,406
m <sub>1</sub> (mgN)	6,468	5,932	5,33	4,755	4,221	3,612	3,116	2,75	2,39
Cr (mgN/g)	8,532	8,637	8,815	8,98	9,117	9,342	9,477	9,497	9,513
Hiệu suất(%)	56,875	57,625	59	60,38	61,63	63,88	65,38	65,63	65,75

Qua kết quả khảo sát của vật liệu hấp phụ (M1) cho thấy nồng độ amoni giảm khá nhanh từ những giờ đầu tiên, sau khoảng 4h nồng độ amoni hầu như không thay đổi, vậy thời điểm đạt cân bằng hấp phụ là 4h.

Mẫu 2. Bùn đỏ biến tính

*Bảng 3.2 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu bùn đỏ biến tính*

Thời gian	1h (150ml)	1h30 (140)	2h (130)	2h30 (120)	3h (110)	3h30 (100)	4h (90)	4h30 (80)	5h (70)
Abs	0,346	0,342	0,328	0,32	0,315	0,302	0,29	0,286	0,284
X(mg/l)	0,339	0,334	0,32	0,312	0,306	0,293	0,281	0,276	0,274
C <sub>0</sub> (mgN/l)	100	42,37	41,75	40	39	38,25	36,62	35,12	34,5
C <sub>1</sub> (mgN/l)	42,37	41,75	40	39	38,25	36,62	35,12	34,5	34,25
m <sub>0</sub> (mgN)	15	5,932	5,427	4,8	4,29	3,82	3,296	2,81	2,415
m <sub>1</sub> (mgN)	6,356	5,845	5,2	4,68	4,207	3,662	3,161	2,76	2,397
Cr (mgN/g)	8,644	8,731	8,958	9,078	9,16	9,322	9,457	9,507	9,525
Hiệu suất(%)	57,63	58,25	60	61	61,75	63,38	64,88	65,5	65,75

Qua kết quả khảo sát của vật liệu hấp phụ (M2) cho thấy nồng độ amoni giảm khá nhanh từ những giờ đầu tiên, sau khoảng 4h30 nồng độ amoni hầu như không thay đổi, vậy thời điểm đạt cân bằng hấp phụ là 4h30.



Mẫu 3. Dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế

*Bảng 3.3 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế*

Thời gian	1h (150ml)	1h30 (140)	2h (130)	2h30 (120)	3h (110)	3h30 (100)	4h (90)	4h30 (80)	5h (70)
Abs	0,312	0,301	0,289	0,282	0,28	0,275	0,264	0,262	0,261
X(mgN/l)	0,303	0,292	0,279	0,272	0,27	0,265	0,253	0,251	0,2507
C <sub>0</sub> (mgN/l)	100	37,875	36,5	34,87	34	33,75	33,12	31,62	31,375
C <sub>1</sub> (mgN/l)	37,87	36,5	34,87	34	33,75	33,12	31,62	31,37	31,337
m <sub>0</sub> (mgN)	15	5,302	4,745	4,185	3,74	3,375	2,981	2,53	2,196
m <sub>1</sub> (mgN)	5,681	5,11	4,533	4,08	3,712	3,312	2,846	2,51	2,193
Cr (mgN/g)	9,319	9,511	9,723	9,828	9,856	9,919	10,05	10,07	10,077
Hiệu suất(%)	62,13	63,5	65,13	66	66,25	66,88	68,38	68,63	68,663

Qua kết quả khảo sát của vật liệu hấp phụ (M3) cho thấy nồng độ amoni giảm khá nhanh từ những giờ đầu tiên, sau khoảng 4h nồng độ amoni hầu như không thay đổi, vậy thời điểm đạt cân bằng hấp phụ là 4h.

• **Kết luận:**

Qua kết quả khảo sát của 3 vật liệu hấp phụ trên cho thấy nồng độ amoni giảm khá nhanh từ những giờ đầu tiên và đạt được thời gian cân bằng hấp phụ ở các thời gian khác nhau. Nhưng sau khoảng 3h hiệu suất hấp phụ amoni của 3 vật liệu hầu như không thay đổi, vậy ta chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 3h để làm các thí nghiệm tiếp theo.

*3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH*

Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ amoni được khảo sát trong vùng pH = 3 - 7 với điều kiện:

- Nồng độ ban đầu: 100mg/l.
- Thể tích dung dịch hấp phụ: 20ml.

*Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đồng Kim Loan*

*Sinh viên: Phạm Văn Ước*

- Khối lượng chất hấp phụ: 0,2g.
- Thời gian hấp phụ: 3h.

Trong đó: Camoni = 100mg/l vậy trong 20ml có 2mg.

$C_1$  nồng độ sau hấp phụ pha lỏng

$m_1$  số mgN còn lại trong pha lỏng

$$Cr = m_o - m_1$$

Mẫu 1. Bùn đỏ thô, sấy khô ở 120°C trong 24h

*Bảng 3.4 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo pH của vật liệu bùn đỏ thô*

pH	3	4	6	7
Abs	0,612	0,592	0,576	0,549
X	0,615	0,595	0,579	0,552
$C_0$ (mgN/l)	100	100	100	100
$C_1$ (mgN/l)	76,875	74,375	72,375	69
$m_o$ (mgN)	2mg	2mg	2mg	2mg
$m_1$ (mgN)	1,383	1,338	1,302	1,242
Cr (mgN/g)	3,085	3,31	3,49	3,79

Từ kết quả trên ta thấy, trong vùng pH = 3 - 4 nồng độ hấp phụ hầu như không thay đổi, tuy nhiên đến pH = 6 - 7 hiệu suất hấp phụ có xu hướng giảm xuống

Mẫu 2. Bùn đỏ biến tính

*Bảng 3.5 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo pH của vật liệu bùn đỏ biến tính*

pH	3	4	6	7
Abs	0,596	0,57	0,547	0,539
X	0,599	0,572	0,548	0,54
C <sub>0</sub> (mgN/l)	100	100	100	100
C <sub>1</sub> (mgN/l)	74,875	71,5	68,5	67,5
m <sub>0</sub> (mgN)	2mg	2mg	2mg	2mg
m <sub>1</sub> (mgN)	1,347	1,287	1,233	1,215
Cr(mgN/g)	3,265	3,565	3,835	3,925

Từ kết quả trên ta thấy, trong vùng pH = 3 - 4 hiệu suất quá trình hấp phụ hầu giảm dần; tuy nhiên đến pH = 6 – 7 hiệu suất hấp phụ không thay đổi.

Mẫu 3. Dịch lọc bùn đỏ + cao lạnh tinh chế

*Bảng 3.6 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo thời gian của vật liệu dịch lọc bùn đỏ + cao lạnh tinh chế*

pH	3	4	6	7
Abs	0,496	0,47	0,448	0,401
X	0,495	0,468	0,445	0,396
C <sub>0</sub> (mgN/l)	100	100	100	100
C <sub>1</sub> (mgN/l)	61,875	58,5	55,625	49,5
m <sub>0</sub> (mgN)	2mg	2mg	2mg	2mg
m <sub>1</sub> (mN)	1,113	1,053	1,001	0,891
Cr (mgN/g)	4,435	4,735	4,995	5,545

Từ kết quả trên ta thấy, trong vùng pH = 3 - 4 hiệu suất quá trình hấp phụ có xu hướng giảm dần; tuy nhiên đến pH = 6 - 7 hiệu suất hấp phụ không thay đổi và giảm dần. Nguyên nhân ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ amoni trên bùn đỏ biến tính được giải thích là do sự

hấp phụ cạnh tranh của  $H^+$  và sự tích điện dương trên bề mặt vật liệu hấp phụ ở vùng pH thấp.

### *3.2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu*

Để xác định khả năng hấp phụ của vật liệu, ta tiến hành khảo sát với các dung dịch amoni có các nồng độ ban đầu khác nhau: 25mg/l, 50mg/l, 75mg/l, 100mg/l, 150mg/l, 200mg/l (các dung dịch này được pha từ muối  $NH_4Cl$ ). Thực hiện quá trình hấp phụ:

- Thể tích hấp phụ: 100ml
- Khối lượng chất hấp phụ: 0,2g.
- Thời gian hấp phụ: 3h.

Thể tích dung dịch đo lại sau ly tâm là 18 ml.

