

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn cô giáo TS. Phương Thảo đã tin tưởng giao đề tài và hướng dẫn, truyền đạt kiến thức, giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu để em hoàn thành tốt khóa luận này.

Đồng thời em xin gửi lời cảm ơn đến các thầy, cô giáo trong khoa Hóa Học, các anh, chị, các bạn trong phòng thí nghiệm Hóa Môi Trường đã giúp đỡ và ủng hộ em trong suốt thời gian qua.

Hải Phòng, tháng 11 năm 2012

Sinh viên:

Trần Thái Dương

MỤC LỤC

| | |
|--|----|
| MỞ ĐẦU | 1 |
| CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN | 2 |
| 1.1 Flo | 2 |
| 1.1.1. Tính chất của flo | 2 |
| 1.1.2. Nguồn gốc xuất hiện của flo | 2 |
| 1.1.3. Độc tính của florua | 3 |
| 1.2. Các phương pháp xử lý florua | 4 |
| 1.2.1. Phương pháp hấp phụ | 4 |
| 1.2.2. Phương pháp hóa học sử dụng magie oxit | 5 |
| 1.2.3. Phương pháp keo tụ | 5 |
| 1.3. Lý thuyết về phương pháp hấp phụ | 6 |
| 1.3.1. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt | 6 |
| 1.3.2. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ | 10 |
| 1.4 Giới thiệu về khoáng sét Bentonit | 11 |
| 1.4.1 Nguồn gốc, đặc điểm | 11 |
| 1.4.2 Ứng dụng | 11 |
| Chương 2: THỰC NGHIỆM | 13 |
| 2.1. Hóa chất và dụng cụ | 13 |
| 2.1.1. Hóa chất | 13 |
| 2.1.2. Dụng cụ | 14 |
| 2.2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu | 14 |
| 2.2.1. Ý tưởng thực hiện đề tài | 14 |
| 2.2.2 Phương pháp phân tích florua | 14 |
| 2.2.3. Phương pháp tán xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) | 15 |
| 2.3. Nội dung nghiên cứu | 16 |
| 2.3.1. Tổng hợp vật liệu Bentonite dạng hạt (kết dính bằng thủy tinh lỏng) | 16 |

| | | |
|--|--|----|
| 2.3.2 | <i>Tổng hợp vật liệu Bentonite mang Mg^{2+}</i> | 17 |
| 2.3.3 | <i>Tổng hợp vật liệu Bentonite mang Ce^{3+}</i> | 18 |
| 2.3.4. | <i>Nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của các vật liệu tổng hợp được</i> | 19 |
| CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | | 20 |
| 3.1 | Hình thái và cấu trúc của vật liệu | 20 |
| 3.1.1 | <i>Hình thái của vật liệu</i> | 20 |
| 3.1.2 | <i>Cấu trúc của vật liệu</i> | 20 |
| 3.1.3. | <i>Xây dựng đường chuẩn phân tích florua</i> | 22 |
| 3.2. | Khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu Bentonite dạng hạt | 23 |
| 3.2.1 | <i>Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ</i> | 23 |
| 3.2.2 | <i>Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại</i> | 25 |
| 3.3 | Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu Bentonite mang Mg^{2+} | 27 |
| 3.3.1. | <i>Khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ florua của vật liệu Bentonite mang Mg^{2+}</i> | 27 |
| 3.3.2 | <i>Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ</i> | 27 |
| 3.3.3 | <i>Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại</i> | 28 |
| 3.4 | Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu Bentonite mang Ce^{3+} | 30 |
| 3.4.1. | <i>Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ</i> | 30 |
| 3.4.2 | <i>Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại</i> | 31 |
| 3.5 | So sánh khả năng hấp phụ florua của ba loại vật liệu | 34 |
| KẾT LUẬN | | 35 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | | 36 |

DANH MỤC HÌNH

| | |
|--|----|
| Hình 1: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir | 7 |
| Hình 2: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir..... | 8 |
| Hình 3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich | 9 |
| Hình 4: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich..... | 10 |
| Hình 5: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu Bentonite - Na_2SiO_3 | 17 |
| Hình 6: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu Bentonite – Mg^{2+} | 17 |
| Hình 7: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu Bentonite – Ce^{3+} | 18 |
| Hình 8: Phổ XRD của vật liệu Bentonite dạng hạt | 20 |
| Hình 9: Phổ XRD của vật liệu Bentonite mang Mg^{2+} | 21 |
| Hình 10: Phổ XRD của vật liệu Bentonite mang Ce^{3+} | 21 |
| Hình 11: Đồ thị đường chuẩn phân tích florua | 23 |
| Hình 12 : Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu Bentonite dạng hạt | 24 |
| Hình 13 : Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite dạng hạt | 25 |
| Hình 14 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu Bentonite dạng hạt | 26 |
| Hình 15 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu Bentonite dạng hạt | 26 |
| Hình 16 : Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu Bentonite – Mg^{2+} | 28 |
| Hình 17: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite – Mg^{2+} | 29 |
| Hình 18: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu Bentonite – Mg^{2+} | 29 |
| Hình 19: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu Bentonite – Mg^{2+} | 30 |
| Hình 20: Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu Bentonite – Ce^{3+} | 31 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Hình 21: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite – Ce³⁺</i> | <i>32</i> |
| <i>Hình 22: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu Bentonite – Ce³⁺</i> | <i>33</i> |
| <i>Hình 23: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu Bentonite – Ce³⁺</i> | <i>33</i> |

DANH MỤC BẢNG

| | |
|---|-----------|
| <i>Bảng 1: Dữ liệu xây dựng đường chuẩn F⁻</i> | <i>22</i> |
| <i>Bảng 2 : Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite với các nồng độ Na₂SiO₃ khác nhau</i> | <i>23</i> |
| <i>Bảng 3: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu Bentonite dạng hạt</i> | <i>24</i> |
| <i>Bảng 4 : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Bentonite dạng hạt</i> | <i>25</i> |
| <i>Bảng 5 : Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite với các nồng độ Mg²⁺ khác nhau.....</i> | <i>27</i> |
| <i>Bảng 6: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu Bentonite – Mg²⁺</i> | <i>27</i> |
| <i>Bảng 7 : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Bentonite – Mg²⁺</i> | <i>28</i> |
| <i>Bảng 8: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu Bentonite – Ce³⁺</i> | <i>31</i> |
| <i>Bảng 9 : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Bentonite – Ce³⁺</i> | <i>32</i> |

MỞ ĐẦU

Đối với bất kì quốc gia nào trên thế giới, nước là một tài nguyên vô cùng quý giá và quan trọng. Mặc dù nước chiếm 3/4 diện tích toàn cầu nhưng lượng nước sử dụng cho sinh hoạt lại rất ít và có nguy cơ thiếu nước trong tương lai không xa. Hơn nữa, hiện nay nguồn nước đang bị ô nhiễm bởi những nguyên tố có hại như sắt, mangan, chì, asen, flo... Riêng đối với flo, nồng độ của nó trong nước có thể có lợi hoặc bất lợi cho sức khỏe con người. Ở nồng độ thấp flo là cần thiết để chống loãng xương và sâu răng. Nhưng nếu nồng độ cao sẽ gây bệnh răng và xương nhiễm flo. Nhiều địa phương ở nước ta có hàm lượng flo trong nước ngầm vượt quá tiêu chuẩn cho phép đã gây tác động xấu đến sức khỏe người dân. Vì vậy, nghiên cứu nhằm loại bỏ ion này đang được các nhà khoa học quan tâm.

Ta biết rằng bentonite là loại vật liệu có nhiều ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành như khuôn đúc, luyện kim, xây dựng dân dụng, công nghiệp khoan, địa kỹ thuật, cải thiện môi trường, nông nghiệp, mỹ phẩm và y tế. Đặc biệt, bentonite là một vật liệu có một cấu trúc lớp và diện tích bề mặt lớn. Do vậy, khả năng hấp phụ rất tốt.

Với mong muốn tạo ra những vật liệu có khả năng hấp phụ cao, đặc biệt với đối tượng ô nhiễm là florua, chúng tôi đã thực hiện đề tài: **“Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ xử lý florua trong nước từ sét bentonite tự nhiên”**.

CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN

1.1 Flo

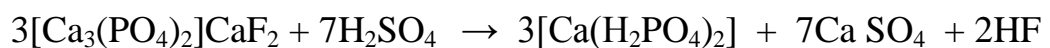
1.1.1. Tính chất của flo

Flo là nguyên tố halogen thể khí nhẹ nhất và hoạt động nhất của nhóm VII trong bảng tuần hoàn. Số nguyên tử = 9, nguyên tử khối = 18,99840, hóa trị I, không có các đồng vị bền khác, là nguyên tố có độ âm điện cao nhất và là tác nhân oxi hóa mạnh nhất được biết. Khí F₂ màu vàng nhạt, mùi hăng xốc, t_s -188⁰C, t_{đđ} -219⁰C, phản ứng mãnh liệt với hầu hết các chất có khả năng oxi hóa được ở nhiệt độ phòng, thường với sự đánh lừa, tạo florua với tất cả các nguyên tố, trừ heli, neon và acgon [6,8].

1.1.2. Nguồn gốc xuất hiện của flo

Trong tự nhiên flo gặp chủ yếu ở dạng ion florua hóa trị I, là thành phần của các khoáng như floapatit [(Ca₁₀F₂)PO₄]₆, criolit (Na₃AlF₆) và flospar (CaF₂). Nó là một thành phần chung của đất, trung bình 200 mg/l.kg trên toàn thế giới. Florua cũng có trong nước tự nhiên, trung bình khoảng 0,2 mg/l (Châu Âu và Bắc Mỹ), trong nước biển nồng độ florua vào khoảng 1,2 mg/l. Tính chung flo là nguyên tố có độ giàu thứ mười ba trên trái đất, chiếm 0,03% khối lượng vỏ trái đất [8].

Flo được thải vào môi trường từ nhiều nguồn khác nhau. Khí florua (phần lớn là HF) được phát ra qua hoạt động của núi lửa và bởi một số ngành công nghiệp khác nhau. Florua ở dạng khí và dạng hạt là sản phẩm phụ của việc đốt than (than chứa 10 ÷ 480 mg flo/kg than, trung bình 80 mg/kg) và được giải phóng ra trong quá trình sản xuất thép và luyện các kim loại không chứa sắt. Sản xuất nhôm bao gồm việc sử dụng criolit, flospar và nhôm florua thường là nguồn florua chủ yếu trong môi trường. Các khoáng có chứa florua thường cũng là vật liệu thô cho thủy tinh, gốm sứ, xi măng, phân bón [8, 9]. Chẳng hạn, sản xuất phân photphat bằng việc axit hóa quặng apatit với axit sunfuric giải phóng ra hidro florua theo phương trình sau đây là một ví dụ minh họa:



Ngoài ra sự phong hóa các đá và khoáng vật chứa flo đã giải phóng flo vào nước ngầm, nước sông, nước suối, làm tăng dần hàm lượng florua trong nước. Ở những vùng có khoáng hóa florit thì hàm lượng flo trong nước có thể cao hơn. Nước ngầm khi vận động có thể mang theo sự ô nhiễm flo đi xa nguồn với khoảng cách khá lớn [8, 9, 18]. Trên thực tế có nhiều khu vực có các nguồn nước tự nhiên nhiễm flo khá cao như ở một số vùng của Ấn Độ, Trung Quốc, Bangladesh... Ở Khánh Hòa, Phú Yên, Bình Định và nhiều nơi nước ta có những khu vực mà hầu hết các nguồn nước chứa hàm lượng florua từ 3 – 4 mg/l, thậm chí có những giếng lên tới 9 mg/l. Trong khi tiêu chuẩn đối với nước sinh hoạt, nước mặt là nồng độ florua = 0,7 – 1,5 mg/l (TCVN, 1995) [8,9].

1.1.3. Độc tính của florua

Florua có các ảnh hưởng bệnh lí học lên các sinh vật: thực vật, động vật và con người [8]

Thực vật: florua gây ra sự phá hủy một diện rộng mùa màng. Nó chủ yếu được tập trung bởi thực vật ở dạng khí (HF) qua khí khổng của lá, hòa tan vào pha nước của các lỗ cận khí khổng và được vận chuyển ở dạng ion theo dòng thoát hơi nước đến các đỉnh lá và các mép lá. Một số đi vào các tế bào lá và tích tụ ở bên trong các bào quan của tế bào. Các ảnh hưởng của florua đến thực vật rất phức tạp vì liên quan với rất nhiều phản ứng sinh hóa. Các triệu chứng thương tổn chung là sự gây vàng đỉnh và mép lá và cháy lá và làm giảm sự sinh trưởng phát triển của thực vật cùng với sự nảy mầm của hạt. Một trong những biểu hiện sớm gây ảnh hưởng xấu đến thực vật của florua là sự mất chlorophin, điều này liên quan đến sự phá hủy các lục lạp, ức chế sự quang tổng hợp. Florua cũng có ảnh hưởng trực tiếp tới các enzym liên quan đến sự glico phân, hô hấp và trao đổi chất của lipit và tổng hợp protein (photphoglucomutara, piruvat kinaza, succinic dehidrogenaza, pirophotphataza, và ATPaza ti thể). Tất cả những tác hại đó sẽ khiến mùa màng bị thất thu.

Động vật: nồng độ florua thấp là một thành phần thiết yếu cho quá trình khoáng hóa bình thường của xương và hình thành men răng, nó làm cho

men răng tương đối miễn dịch với sự tấn công của vi khuẩn. Tuy nhiên, uống quá nhiều florua gây ra xương và răng nhiễm flo [8, 9, 14, 16].

Sự ô nhiễm không khí có chứa florua có khả năng gây ra sự phá hủy rộng lớn hơn đối với vật nuôi ở các nước công nghiệp phát triển so với bất kỳ các chất ô nhiễm nào khác. Các triệu chứng ảnh hưởng thấy rõ là: sự vôi hóa khác thường của xương và răng; bộ dạng cứng nhắc, thân mảnh, lông xù, giảm cho sữa, giảm cân... [8].

Con người: Bệnh nhiễm flo nghề nghiệp đã được chẩn đoán ở các xí nghiệp luyện nhôm và phân bón photphat, mức nhiễm flo xương đạt tới 2,0 mg/kg [8]. Do lượng florua quá mức, men răng mất đi độ bóng của nó. Florua chủ yếu được tích lũy ở các khớp cổ, đầu gối, xương chậu và xương vai, gây khó khăn khi di chuyển hoặc đi bộ. Các triệu chứng của xương nhiễm flo tương tự như cột sống dính khớp hoặc viêm khớp, xương sống bị dính lại với nhau và cuối cùng bệnh nhân có thể bị tê liệt. Nó thậm chí có thể dẫn đến ung thư và cuối cùng là cột sống lớn, khớp lớn, cơ bắp và hệ thần kinh bị tổn hại. Bên cạnh đó tiêu thụ quá nhiều florua có thể dẫn đến các tác hại như: thoái hóa sợi cơ, nồng độ hemoglobin thấp, dị dạng hồng cầu, nhức đầu, phát ban da, thần kinh căng thẳng, trầm cảm, các vấn đề về tiêu hóa và đường tiết niệu, ngứa ran ở ngón tay và ngón chân, giảm khả năng miễn dịch, xảy thai, phá hủy các enzym ... [14, 16, 17, 18].

1.2. Các phương pháp xử lý florua

1.2.1. Phương pháp hấp phụ

Khi so sánh những công nghệ xử lý ô nhiễm florua trong nước thì hấp phụ là biện pháp được lựa chọn mang tính khả thi nhất tại các khu vực nông thôn [14]

Một số chất hấp phụ hay được sử dụng để loại bỏ florua là:

– *Nhôm hoạt tính:* có độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn. Mạng tinh thể của nhôm oxit hoạt tính có những vị trí khuyết tật, làm phát sinh các khu vực cục bộ mang điện tích dương. Điều này dẫn đến khả năng hấp phụ các anion, đặc biệt là florua. Nhôm oxit hoạt tính là một vật liệu hấp phụ

phổ biến vì nó không bị biến dạng, cũng không tan trong nước. Tuy nhiên nó có hạn chế ở chỗ chỉ hoạt động hiệu quả trong một phạm vi pH nhất định (pH = 5 – 7), và hiệu quả giảm khi TDS (tổng chất rắn không tan) lớn hơn 1500 mg/l [14].

_ *Bùn đỏ*: với diện tích bề mặt cao (khoảng 10m²/g), bùn đỏ là một vật liệu khá tốt. Nó có thành phần chủ yếu là oxit sắt và một số khoáng vật. Vật liệu này rất sẵn có và khi được biến tính sẽ cho được hiệu suất hấp phụ cao hơn ban đầu. Nhược điểm là quá trình hấp phụ chỉ hiệu quả ở khoảng pH hẹp và thấp, pH cao hơn 5,5 thì hiệu suất hấp phụ sẽ giảm. Đồng thời bị ảnh hưởng bởi các ion cạnh tranh với F⁻ như: CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ ... [14].

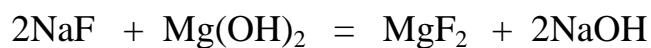
1.2.2. Phương pháp hóa học sử dụng magie oxit

Cơ chế của phương pháp này như sau:

Nước hidrat hóa MgO thành Mg(OH)₂ theo phản ứng:



Mg(OH)₂ tạo thành kết hợp với các ion florua để tạo thành MgF₂ hầu như không tan:



Ưu điểm của phương pháp này là: Do bản chất giống xi măng của magie oxit khi kết hợp với vôi (CaO) tạo ra một biện pháp an toàn để tái sử dụng bùn thải chứa MgO và MgF₂ trong các vật liệu xây dựng, chẳng hạn như bê tông, gạch... [14].

Bên cạnh đó phương pháp này cũng có nhược điểm là: Chi phí khá tốn kém.

1.2.3. Phương pháp keo tụ

Gồm các bước: khuấy trộn, keo tụ, lắng, lọc và khử trùng. Như vậy cần sự bổ sung thêm các hóa chất là phèn (nhôm sunfat), vôi (canxi oxit) và nước Javen. Lượng muối nhôm cần thiết tăng lên khi nồng độ florua và độ kiềm trong nước tăng.

Phương pháp này có hiệu quả ngay cả khi nồng độ florua cao (hơn 20 mg/l) và nước có môi trường kiềm.

Nhược điểm: Do sử dụng nhôm sunfat nên nồng độ ion sunfat tăng lên rất nhiều, có thể vượt quá giới hạn tối đa cho phép 400 mg/l, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Nồng độ nhôm còn lại trong nước đã xử lý vượt quá 0,2 mg/l sẽ gây ra bệnh sa sút trí tuệ. Ngoài ra, xử lý bùn thải cũng là một vấn đề cần lưu ý [14].

1.3. Lý thuyết về phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là quá trình liên kết khí hoặc chất lỏng trên bề mặt vật thể rắn, xốp. Quá trình hấp phụ có thể là chọn lọc và thuận nghịch. Nhờ có bề mặt riêng của chất hấp phụ lớn nên có thể có tốc độ hấp phụ nhanh và hấp phụ các cấu tử mà bằng cách hấp phụ không thể tách được vì nồng độ của chúng trong hỗn hợp quá thấp. Các chất bị hấp phụ có thể được tách ra khỏi chất hấp phụ nhờ quá trình giải hấp phụ [1, 2, 4].

Hấp phụ còn được định nghĩa là hiện tượng tăng nồng độ của một chất lỏng, khí (hoặc hơi) trên bề mặt chất rắn so với xung quanh nó. Hấp phụ có thể xảy ra theo 2 cơ chế: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học [1, 2, 4, 5].

- *Hấp phụ vật lý*: quá trình hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa các phân tử (lực Van der Waals).
- *Hấp phụ hóa học*: quá trình hấp phụ xảy ra do sự tạo thành liên kết hóa học giữa các phân tử trên bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

1.3.1. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Để mô tả quá trình hấp phụ ở nhiệt độ không đổi người ta thường sử dụng các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt. Được sử dụng phổ biến là các phương trình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir. Ngoài ra, còn có các phương trình khác như: phương trình Henri, BET (Brunauer Emmett Teller), Temkin và Dubinin [1, 4, 10, 15].

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được thiết lập dựa trên các điều kiện sau:

- Bề mặt hấp phụ đồng nhất
- Các phân tử hấp phụ đơn lớp lên bề mặt chất hấp phụ
- Mỗi một phân tử chất bị hấp phụ chỉ chiếm chỗ của một trung tâm hoạt động bề mặt
- Tất cả các trung tâm hoạt động liên kết với các phân tử với cùng một ái lực
- Không có tương tác qua lại giữa các phân tử chất bị hấp phụ

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có dạng:

$$q = q_{\max} \cdot \frac{bC}{1+bC}$$

Trong đó: q : tải trọng hấp phụ (mg/g)

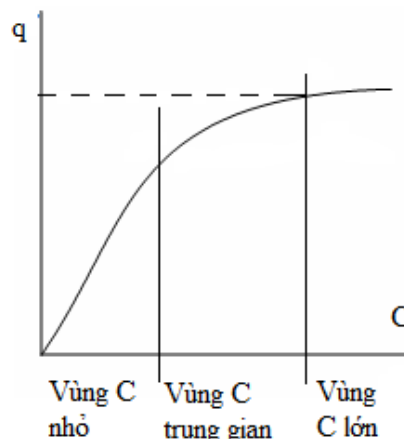
q_{\max} : tải trọng hấp phụ cực đại tính theo lý thuyết (mg/g)

C : nồng độ chất bị hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng (mg/l)

b : hằng số

Trong một số trường hợp giới hạn phương trình Langmuir có dạng:

- Khi $bC \ll 1$ thì $q = q_{\max}bC$ mô tả vùng hấp phụ tuyến tính
- Khi $bC \gg 1$ thì $q = q_{\max}$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa
- Khi nồng độ chất hấp phụ nằm trung gian giữa hai khoảng nồng độ trên thì đường biểu diễn phương trình Langmuir là một đường cong.



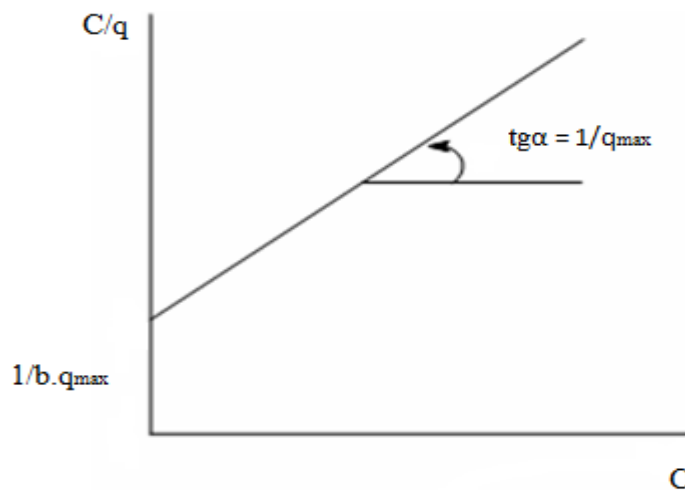
Hình 1: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Để xác định các hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách chuyển phương trình trên thành phương trình đường thẳng:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{c}{q_{max}}$$

Đường biểu diễn C/q phụ thuộc vào C là đường thẳng có độ dốc $k = \frac{1}{q_{max}}$ và cắt trục tung tại điểm $\frac{1}{b \cdot q_{max}}$

Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu: $q_{max} = \frac{1}{tg\alpha}$



Hình 2: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Đây là một phương trình thực nghiệm có thể sử dụng để mô tả nhiều hệ hấp phụ hóa học hay vật lý

Với giả thiết bề mặt hấp phụ không hoàn toàn đồng nhất.

Sự hấp phụ trên trung tâm hoạt động tỉ lệ với hàm số mũ của nồng độ.

Được biểu diễn bằng phương trình:

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

Trong đó:

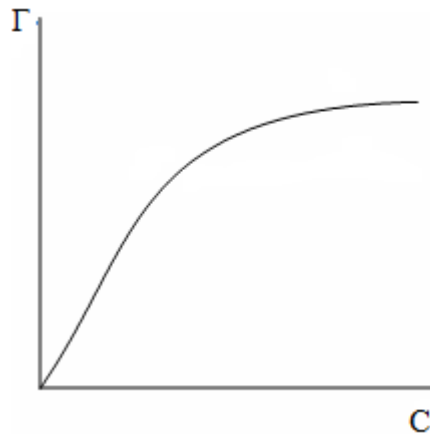
Γ , C : là dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng

k : là hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ , diện tích bề mặt và các yếu tố khác

n : là hằng số chỉ sự phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1

k , n được xác định bằng thực nghiệm.

Đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có dạng:

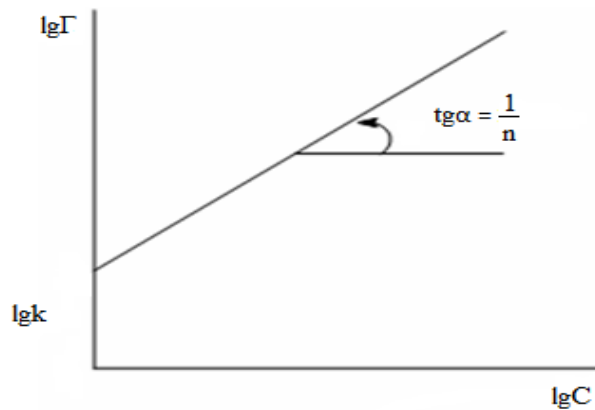


Hình 3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Phương trình Freundlich phản ánh khá sát số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của đường hấp phụ đẳng nhiệt, tức là ở vùng nồng độ thấp của chất bị hấp phụ. Để xác định các hằng số trong phương trình Freundlich ta chuyển phương trình hàm mũ về dạng phương trình đường thẳng:

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

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\text{lg}\Gamma$ vào $\text{lg}C$ có dạng như hình sau:



Hình 4: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich

Dựa vào đồ thị ta xác định được các giá trị k và n.

1.3.2. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là một phương pháp được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp và trong đời sống hàng ngày. Quá trình hấp phụ được sử dụng để tinh chế và làm khô khí, tách hỗn hợp hơi và khí, tinh chế dung môi... Ví dụ như tách loại chất khí gây ô nhiễm, tẩy màu của đường, hút ẩm để bảo quản thực phẩm và thiết bị, hút mùi, tách các chất paraffin khỏi hỗn hợp dầu mỏ, tái sinh dầu nhờn dùng trong các động cơ đốt trong, làm sạch nước.... [1]

Đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải và nước cấp cho sinh hoạt, phương pháp hấp phụ được sử dụng rất phổ biến. Có thể kể đến một số ứng dụng như:

- Loại bỏ các ion độc hại, các hợp chất hữu cơ có trong nước thải của một số quá trình công nghiệp chế biến nguyên liệu rắn.
- Làm sạch nước sinh hoạt bằng cách loại bỏ các tạp chất hữu cơ của nước bề mặt (axit humic).
- Nước dùng để uống và sinh hoạt được tinh chế kết hợp hấp phụ với clo hóa. Sau khi đã vô trùng nước bằng clo hóa thì cho đi qua lớp chất hấp

phụ dạng hạt, hoặc tiếp xúc với bột vật liệu. Như vậy tách được clo còn dư và các hợp chất clo hình thành trong quá trình này [1, 2, 5].

1.4 Giới thiệu về khoáng sét Bentonit

1.4.1 Nguồn gốc, đặc điểm

Bentonit là loại khoáng sét tự nhiên có thành phần chính là montmorillonite (MMT), vì vậy có thể gọi bentonite theo thành phần chính là MMT. Công thức đơn giản nhất của MMT là $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ứng với nửa tế bào đơn vị cấu trúc. Trong trường hợp lý tưởng công thức của MMT là $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ứng với một đơn vị cấu trúc. Tuy nhiên thành phần của MMT luôn khác với thành phần biểu diễn lý thuyết do có sự thay thế đồng hình của ion kim loại Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ... với ion Si^{4+} trong tứ diện SiO_4 và Al^{3+} trong bát diện AlO_6 . Như vậy thành phần hóa học của MMT ngoài sự có mặt của Si và Al còn thấy các nguyên tố khác như Fe, Zn, Mg, Na, K... trong đó tỷ lệ Al_2O_3 : SiO_2 thay đổi từ 1: 2 đến 1: 4.

Hiện nay, nguồn bentonit của nước ta khá phong phú, có thể cho khai thác với trữ lượng 20.000 – 24.000 tấn/năm trong 15 năm. Bentonite phân bố ở Cỗ Định (Thanh Hoá), Tam Bó, Đa Lẻ (Lâm Đồng), Nha Mé (Bình Thuận) và Bà Rịa – Vũng Tàu. Trữ lượng quặng bentonit của Việt Nam đã xác định và dự báo khoảng 95 triệu tấn. mỏ sét bentonite thuộc thung lũng Nha Mé (tại xã Phong Phú – huyện Tuy Phong – Tỉnh Bình Thuận, Việt Nam) là mỏ bentonit tiềm năng duy nhất ở Việt Nam có trữ lượng hàng triệu tấn, thuộc loại lớn trên thế giới hiện nay.

1.4.2 Ứng dụng

Khó để tìm ra một khoáng chất công nghiệp nào đa dụng như Bentonite

Do Bentonite có nguồn gốc từ tro núi lửa, thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể của nó đáp ứng được các tính chất liên kết, làm kín, bôi trơn, độ cứng và độ thấm. Những tính chất này được ứng dụng trong những lĩnh vực sau: nấu và đúc kim loại, thủy tinh, công trình xây dựng dân dụng, vê viên mẫu quặng, lỗ khoan, gốm sứ, tẩy màu trong dầu, làm kín đập ngăn, lọc rượu và thức ăn động vật.

Do bentonit có cấu trúc tinh thể và độ phân tán cao nên có cấu trúc xốp và bề mặt riêng lớn. Cấu trúc xốp ảnh hưởng lớn đến tính chất hấp phụ của các

chất, đặc trưng của nó là tính chọn lọc chất bị hấp phụ. Chỉ có phân tử nào có đường kính đủ nhỏ so với lỗ xốp thì mới chui vào được. Dựa vào điều này người ta hoạt hóa sao cho có thể dùng bentonit làm vật liệu tách chất. Đây cũng là một điểm khác nhau giữa bentonit và các chất hấp phụ khác.

Chương 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

2.1.1. Hóa chất

_ Dung dịch Ce^{3+} 10g/l:

Cân chính xác 6,143 g CeO_2 vào cốc thủy tinh, nghiền nhỏ, thêm 40 ml dung dịch H_2SO_4 1M và 20ml H_2O_2 . Đun nhẹ đến khi CeO_2 tan hết. Để nguội dung dịch rồi định mức thành 500ml bằng nước cất.

_ Dung dịch NH_3 2M:

Dùng ống đong đo lấy 420ml nước cất, sau đó thêm vào 80ml NH_3 ta được 500ml dung dịch NH_3 2M.

_ Dung dịch gốc F^- 0,5g/l:

Hòa tan 0,276g NaF bằng nước cất và định mức đến 250ml. Từ dung dịch gốc dùng để pha ra các dung dịch có nồng độ thấp hơn

_ Dung dịch H_2O_2 30%.

_ Dung dịch $MgCl_2$ 2M:

Cân 40,6g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ cho vào cốc thủy tinh, thêm 100ml nước cất sau đó hòa tan.

_ Dung dịch $MgCl_2$ 0,5M:

Dùng pipet hút 12,5 ml dung dịch $MgCl_2$ 2M và định mức 50ml

_ Chuẩn bị hóa chất phân tích florua:

- Dung dịch SPADNS

Hòa tan 0,958 g SPADNS (natri 2-(parasulfophenylazo) 1,8-dihydroxy-3,6-naphthalen disulfonat) bằng nước cất và định mức thành 500ml.

- Dung dịch zirconium trong môi trường axit

Hòa tan 0,133g $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ vào khoảng 25 ml nước cất. Thêm 350ml HCl rồi định mức đến 500ml bằng nước cất.

- Hỗn hợp thuốc thử axit zirconium – SPADNS

Trộn lượng thể tích bằng nhau của hai dung dịch zirconium trong môi trường axit và SPADNS đã pha ở trên, đựng trong lọ tối màu. Dung dịch này bền trong ít nhất là 2 năm.

2.1.2. Dụng cụ

- _ Máy đo quang Spectroquant Nova 30
- _ Máy nhiễu xạ tia X – D8 Advance – Bruker
- _ Máy lắc
- _ Cân phân tích
- _ Tủ sấy
- _ Lò nung
- _ Cốc 50, 100, 1000ml
- _ Bình định mức 50, 100, 500ml
- _ Pipet, ống đong, buret, phễu thủy tinh
- _ Bình chứa mẫu
- _ Cối, sàng, chén nung
- _ Giấy lọc băng xanh, giấy lọc thô

Chú ý: các dụng cụ dùng để phân tích và hấp phụ florua bằng plastic.

2.2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Ý tưởng thực hiện đề tài

Bentonite là một khoáng sét mang cation Al^{3+} có khả năng hấp phụ các anion tốt. Xuất phát từ mục đích tạo ra vật liệu có hoạt tính cao do hiệu ứng bề mặt, chúng tôi có ý tưởng tổng hợp vật liệu bentonite - Na_2SiO_3 với các tỷ lệ bentonite và Na_2SiO_3 khác nhau và khả năng hấp phụ của các vật liệu điều chế đối với anion F^- . Kết quả thu được: vật liệu hấp phụ anion khá tốt. Nên trong khóa luận này đã tiến hành những nghiên cứu sâu hơn nhằm tối ưu hóa điều kiện tổng hợp vật liệu và thử nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ anion florua.

2.2.2 Phương pháp phân tích florua

Phân tích florua bằng phương pháp SPADNS

- _ Nguyên tắc xác định

Phương pháp dựa trên phản ứng giữa florua với phức màu của zirconi và thuốc thử hữu cơ. Florua phản ứng với zirconi trong phức màu tạo thành một phức anion không màu (ZrF_6^{2-}). Cho nên khi nồng độ florua tăng lên,

màu của dung dịch sau phản ứng sẽ nhạt dần đi. Dựa trên quan hệ tuyến tính giữa nồng độ florua và độ hấp thụ quang của phức màu sẽ xác định được nồng độ florua cần biết.

_ Quy trình phân tích

- Giới hạn nồng độ: 0,1 – 1,4 mg F⁻/l
- Tiến hành: Dùng pipet hút chính xác 10,0 ml dung dịch mẫu phân tích vào cốc nhựa khô; thêm 2,0 ml hỗn hợp chất phản ứng axit zirconi – SPADNS, lắc đều rồi đo quang ở bước sóng 570 nm [14].

2.2.3. Phương pháp tán xạ tia X (X-ray diffraction, XRD)

_ Nguyên tắc xác định

Theo nguyên lý về cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể được xây dựng từ các nguyên tử hay ion phân bố đều đặn trong không gian theo một quy định xác định. Khi chùm tia Ronghen tới bề mặt tinh thể và đi vào bên trong mạng lưới tinh thể thì các nguyên tử, ion bị kích thích bởi chùm tia X sẽ thành các tâm phát ra các tia phản xạ. Nguyên tắc cơ bản của phương pháp nhiễu xạ tia X là dựa vào phương trình Vulf – bragg:

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

Trong đó: n – bậc của nhiễu xạ
 λ – là bước sóng của tia X
 d – khoảng cách giữa hai mặt phẳng tinh thể
 θ – góc giữa tia tới và mặt phẳng phản xạ

Với mỗi nguồn tia X có bước sóng xác định khi thay đổi góc tới θ, mỗi vật liệu có giá trị đặc trưng. So sánh giá trị d và d chuẩn sẽ xác định được cấu trúc mạng tinh thể của chất nghiên cứu.

Có nhiều phương pháp để nghiên cứu cấu trúc bằng tia X:

- + Phương pháp bột: khi mẫu nghiên cứu là bột tinh thể, gồm những vi tinh thể nhỏ li ti.
- + Phương pháp đơn tinh thể: khi mẫu bột nghiên cứu gồm những đơn tinh thể có kích thước đủ lớn, thích hợp cho việc nghiên cứu.

Từ hình ảnh nhiễu xạ ghi nhận được ta biết được cấu trúc của mẫu.

– *Ứng dụng:*

Phương pháp nhiễu xạ tia X được dùng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể vật liệu. Ngoài ra phương pháp này còn có thể ứng dụng để xác định động học của quá trình chuyển pha, kích thước hạt và xác định đơn lớp bề mặt của xúc tác kim loại trên chất mang [10].

2.3. Nội dung nghiên cứu

Tiến hành:

- Tổng hợp các vật liệu bentonite - Na_2SiO_3 với tỷ lệ bentonite và Na_2SiO_3 là 15/1, 20/1, 30/1.