Trong đó:  $C_1$  nồng độ sau hấp phụ pha lỏng

$m_1$  số mgN còn lại trong pha lỏng

$$m_2 = m_0 - m_1$$

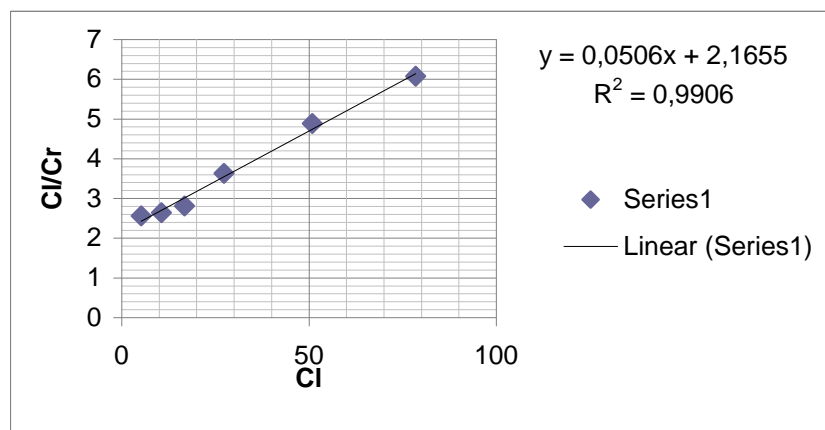
$$Cr = m_2 \times 1 : 0,2$$

Mẫu 3. Dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế

Bảng 3.7 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo nồng độ của vật liệu dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế

$C_o$ (mgN/l)	25	50	75	100	150	200
Abs	0,059	0,102	0,148	0,231	0,412	0,623
X	0,0416	0,085	0,134	0,219	0,407	0,628
$C_1$ (mg/l)	5,2	10,663	16,82	27,36	50,875	78,531
$m_o$ (mgN)	0,5	1	1,5	2	3	4
$m_1$ (mgN)	0,0936	0,191	0,302	0,492	0,915	1,413
$m_2$ (mg)	0,406	0,808	1,198	1,508	2,085	2,586
Cr (mg/g)	2,03	4,04	5,99	7,54	10,425	12,932
Cl/Cr	2,561	2,639	2,808	3,628	4,88	6,072

Đồ thị thu được có dạng đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Ở đây, chúng tôi sử dụng phương trình Langmuir để tìm ra tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.



Hình 3.7 Tải trọng hấp phụ theo Langmuir của dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế

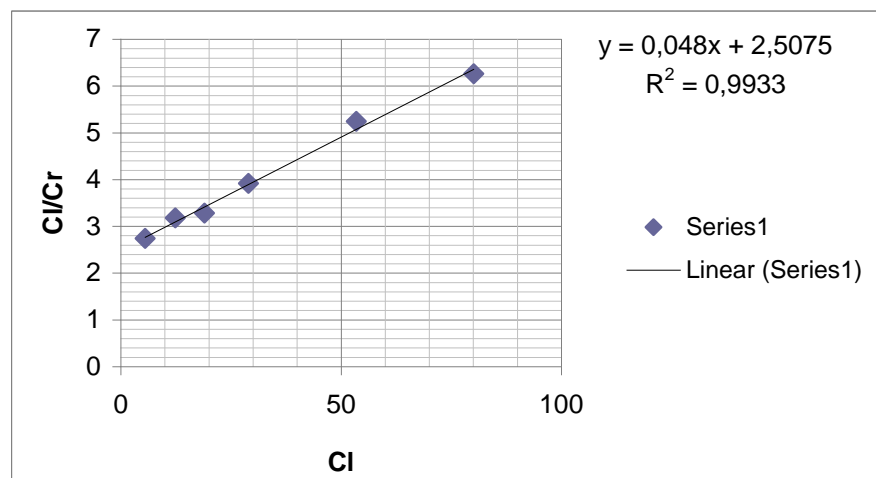
Vậy khả năng hấp phụ cực đại của vật liệu: 26 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

**Mẫu 2.** Bùn đỏ biến tính

*Bảng 3.8 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo nồng độ của vật liệu bùn đỏ biến tính*

C <sub>o</sub> (mg/l)	25	50	75	100	150	200
Abs	0,062	0,113	0,166	0,242	0,430	0,636
X	0,044	0,098	0,152	0,231	0,427	0,641
C <sub>1</sub> (mgN/l)	5,5	12,36	19,02	28,97	53,44	80,09
m <sub>o</sub> (mgN)	0,5	1	1,5	2	3	4
m <sub>1</sub> (mgN)	0,099	0,222	0,342	0,521	0,961	1,441
m <sub>2</sub> (mgN)	0,401	0,778	1,158	1,479	2,039	2,559
Cr = (mgN/g)	2,005	3,89	5,79	7,395	10,195	12,795
Cl/Cr	2,743	3,177	3,284	3,917	5,241	6,259

Đồ thị thu được có dạng đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Ở đây, chúng tôi sử dụng phương trình Langmuir để tìm ra tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.