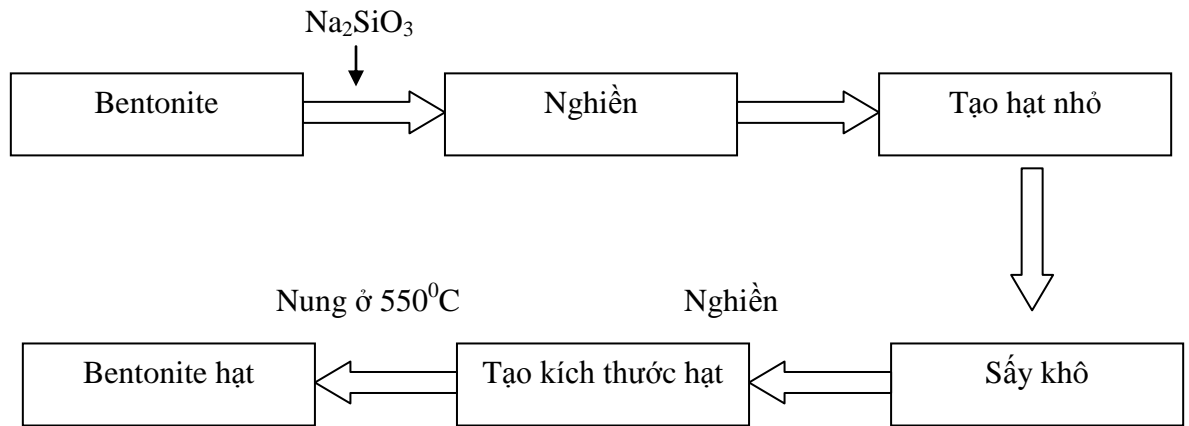
Bentonite – Mg^{2+} , bentonite – Ce^{3+}

- Xác định một số đặc trưng vật lý của vật liệu.
- Khảo sát khả năng hấp phụ florua.

2.3.1. Tổng hợp vật liệu Bentonite dạng hạt (kết dính bằng thủy tinh lỏng)

Vật liệu Bentonite được kết hạt nhờ thủy tinh lỏng theo các bước sau:

- Cân 20g Bentonite cho vào cối sứ, dùng pipet hút 2,5ml thủy tinh lỏng, nhỏ từng giọt thủy tinh lỏng đồng thời nghiền thật kỹ, để đảm bảo vật liệu thấm đều với thủy tinh lỏng.
- Nếu quá khô có thể thấm ướt với 3 – 4 giọt nước cất.
- Kết hạt sau đó đem sấy khô.
- Nghiền tạo kích thước hạt, sàng giữ lại hạt có kích thước 0,5 mm
- Nung ở 550°C trong 4 giờ ta thu được vật liệu Bentonite đã được kết hạt với thủy tinh lỏng.



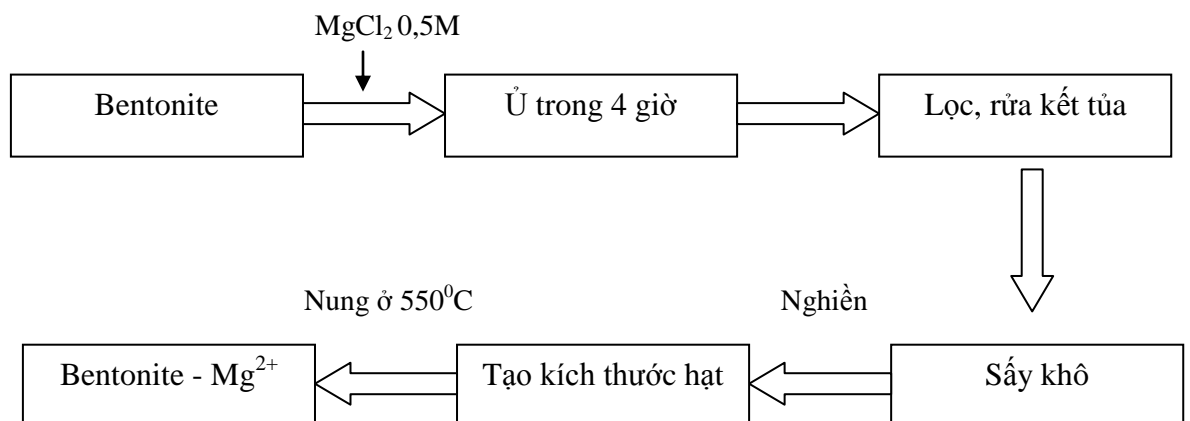
Hình 5: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu Bentonite - Na_2SiO_3

2.3.2 Tổng hợp vật liệu Bentonite mang Mg^{2+}

Vật liệu Bentonite tẩm magiê clorua được thực hiện theo các bước sau:

- Cân 20g Bentonite cho vào cốc 250ml, thêm 50ml $MgCl_2$ 0,5M, khuấy đều trong 5 phút.
- Ủ hỗn hợp trong 4 tiếng.
- Lọc kết tủa bằng phễu lọc với giấy lọc thô. Rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc không còn ion Cl^- (thử bằng Ag^+).
- Sấy khô hỗn hợp.
- Nghiền nhỏ tạo kích thước hạt thống nhất khoảng 0,5mm.
- Nung ở $550^{\circ}C$ trong 4 giờ ta thu được vật liệu hấp phụ Bentonite – Mg^{2+} .

Sơ đồ quy trình:



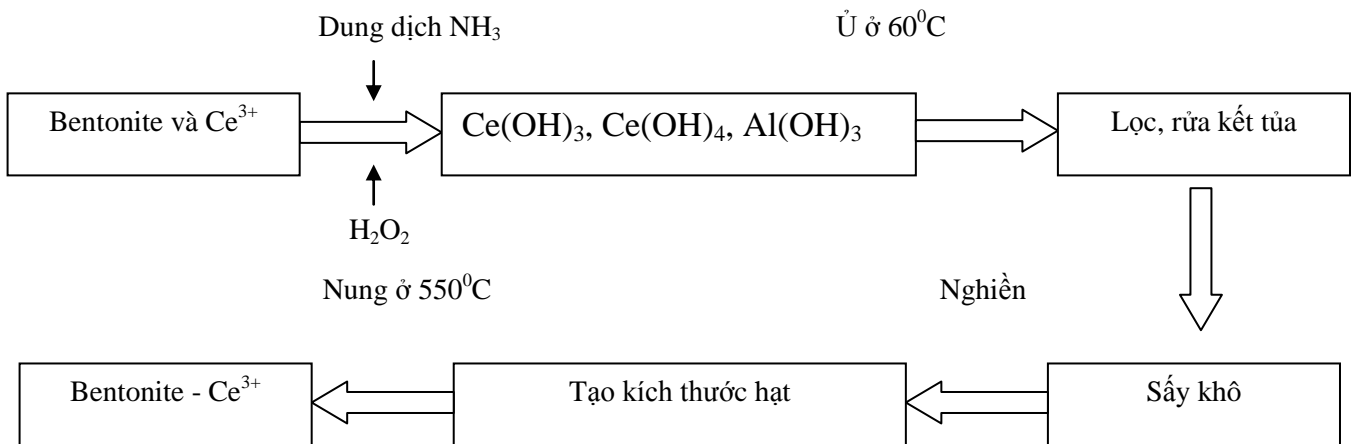
Hình 6: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu Bentonite – Mg^{2+}

2.3.3 Tổng hợp vật liệu Bentonite mang Ce^{3+}

– Các bước tổng hợp vật liệu:

- Cân 20g vật liệu Bentonite cho vào cốc thủy tinh 1000ml, thêm 90ml dung dịch Ce^{3+} 10(mg/l), thêm 50ml H_2O_2 khuấy đều. Dùng dung dịch NH_3 2M nhỏ giọt xuống đến khi Ce^{3+} chuyển hết về dạng hydroxit (màu đỏ nâu) và thử bằng giấy chỉ thị thấy $pH \approx 7$ thì dừng lại.
- Tiếp tục khuấy đều thêm 10 phút nữa.
- Ủ kết tủa ở nhiệt độ $60 - 70^{\circ}C$ trong 6 giờ trở lên.
- Lọc kết tủa bằng phễu lọc với giấy lọc băng xanh, rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc không còn ion SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch Ba^{2+}).
- Sấy khô hỗn hợp, nghiền nhỏ, tới kích thước hạt 0,5mm.
- Nung ở $550^{\circ}C$ trong 4 giờ ta thu được vật liệu hấp phụ Bentonite – Ce^{3+} .
- Bảo quản vật liệu trong lọ kín để sử dụng cho các thí nghiệm.

Sơ đồ quy trình:



Hình 7: Sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu Bentonite – Ce^{3+}

2.3.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của các vật liệu tổng hợp được

Tiến hành:

- Cân các mẫu vật liệu có khối lượng m (g) cho vào các bình nhựa 100ml được đánh số thứ tự tương ứng chứa một lượng 50ml dung dịch F^- , lắc đều trong khoảng thời gian khảo sát. Sau đó dùng giấy lọc, lọc lấy dung dịch trong rồi xác định nồng độ florua còn lại theo phương pháp SPADNS.

- *Tính toán kết quả:*

Đặt C_0 là nồng độ ban đầu, C là nồng độ sau thời gian hấp phụ.

Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức:

$$HSHP = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 (\%)$$

Tải trọng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{mg/g})$$

- *Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ:*

Việc khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ hay khảo sát động học hấp phụ giúp chúng ta đánh giá được quá trình hấp phụ là nhanh hay chậm, xác định được thời gian cân bằng hấp phụ để làm thí nghiệm xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ. Quá trình hấp phụ coi như đạt cân bằng khi ta có 3 số liệu sát nhau dao động quanh 1 con số (hay sai lệch giữa 2 số cuối không quá 2%) [2, 4].

- *Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại:*

Xây dựng 2 mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Để trả lời câu hỏi mô hình nào mô tả tốt hơn quá trình hấp phụ, ta xét giá trị hệ số tương quan R^2 của đường tuyến tính. Hệ số R^2 càng gần 1 thì mô hình tương ứng phù hợp hơn [2, 4].

CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Hình thái và cấu trúc của vật liệu

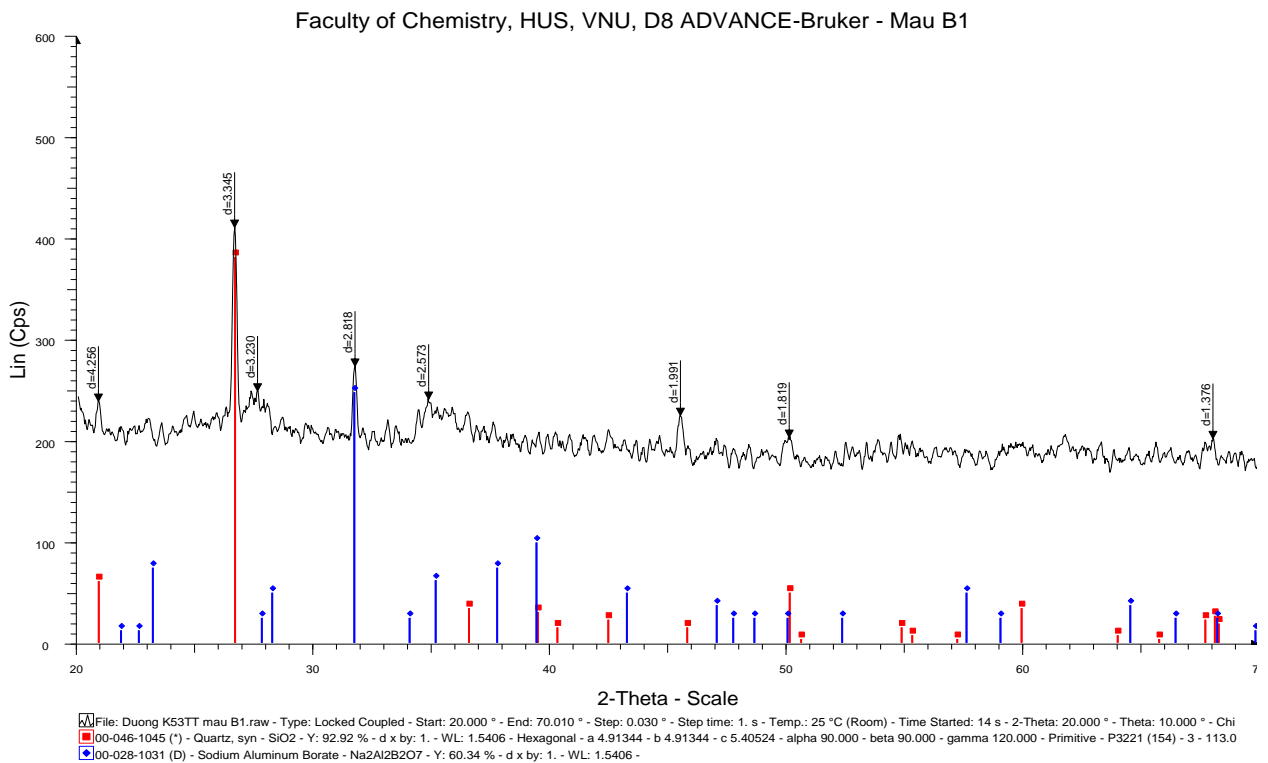
3.1.1 Hình thái của vật liệu

Khi tăng tỷ lệ của thủy tinh lỏng, Mg^{2+} , Ce^{3+} lên, vật liệu có màu đậm dần, từ nâu nhạt đến nâu đen.