*Hình 3.8 Tải trọng hấp phụ theo Langmuir của bùn đỏ biến tính*

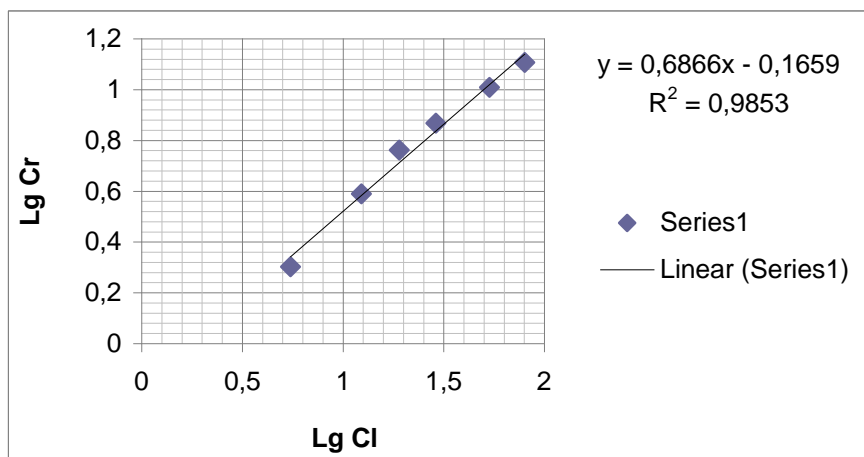
Vậy khả năng hấp phụ cực đại của vật liệu: 22 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

- Phương trình Freundlich

Mẫu 2. Bùn đỏ biến tính

Bảng 3.9 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo nồng độ của vật liệu bùn đỏ biến tính

C <sub>1</sub> (mg/l)	5,5	12,36	19,02	28,97	53,44	80,09
Cr = (mgN/g)	2,005	3,89	5,79	7,395	10,195	12,795
Lg C <sub>1</sub>	0,74	1,092	1,279	1,461	1,727	1,903
Lg Cr	0,302	0,589	0,762	0,868	1,008	1,107



Hình 3.9 Tải trọng hấp phụ theo Freundlich của bùn đỏ biến tính

Đồ thị thu được có hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9853$  chứng tỏ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich.

$$\text{Hệ số } n = 1/\text{tg } 0,1659 = 345,362$$

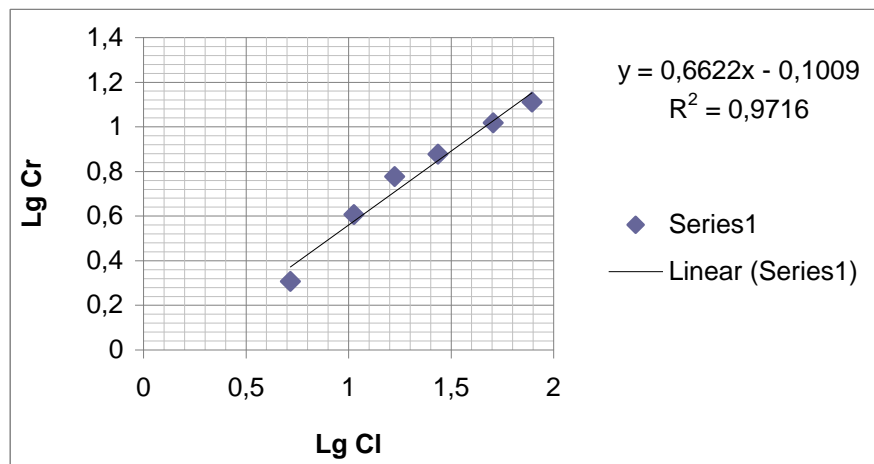
$$\Gamma = k.C^{1/n} \text{ Hệ số } k = 1,995.$$

Quá trình hấp phụ amoni tuân theo đẳng nhiệt Freundlich có hệ số  $k = 1,995$  cho thấy quá trình hấp phụ tương đối tốt và diễn ra một cách thuận lợi.

Mẫu 3. Dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế

Bảng 3.10 Khảo sát khả năng hấp phụ amoni theo nồng độ của vật liệu dịch lọc bùn đỏ + cao lanh tinh chế

C <sub>1</sub> (mgN/l)	5,2	10,663	16,82	27,36	50,875	78,531
Cr = (mgN/g)	2,03	4,04	5,99	7,54	10,425	12,932
Lg Cl	0,716	1,027	1,225	1,437	1,706	1,895
Lg Cr	0,307	0,606	0,777	0,877	1,018	1,111



Hình 3.10 Tải trọng hấp phụ theo Freundlich của dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế

Đồ thị thu được có hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9716$  chứng tỏ phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich.

Hệ số  $n = 1/ \text{tg } 0,1009 = 567,849$ .

$$\Gamma = k.C^{1/n}$$

Hệ số  $k = 2,024$ .

Quá trình hấp phụ tuân theo đẳng nhiệt Freundlich có hệ số  $k = 2,024$  cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra tốt và thuận lợi.



**3.3. Khảo sát khả năng xử lý amoni của vật liệu dịch bùn đỏ + cao lanh tinh chế bằng mô hình động**

Cho dung dịch  $NH_4^+$  20mg/l chạy qua cột lọc với 2 tốc độ lần lượt là 2ml/phút và 0,5ml/phút. Xác định nồng độ  $NH_4^+$  ở đầu ra theo thời gian ta thu được kết quả trong bảng sau:

+ Vận tốc 2ml/phút.

*Bảng 3.11 Khả năng hấp phụ của vật liệu với mẫu nước pha (tốc độ 2ml/phút)*

Thời gian(ph)	10	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90	95	100	105
Thể tích (ml)	20	40	60	80	100	120	140	150	160	170	180	190	200	210
Nồng độ $NH_4^+$	-	0,1	0,13	0,19	0,25	0,48	0,65	0,72	0,84	0,96	1,18	1,26	1,34	1,51

+ Vận tốc 0,5ml/phút

*Bảng 3.12 Khả năng hấp phụ của vật liệu với mẫu nước pha (tốc độ 0,5ml/phút)*

Thời gian (ph)	10	20	30	60	120	240	300	360	420	540	600	660	720	780	820
Thể tích (ml)	5	10	15	30	60	120	150	180	210	270	300	330	360	390	410
$NH_4^+$ (mg/l)	-	-	-	0,09	0,14	0,22	0,36	0,42	0,56	0,68	0,94	1,16	1,24	1,36	1,51

Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đồng Kim Loan

Sinh viên: Phạm Văn Ước

Qua kết quả bảng 3.11 và bảng 3.12 cho thấy, với 1g vật liệu đã chế tạo được có thể xử lý được 210 ml nước pha có nồng độ amoni ban đầu 20mg/l xuống mức tiêu chuẩn về hàm lượng amoni trong nước sinh hoạt nếu cho dung dịch chảy qua cột với vận tốc 2ml/phút và xử lý được 410 ml dung dịch trên nếu cho chảy qua cột với vận tốc 0,5ml/phút.

Kết quả cho thấy hiệu quả hấp phụ giảm khi tăng tốc độ dòng (giảm thời gian tiếp xúc). Mức độ giảm đáng kể khi tốc độ dòng tăng từ 0.5 lên 2ml/phút, hiệu quả hấp phụ amoni của vật liệu so với lý thuyết tương ứng giảm từ 80 xuống 34%.

## **CHƯƠNG IV**

### **KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ**

#### **Kết luận**

Sau quá trình làm khóa luận, chúng tôi rút ra một số kết luận về khả năng tổng hợp vật liệu hấp phụ từ bùn đỏ và cao lanh làm vật liệu xử lý amoni trong nước như sau :

1. Nghiên cứu bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét, cho thấy bề mặt vật liệu hấp phụ có nhiều lỗ trống và trở nên xốp hơn. Nhờ đó, làm tăng khả năng hấp phụ amoni trong nước.