Vật liệu sau khi sấy khô, cho vào nước có hiện tượng tự rã ra làm đục nước. Vì vậy cần phải đem nung vật liệu mới có thể khảo sát.

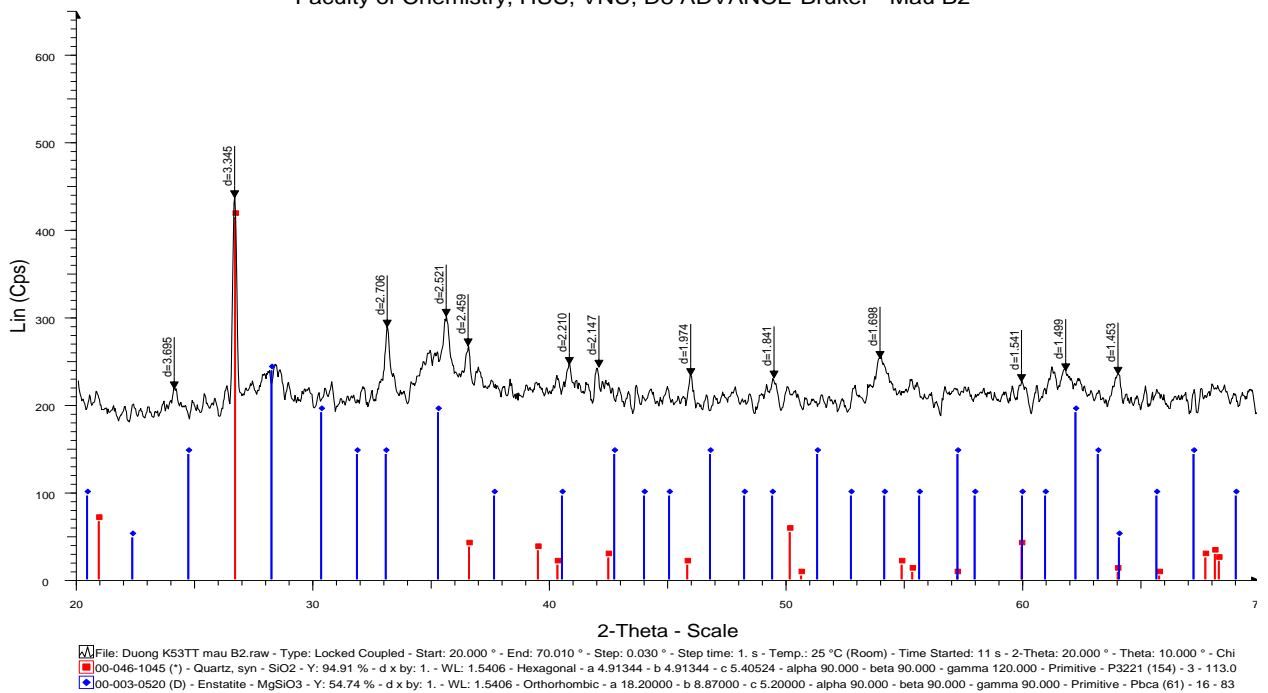
3.1.2 Cấu trúc của vật liệu

Vật liệu được xác định cấu trúc theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 8 đến 10 lần lượt mô tả phổ XRD của vật liệu Bentonite dạng hạt (kết dính bằng thủy tinh lỏng), vật liệu Bentonit mang Mg^{2+} và Bentonit mang Ce^{3+} .



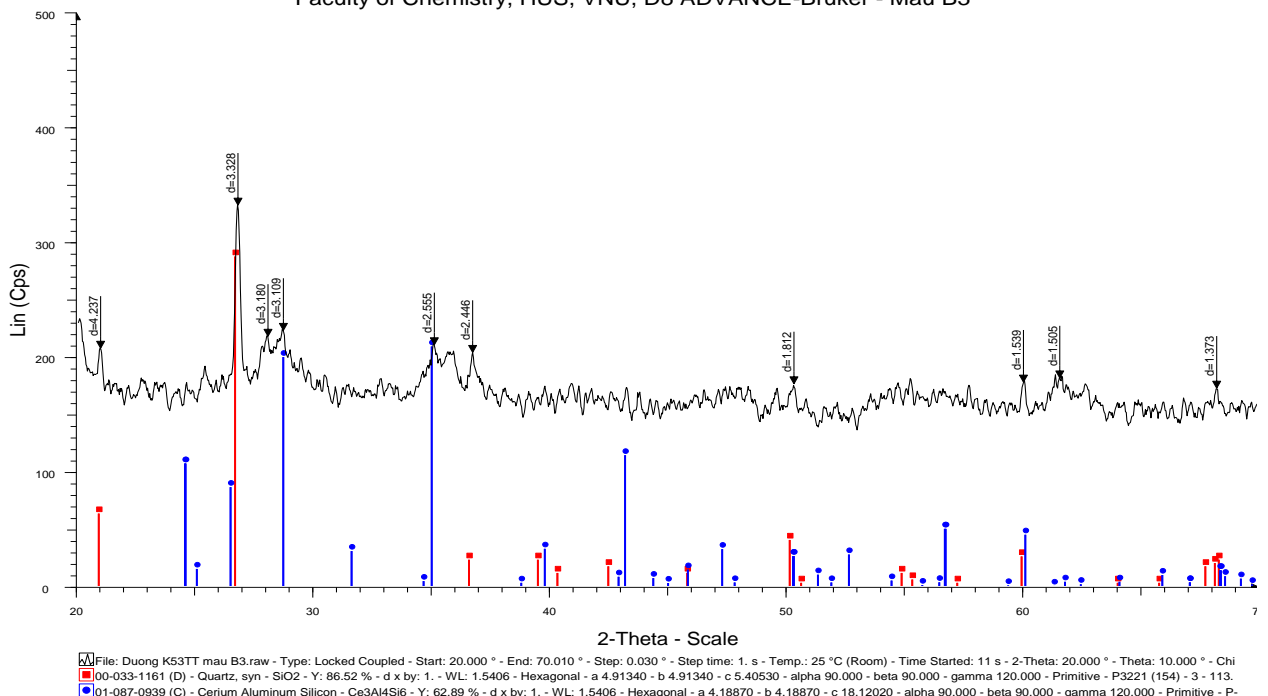
Hình 8: Phổ XRD của vật liệu Bentonite dạng hạt

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Mẫu B2



Hình 9: Phổ XRD của vật liệu Bentonite mang Mg²⁺

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Mẫu B3



Hình 10: Phổ XRD của vật liệu Bentonite mang Ce³⁺

Hình ảnh phổ XRD thu được cho thấy Mg^{2+} và Ce^{3+} đã được đưa vào thành công trong mạng tinh thể của Bentonit. Trên vật liệu mang Mg^{2+} (hình 9) xuất hiện các đỉnh pic đặc trưng cho tinh thể $MgSiO_3$, hay trên vật liệu mang Ce^{3+} (hình 10) các đỉnh pic đặc trưng cho tinh thể $Ce_3Al_4Si_6$ cũng đã được quan sát thấy.

3.1.3. Xây dựng đường chuẩn phân tích florua

Từ dung dịch gốc F^- 0,5g/l, pha loãng thành dung dịch F^- 10 ppm. Lấy từ dung dịch này lần lượt V ml rồi thêm nước cất cho đủ chính xác 50ml. Sử dụng phương pháp SPADNS, ta có bảng kết quả biểu diễn trên bảng 1 và hình 11:

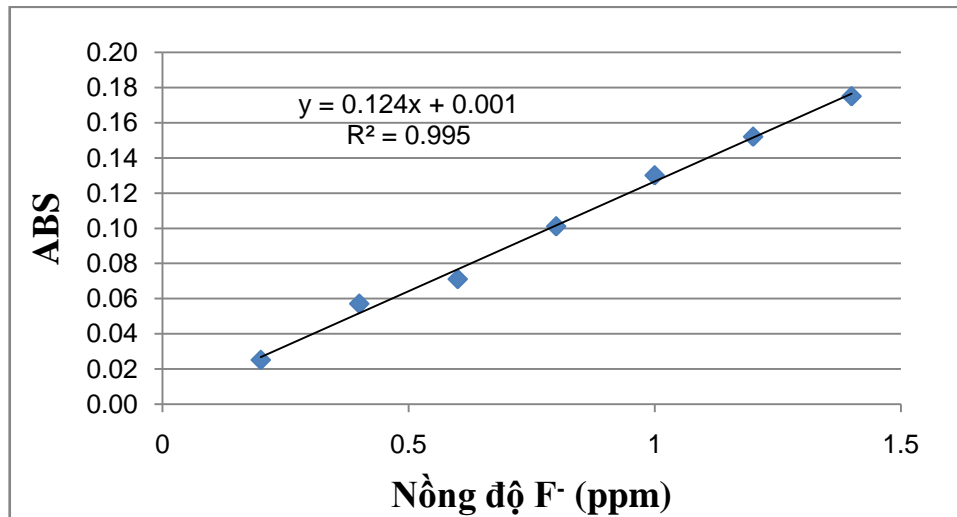
Đường chuẩn xác định florua:

$$y = 0,1248x + 0,0017$$

Từ đồ thị đường chuẩn ta thấy rằng trong khoảng nồng độ F^- từ 0,1 – 1,4 ppm thì mật độ quang phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ F^- tuân theo định luật Lamber – Beer. Vì vậy khi xác định F^- trong mẫu ta cần đưa về khoảng nồng độ này. Đường chuẩn được xây dựng lại khi pha thuốc thử mới.

Bảng 1: Dữ liệu xây dựng đường chuẩn F^-

| STT | Nồng độ (ppm) | V (ml) | Mật độ quang |
|-----|---------------|--------|--------------|
| 1 | 0 | 0 | 1,075 |
| 2 | 0,2 | 1 | 1,050 |
| 3 | 0,4 | 2 | 1,018 |
| 4 | 0,6 | 3 | 1,004 |
| 5 | 0,8 | 4 | 0,974 |
| 6 | 1,0 | 5 | 0,945 |
| 7 | 1,2 | 6 | 0,923 |
| 8 | 1,4 | 7 | 0,900 |



Hình 11: Đồ thị đường chuẩn phân tích florua

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu Bentonite dạng hạt
Kết quả được thể hiện qua bảng 2 :

Bảng 2 : Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite với các nồng độ Na₂SiO₃ khác nhau

| STT | Tỷ lệ bentonite và Na ₂ SiO ₃ | Abs | C ₀ (ppm) | C (ppm) | q (mg/g) |
|-----|---|-------|----------------------|---------|----------|
| 1 | 0 | 1,088 | | | |
| 2 | 15/1 | 0,869 | 10 | 8,8 | 0,060 |
| 3 | 20/1 | 0,882 | 10 | 8,3 | 0,087 |
| 4 | 30/1 | 0,876 | 10 | 8,5 | 0,075 |

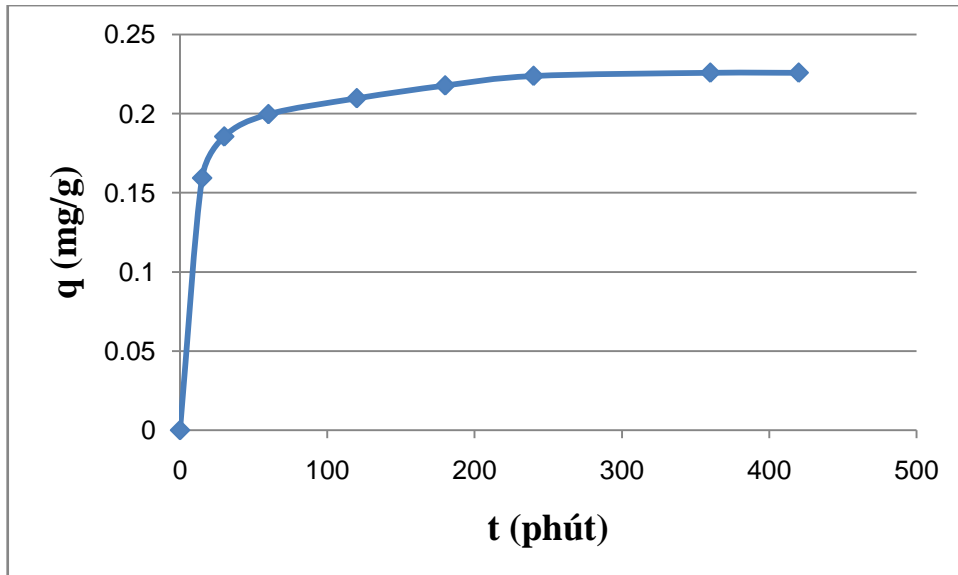
Qua bảng kết quả ta thấy khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite với các nồng độ Na₂SiO₃ không khác nhau nhiều, vì vậy ta lấy nồng độ đại diện cho vật liệu bentonite được kết dính bởi thủy tinh lỏng với tỷ lệ bentonite và thủy tinh lỏng là 25/1.

3.2.1 Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

Kết quả được thể hiện qua bảng 3:

Bảng 3: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu Bentonite dạng hạt

| STT | t (phút) | Co (ppm) | Ce (mg/l) | HSHP (%) | q (mg)g |
|-----|----------|----------|-----------|----------|---------|
| 1 | 15 | 10 | 6,8 | 31,855 | 0,159 |
| 2 | 30 | 10 | 6,3 | 37,097 | 0,185 |
| 3 | 60 | 10 | 6,0 | 39,919 | 0,200 |
| 4 | 120 | 10 | 5,8 | 41,935 | 0,210 |
| 5 | 180 | 10 | 5,7 | 43,548 | 0,218 |
| 6 | 240 | 10 | 5,5 | 44,758 | 0,224 |
| 7 | 360 | 10 | 5,5 | 45,161 | 0,226 |
| 8 | 420 | 10 | 5,5 | 45,161 | 0,226 |



Hình 12 : Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu Bentonite dạng hạt

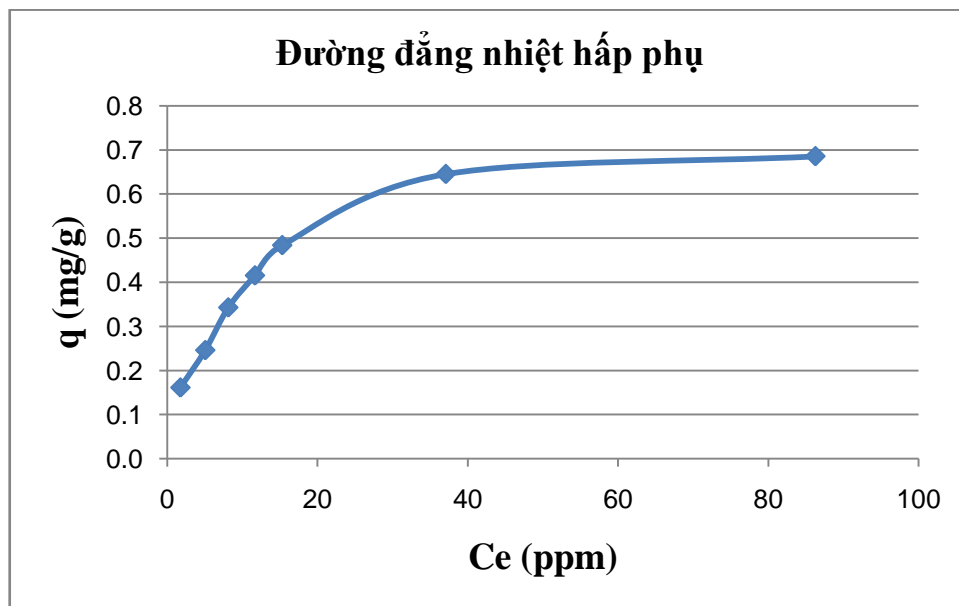
Qua đồ thị ta thấy thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu Bentonite dạng hạt là 240 phút. Từ thời gian cân bằng xác định được, các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo của vật liệu này được tiến hành với thời gian là 240 phút.

3.2.2 Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại

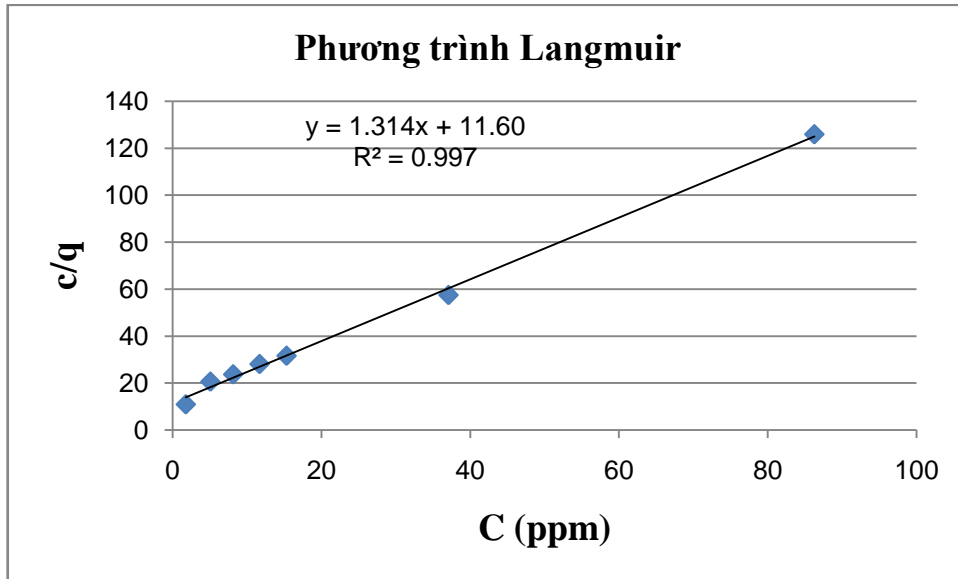
Kết quả thu được thể hiện qua bảng :

Bảng 4 : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Bentonite dạng hạt

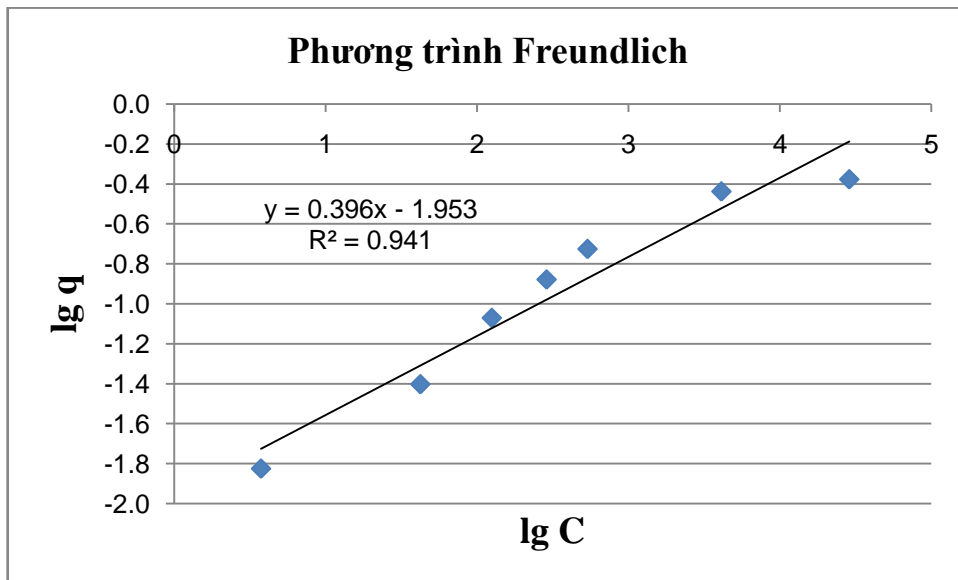
| STT | Co (ppm) | Ce (ppm) | q (mg/g) | C/q | lnC | lnq |
|-----|----------|----------|----------|---------|-------|--------|
| 1 | 5 | 1,8 | 0,161 | 11,000 | 0,573 | -1,825 |
| 2 | 10 | 5,1 | 0,246 | 20,656 | 1,625 | -1,403 |
| 3 | 15 | 8,2 | 0,343 | 23,765 | 2,097 | -1,071 |
| 4 | 20 | 11,7 | 0,415 | 28,155 | 2,459 | -0,879 |
| 5 | 25 | 15,3 | 0,484 | 31,667 | 2,729 | -0,726 |
| 7 | 50 | 37,1 | 0,645 | 57,500 | 3,614 | -0,438 |
| 8 | 100 | 86,3 | 0,685 | 125,882 | 4,458 | -0,378 |



Hình 13 : Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite dạng hạt



Hình 14 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu Bentonite dạng hạt



Hình 15 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu Bentonite dạng hạt

- Từ đồ thị biểu diễn đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite dạng hạt (Hình 13), ta thu được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu này với ion florua là chưa cao, xấp xỉ 0,761 mg/g.

- Từ đồ thị ở Hình 14 và Hình 15, ta thấy phương trình Langmuir và phương trình Freundlich đều có thể dùng để mô tả quá trình hấp phụ, nhưng phương trình Langmuir phù hợp hơn.

3.3 Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu Bentonite mang Mg^{2+}

3.3.1. Khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ florua của vật liệu Bentonite mang Mg^{2+}

Kết quả được thể hiện qua bảng 5:

Bảng 5 : Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite với các nồng độ Mg^{2+} khác nhau

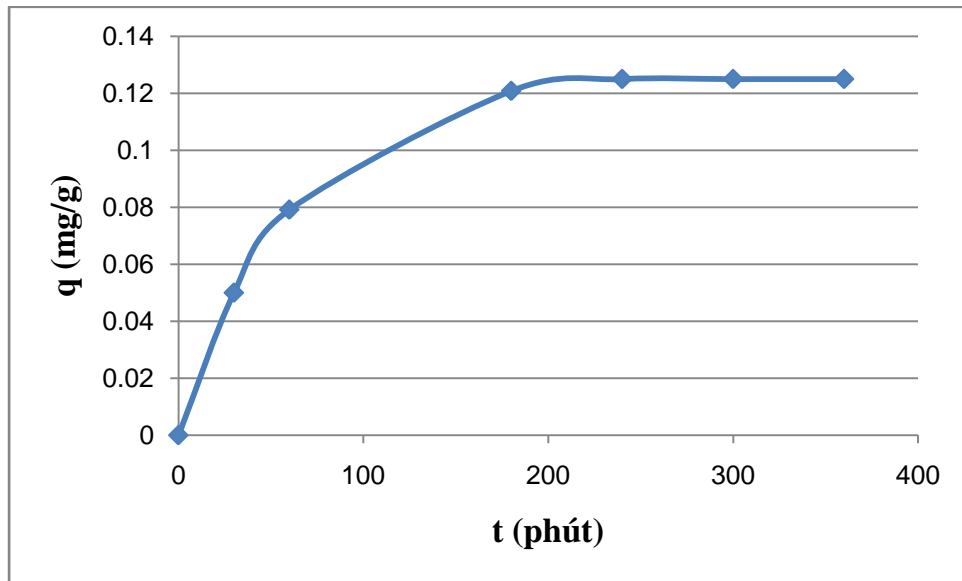
| STT | Nồng độ Mg^{2+} | Abs | C_0 (ppm) | C (ppm) | q (mg/g) |
|-----|-------------------|-------|-------------|---------|----------|
| 1 | 0 | 1,088 | | | |
| 2 | 0,5M | 0,9 | 10 | 7,5 | 0,123 |
| 3 | 1M | 0,868 | 10 | 8,8 | 0,058 |
| 4 | 1,5M | 0,869 | 10 | 8,8 | 0,060 |

Qua bảng kết quả (Bảng 5) ta thấy khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite - Mg^{2+} 0,5M là tốt nhất nên các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo của dạng vật liệu này được tiến hành với vật liệu bentonite - Mg^{2+} 0,5M.