2. Tiến hành khảo sát khả năng xử lý amoni của các vật liệu thu được kết quả tải trọng hấp phụ cực đại của các vật liệu đối với cation  $\text{NH}_4^+$  là vật liệu M2 = 22mgN/l, vật liệu M3 = 26 mgN/l.

3. Qua tiến hành khảo sát khả năng xử lý amoni của các vật liệu theo thời gian thu được kết quả thời gian cân bằng hấp phụ là vật liệu M1= 4h, vật liệu M2 = 4h30, vật liệu M3 = 4h.

4. Tiến khảo sát khả năng xử lý amoni của các vật liệu theo pH ta thu được kết quả pH ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ là pH = 7.

5. Khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước thải đã cho những kết quả tương đối tốt, từ đó có thể tính toán được lượng chất hấp phụ cần thiết để xử lý amoni đưa về tiêu chuẩn thải cho phép.

#### **Kiến nghị**

Trong quá trình thực hiện đề tài, do thời gian và điều kiện thí nghiệm có hạn, chưa thực hiện hết những phần cần làm, chúng tôi đưa ra một số hướng nghiên cứu tiếp theo như sau :

1. Tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về bản chất hấp phụ của bùn đỏ và cao lanh.

2. Phân tích thêm về các thông số chỉ tiêu có trong nước thải, đánh giá những ảnh hưởng của chúng đến khả năng hấp phụ amoni trong nước.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tài liệu tiếng Việt

1. Bộ xây dựng- Công ty nước và Môi trường Việt Nam ( 2003), “Hoàn thiện công nghệ xử lý nước để áp dụng cho một số trường hợp nguồn nước bị nhiễm arsen, nguồn nước nhiễm amoni với hàm lượng lớn”, Thuyết minh đề tài, Hà Nội.
2. Lê Văn Cát, Xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ và photpho, Nhà xuất bản khoa học tự nhiên và công nghệ, Hà nội 2007, trang 19-73, 174-189.
3. Lê Văn Cát (2002), *Nghiên cứu phát triển công nghệ xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ, photpho thích hợp với điều kiện Việt Nam*, Báo cáo đề tài nghiên cứu khoa học thuộc chương trình nhà nước bảo vệ môi trường, Hà Nội, trang 25-40.
4. Trịnh Thị Thanh, Trần Yêm, Đồng Kim Loan, 2003, *Giáo trình công nghệ môi trường*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà nội.
5. Nguyễn Đình Triệu ( 2006), “ *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*”. NXB ĐH Quốc Gia Hà Nội.
6. Trung tâm đào tạo ngành nước và môi trường ( 1999), “ *Sổ tay xử lý nước*”. Tập 1,2. NXB Xây Dựng.

### Tài liệu tiếng Anh

7. B. Koumanova, M. Drame, M. Popangelova (1996), *Phosphate removal from aqueous solution using red mud wasted in bauxite Bayer's process*, University of Chemical Technology and Metallurgy. Department of Chemical Engineering, 8 Kliment Ohridski str., 1756 Sofia, Bulgaria.
8. Chuxia Lin, Yonggui Liu, Yonggui Wu (2006), *Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and Calcining method for alumina refining*, College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China.

9. Dimitrios D. Dimasa; Ioanna P. Giannopouloua; Dimitrios Paniasa (2009), *Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials*, pp. 211-239.
10. Gaspard m. And Martin A (1983), *Clinoptilolite in drinking water treatment for  $NH_4^+$  removal*, Water Reseach, Vol 17, page 3.
11. Goodal J.B (1995), “*Biological removal of Amonia*”, pp 80-98.
12. H. Sontheimer and W. Kuhn, Eds. (1979), *Oxidation techniques in drinking water treatment*, EPA 57019-79-020.
13. Jorge Alvarez, Roberto Rosal, Herminio Sastre, Fernando V. Diez (1995), *Characterization and deactivation of sulfided red mud used as hydrogenation catalyst*, Department of Chemical Engineering, University of Oviedo 33071- Oviedo, Spain.
14. Kasai et al. (Nov. 7-10, 1999), *Waste Materials Utilization of Red Mud from Bayer Process*, Proc. Of Int’ Conf. On Processing.

## PHỤ LỤC

### ***Phương pháp xác định amoni.***

#### **Kết quả phương trình đường chuẩn $\text{NH}_4^+$**

+ Nguyên tắc:

Phản ứng của amoni và hypochlorite với sự có mặt của xúc tác thymol tạo thành hợp chất indo-thymol màu xanh đậm. Đo ở bước sóng 694 nm. Giới hạn phát hiện từ 0,1- 1,2 mg/l N- $\text{NH}_4^+$ .

+ Chuẩn bị thuốc thử:

-  $\text{NH}_4^+$ : Cân 0,03891g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  định mức thành 100ml nước cất 2 lần thu được dung dịch gốc 0,1 g/l. Bảo quản trong tủ lạnh.

Dung dịch làm việc: lấy 10ml pha loãng 10 lần vào bình định mức 100ml.

- Natri nitro pruxit: Cân 0,5g natri nitro pruxit pha thành 25ml dung dịch. Bảo quản trong tủ lạnh.

Dung dịch làm việc: lấy 2,5ml pha loãng 10 lần vào bình định mức 25ml.

- Dung dịch đệm: Cân 0,794g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  và 0,504g  $\text{NaHCO}_3$  định mức thành 100ml.

-  $\text{NaOCl}$ : Lấy 1ml dung dịch 5% clo dư + 4ml nước cất sau đó lắc đều cho vào lọ màu nâu có nút vặn, bảo quản trong tủ lạnh.

Dung dịch làm việc: lấy 1ml pha loãng 10 lần thành 10ml

- Thymol: Cân 1,5g thymol + 4g  $\text{NaOH}$  định mức thành 50ml.

+ Cách tiến hành:

- Hút V(ml) mẫu

- Thêm 1 giọt natrinitropruxit → lắc đều

- Thêm 1 giọt dung dịch đệm OXH → lắc đều

- Thêm 2 giọt thymol → lắc đều

- Định mức lên 5ml

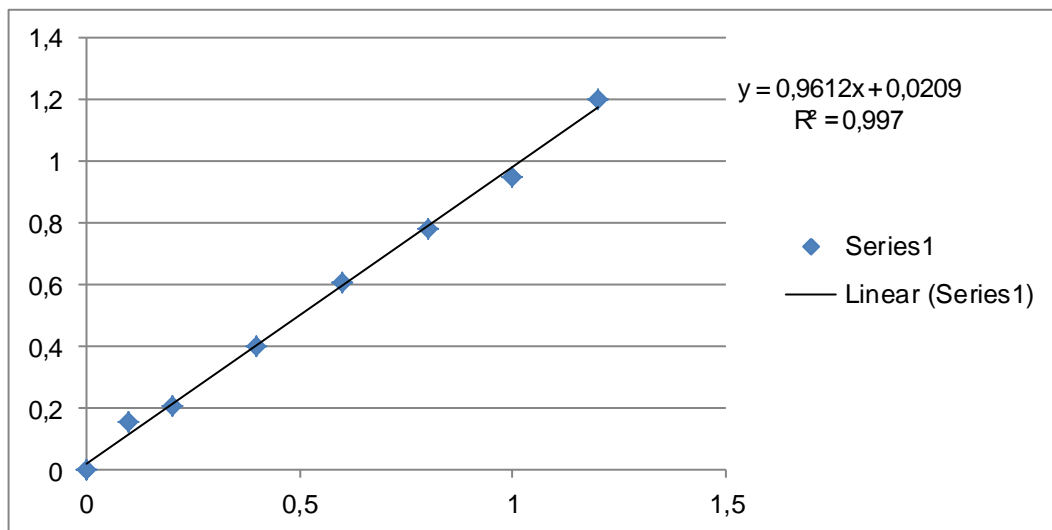
Dung dịch nếu có amoni sẽ chuyển sang màu xanh

*Giáo viên hướng dẫn: PGS.TS. Đồng Kim Loan*

*Sinh viên: Phạm Văn Ước*

Đề yên 5 phút rồi đem đo quang ở bước sóng 694 nm.

V dung dịch chuẩn 0.01g/l(ml)	0,5	0,75	1	1,5	2	2,5	3
Nồng độ (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
Độ quang (Abs)	0,154	0,206	0,397	0,61	0,782	0,951	1,2



Hình . Phương trình đường chuẩn của NH<sub>4</sub><sup>+</sup>