3.3.2 Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

Bảng 6: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu Bentonite – Mg^{2+}

| STT | t (phút) | C_0 (ppm) | C_e (mg/l) | HSHP (%) | q (mg)g |
|-----|----------|-------------|--------------|----------|---------|
| 1 | 30 | 10 | 9,0 | 10,000 | 0,050 |
| 2 | 60 | 10 | 8,4 | 15,833 | 0,079 |
| 3 | 180 | 10 | 7,6 | 24,167 | 0,121 |
| 4 | 240 | 10 | 7,5 | 25,000 | 0,125 |
| 5 | 300 | 10 | 7,5 | 25,000 | 0,125 |
| 6 | 360 | 10 | 7,5 | 25,000 | 0,125 |



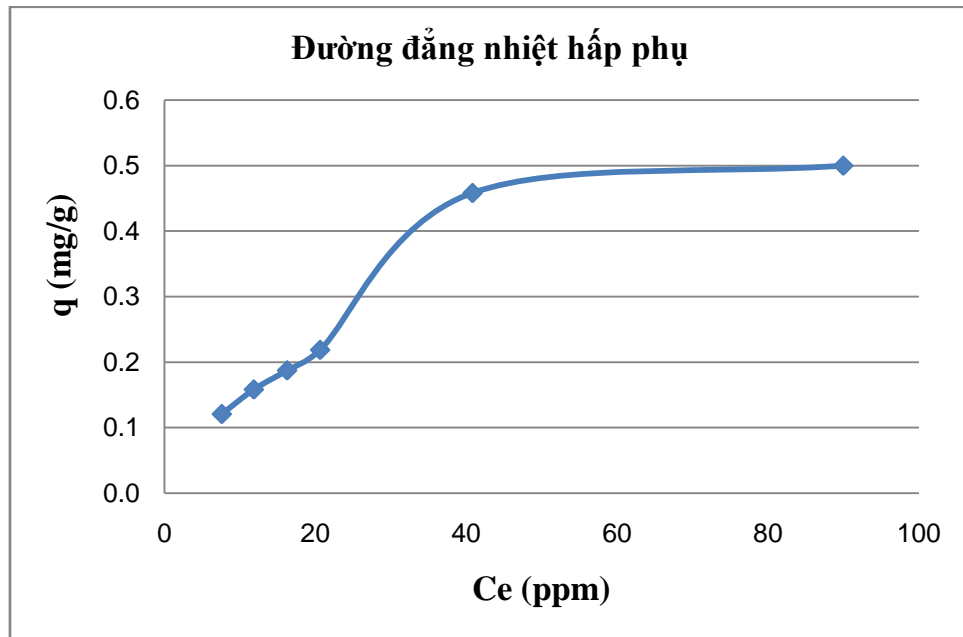
Hình 16 : Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu Bentonite – Mg^{2+}

Từ đồ thị (Hình 16) ta thấy thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu Bentonite – Mg^{2+} là 180 phút. Từ thời gian cân bằng xác định được, các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo của vật liệu này được tiến hành với thời gian là 180 phút.

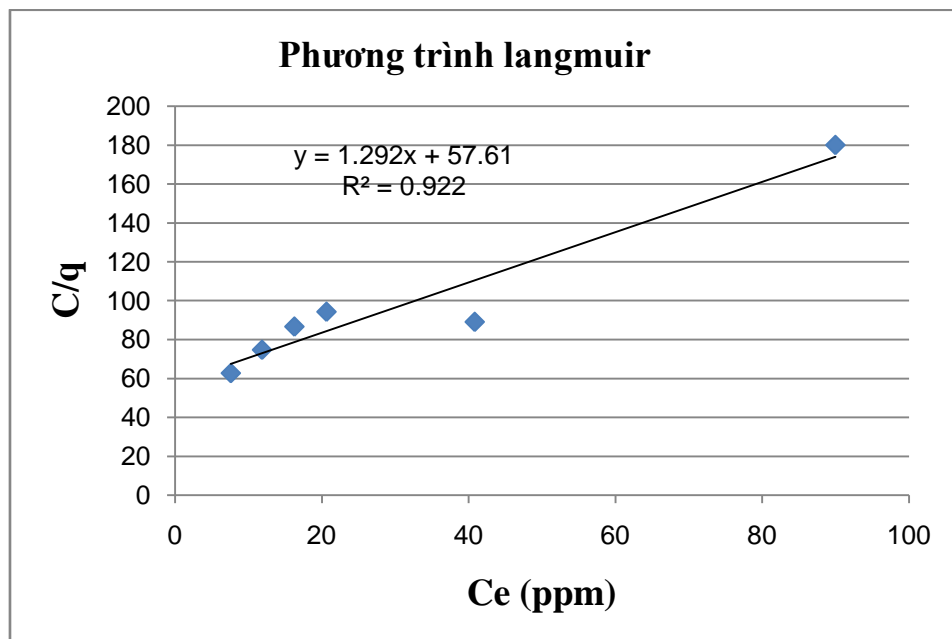
3.3.3 Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại

Bảng 7 : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Bentonite – Mg^{2+}

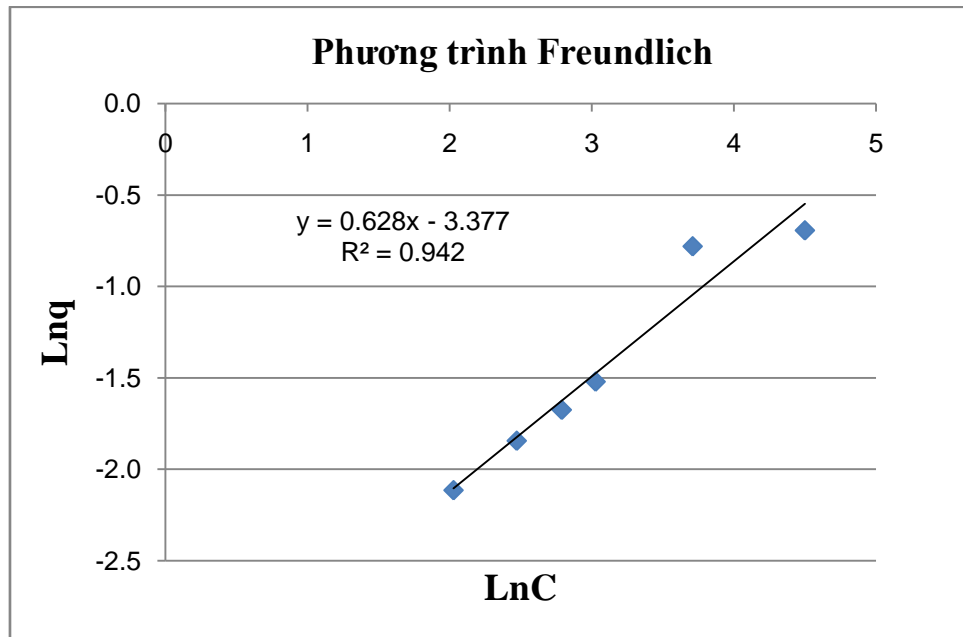
| STT | Co (ppm) | Ce (ppm) | q (mg/g) | C/q | lnC | lnq |
|-----|----------|----------|----------|---------|-------|--------|
| 1 | 10 | 7,6 | 0,121 | 62,759 | 2,026 | -2,113 |
| 2 | 15 | 11,8 | 0,158 | 74,737 | 2,471 | -1,843 |
| 3 | 20 | 16,3 | 0,187 | 86,667 | 2,788 | -1,674 |
| 4 | 25 | 20,6 | 0,219 | 94,286 | 3,027 | -1,520 |
| 5 | 50 | 40,8 | 0,458 | 89,091 | 3,709 | -0,780 |
| 6 | 100 | 90,0 | 0,500 | 180,000 | 4,500 | -0,693 |



Hình 17: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite – Mg^{2+}



Hình 18: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu Bentonite – Mg^{2+}



Hình 19: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu Bentonite – Mg^{2+}

- Từ đồ thị biểu diễn đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite – Mg^{2+} (Hình 17), ta thu được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu này với ion florua là chưa cao, xấp xỉ 0,774 mg/g.
- Từ đồ thị ở Hình 18 và Hình 19, ta thấy phương trình Langmuir và phương trình Freundlich đều có thể dùng để mô tả quá trình hấp phụ, nhưng phương trình Freundlich phù hợp hơn.

3.4 Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu Bentonite mang Ce^{3+}

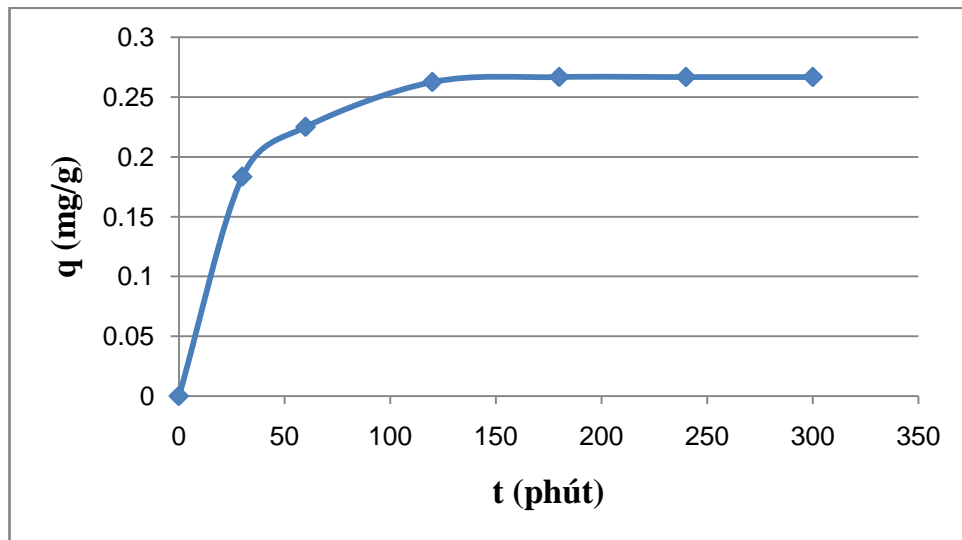
3.4.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ

Kết quả được thể hiện qua bảng 8 và hình 20.

Qua bảng số liệu (Bảng 8) và đồ thị (Hình 20) ta thấy, vật liệu Bentonite – Ce^{3+} có thời gian hấp phụ khá nhanh, sau 30 phút đầu tiên nồng độ flo đã giảm đi đáng kể, sau đó thì có biến đổi ít và sau 120 phút thì hầu như không đổi. Vì vậy, để có được tải trọng hấp phụ tối ưu, các quá trình sau ta sẽ thực hiện với thời gian hấp phụ là 120 phút.

Bảng 8: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu Bentonite – Ce³⁺

| STT | t (phút) | Co (ppm) | Ce (mg/l) | HSHP (%) | q (mg)g |
|-----|----------|----------|-----------|----------|---------|
| 1 | 30 | 10 | 6,3 | 36,667 | 0,183 |
| 2 | 60 | 10 | 5,5 | 45,000 | 0,225 |
| 3 | 120 | 10 | 4,8 | 52,500 | 0,262 |
| 4 | 180 | 10 | 4,7 | 53,333 | 0,267 |
| 5 | 240 | 10 | 4,7 | 53,333 | 0,267 |
| 6 | 300 | 10 | 4,7 | 53,333 | 0,267 |



Hình 20: Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu Bentonite – Ce³⁺

3.4.2 Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại

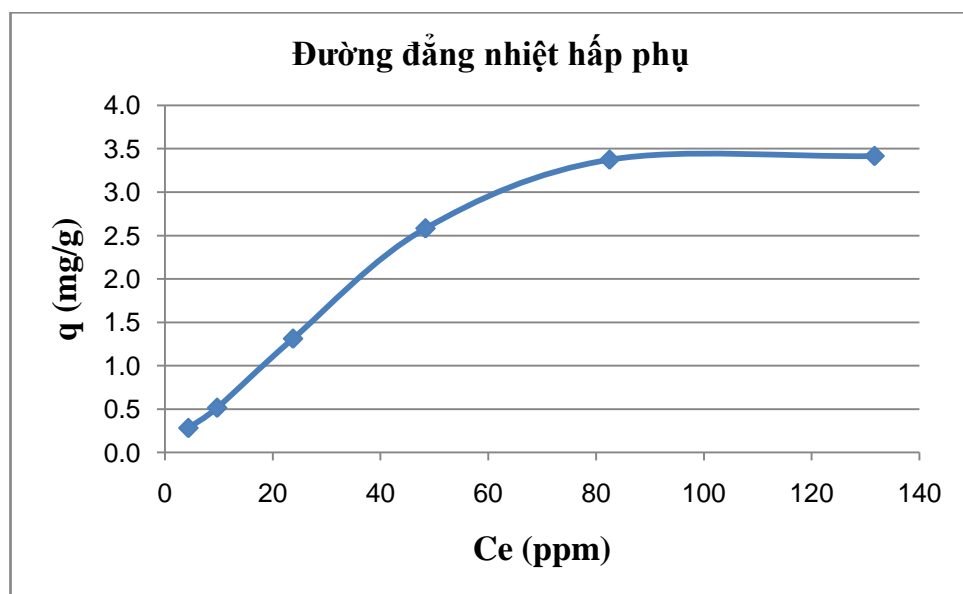
Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại được thể hiện qua bảng 9, từ các số liệu đó đường cong hấp phụ đẳng nhiệt và các phương trình tuyến tính Langmuir, Freundlich được xây dựng và biểu diễn trên các hình 21 đến 23.

- Từ đồ thị biểu diễn đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite – Ce³⁺ (Hình 21), ta thu được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu này với ion florua là khá cao, xấp xỉ 6,135 mg/g.

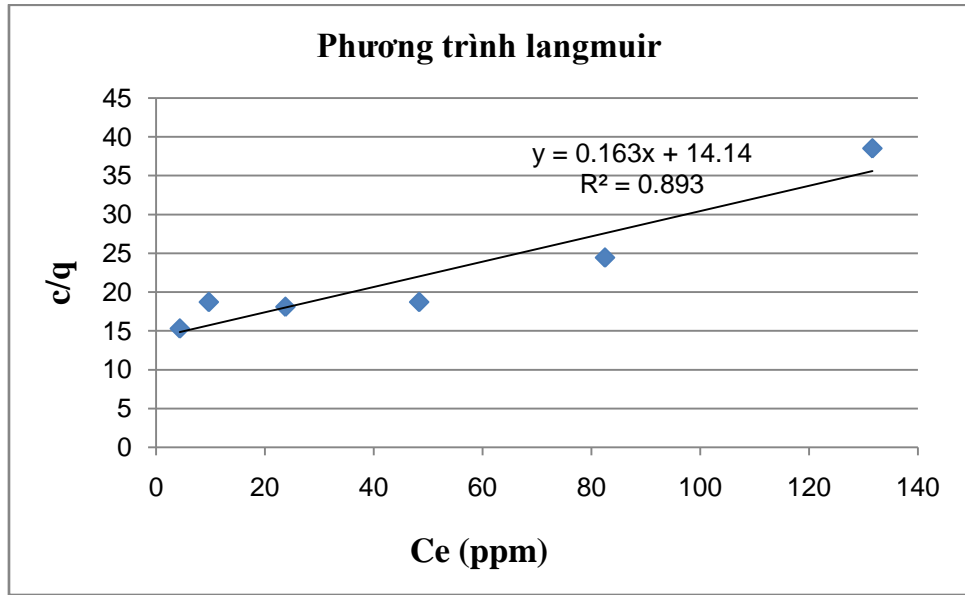
- Từ đồ thị ở Hình 22 và Hình 23, ta thấy : phương trình Langmuir không phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ của vật liệu này với ion florua còn phương trình Freundlich thì phù hợp.

Bảng 9 : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu Bentonite – Ce^{3+}

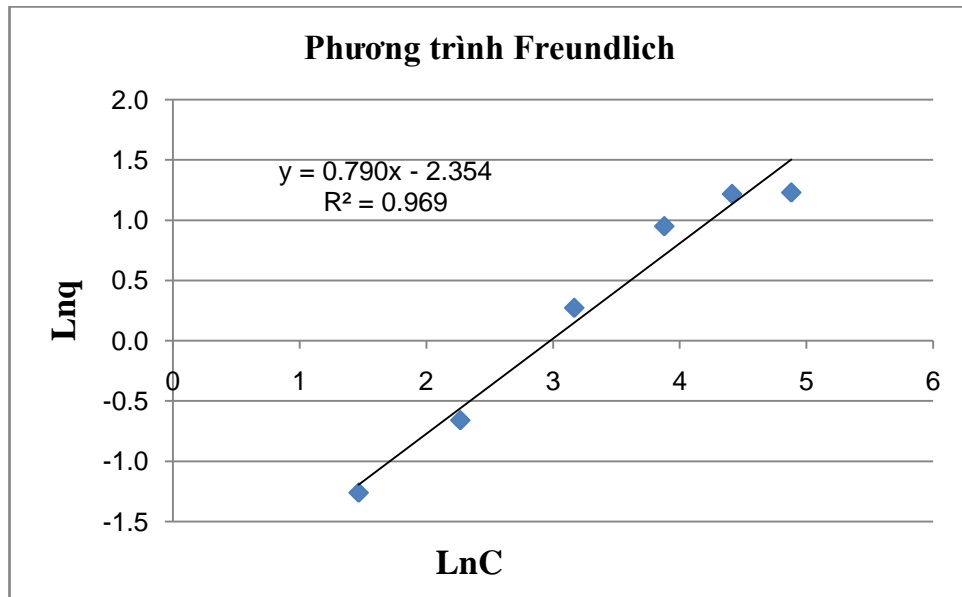
| STT | Co (ppm) | Ce (ppm) | q (mg/g) | C/q | lnC | lnq |
|-----|----------|----------|----------|--------|-------|--------|
| 1 | 10 | 4,3 | 0,283 | 15,294 | 1,466 | -1,261 |
| 2 | 20 | 9,7 | 0,517 | 18,710 | 2,269 | -0,660 |
| 3 | 50 | 23,8 | 1,313 | 18,095 | 3,168 | 0,272 |
| 4 | 100 | 48,3 | 2,583 | 18,710 | 3,878 | 0,949 |
| 5 | 150 | 82,5 | 3,375 | 24,444 | 4,413 | 1,216 |
| 6 | 200 | 131,7 | 3,417 | 38,537 | 4,880 | 1,229 |



Hình 21: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu Bentonite – Ce^{3+}



Hình 22: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu Bentonite – Ce^{3+}



Hình 23: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu Bentonite – Ce^{3+}

3.5 So sánh khả năng hấp phụ florua của ba loại vật liệu

Tải trọng hấp phụ cực đại của các vật liệu như sau:

Vật liệu Bentonite dạng hạt: $q_{\max} \approx 0,761 \text{ mg/g}$.

Vật liệu Bentonite mang Mg^{2+} $q_{\max} \approx 0,774 \text{ mg/g}$.

Vật liệu Bentonite mang Ce^{3+} $q_{\max} \approx 6,135 \text{ mg/g}$.

Như vậy :

- Với cả ba vật liệu, phương trình Langmuir và phương trình Freundlich đều có thể dùng để mô tả quá trình hấp phụ. Nhưng với vật liệu Bentonite dạng hạt thì phương trình Langmuir phù hợp hơn. Còn với vật liệu Bentonite mang Mg^{2+} và vật liệu Bentonite mang Ce^{3+} thì phương trình Freundlich phù hợp hơn, chứng tỏ cơ chế hấp phụ đa lớp hoặc tạo phức bề mặt, trong đó các tâm hấp phụ xen kẽ giữa các lớp có tương tác, ảnh hưởng trực tiếp lẫn nhau.
- So sánh tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu, ta thấy : vật liệu Bentonite mang Ce^{3+} có tải trọng hấp phụ cực đại cao hơn rất nhiều lần so với các vật liệu còn lại. Chứng tỏ rằng khi thêm Ce^{3+} vào làm tăng cường sự hấp phụ các anion trên bề mặt vật liệu lên gần 10 lần.

KẾT LUẬN

Qua thời gian nghiên cứu thực hiện đề tài, chúng tôi đã thu được các kết quả sau :

1. Đã tìm hiểu về độc tính và nguy cơ gây ô nhiễm của florua trong môi trường, các biện pháp xử lý hiện đang được áp dụng để đưa ra hướng nghiên cứu của đề tài.
2. Đã tổng hợp và khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu bentonite dạng hạt. Kết quả thu được là vật liệu hấp phụ không cao.
3. Nghiên cứu quy trình biến tính bentonit nhằm nâng cao tải trọng hấp phụ của vật liệu bằng cách mang Mg^{2+} và Ce^{3+} . Qua khảo sát cho thấy :
 - Vật liệu mang thêm Ce^{3+} ở dạng khối rất xốp, rất dễ tạo hạt với kích thước hạt nhỏ
 - Vật liệu mang thêm Mg^{2+} sau khi sấy khô, vật liệu ở dạng khối, liên kết khá chặt chẽ, rất khó để tạo hạt có kích thước nhỏ.
4. Khảo sát khả năng hấp phụ ion florua của hai vật liệu bentonit biến tính cho thấy :
 - Vật liệu mang thêm Mg^{2+} khả năng hấp phụ florua cao hơn không nhiều so với vật liệu bentonit nguyên khai đã được kết dính tạo hạt. Thời gian cân bằng hấp phụ là 180 phút, phương trình Langmuir và Freundlich đều có thể phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu này là 0,774 mg/g.
 - Vật liệu mang thêm Ce^{3+} cho khả năng hấp phụ florua rất tốt. Thời gian cân bằng hấp phụ đạt được khá nhanh (chỉ trong 120 phút). Tải trọng hấp phụ cực đại là 6,135 mg/g, tăng gấp gần 10 lần so với vật liệu bentonit ban đầu.
5. Như vậy, biến tính bentonite bằng cách mang thêm Ce^{3+} đã nâng cao tải trọng hấp phụ ion florua lên đáng kể. Quy trình chế tạo vật liệu đơn giản và dễ dàng, vật liệu phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý chất ô nhiễm môi trường như florua.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Nguyên Chương, Trần Hồng Côn, Nguyễn Văn Nội, Hoa Hữu Thu, Nguyễn Thị Diễm Trang, Hà Sỹ Uyên, Phạm Hùng Việt (2002), *Hóa kỹ thuật*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
2. Lê Văn Cát (2002), *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thống kê, Hà Nội.
3. Vũ Ngọc Ban (2007), *Giáo trình thực tập hóa lý*, NXB Đại học quốc gia Hà Nội.
4. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế (1998), *Hóa lí – tập 2*, NXB Giáo Dục, Hải Phòng.
5. Trần Văn Nhân, Hồ Thị Nga (2005), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
6. Hoàng Nhâm (2005), *Hóa học vô cơ – tập 2*, NXB Giáo Dục
7. Hoàng Nhâm (1999), *Hóa học vô cơ – tập 3*, NXB Giáo Dục
8. Nguyễn Đức Huệ (2010), *Độc học môi trường*, Giáo trình, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQGHN.
9. Nguyễn Xuân Lăng (2003), *Nghiên cứu xử lý flo cho nước thải nhà máy sản xuất phân lân*, Báo cáo khoa học, Viện Hóa học Công nghiệp, Hà Nội.
10. Ngô Thị Thúy (2011), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu trên cơ sở sắt và silic oxit/hydroxit bước đầu đánh giá khả năng hấp phụ asen và mangan của chúng trong nước*, khóa luận tốt nghiệp, trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQGHN.
11. Đỗ Thị Hiền (2012), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ ion florua trên cơ sở Al_2O_3 và CeO_2* , khóa luận tốt nghiệp, trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQGHN.
12. <http://www.bentonite.com.vn/>

Tiếng Anh

13. APHA (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 20th edition, Washington, DC.20005, Method 4500-F D.

14. Brajesh K. Shrivastava and A. Vani (2009), “ Comparative Study of Defluoridation Technologies in India ”, *Asian J. Exp. Sci.* 23(1), pp. 269-274.
15. Duong D. Do (1998), *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press.
16. Nan Chen, Zhenya Zhang, Chuanping feng, Miao Li,...(2010), “ An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent ”, *Journal of Hazardous Materials*, 183, pp.460-465.
17. Kefyalew Gomoro Feyissa (2003), *Fluoride removal by lateritic soils and Electrochemically formed Al(OH)₃*, Thesis of Master of Science in Chemistry, Addis Ababa University.
18. K Bjorvatn, A Bardsen, R Tekle-Haimanot, “Defluoridation of drinking water by the use of clay/soil”, *2nd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water.*