

**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

**Giảng viên hướng dẫn: TS. Phương Thảo
Sinh viên : Nguyễn Việt Dũng**

HẢI PHÒNG - 2012

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

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ XỬ LÝ
FLORUA TRONG NƯỚC TỪ KHOÁNG LATERIT TỰ
NHIÊN**

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

**Giảng viên hướng dẫn: TS. Phương Thảo
Sinh viên : Nguyễn Việt Dũng**

HẢI PHÒNG - 2012

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Nguyễn Việt Dũng

Mã SV: 120809

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ xử lý florua trong nước từ khoáng laterit tự nhiên.

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp
(về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

- Các số liệu thu được từ thực nghiệm.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

- Phòng thí nghiệm F203, Trường Đại Học Dân Lập Hải Phòng

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 08 tháng 12 năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Nguyễn Việt Dũng

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

TS. Phương Thảo

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2012

Hiệu trưởng

GS.TS.NGUYỄN *Trần Hữu Nghị*

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

- Đạt yêu cầu của một khóa luận tốt nghiệp

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):

.....
.....
.....

Hải Phòng, ngày 06 tháng 07 năm 2012

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

TS. Phương Thảo

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. Độc tính của florua.....	2
1.1.3. Sự ô nhiễm 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	4
1.2.3. Phương pháp keo tụ.....	5
1.3. Khoáng laterite	5
1.3.1. Giới thiệu về khoáng laterite.....	5
1.3.2. Ứng dụng của laterite làm vật liệu hấp phụ xử lý chất ô nhiễm	6
1.4. Lý thuyết về phương pháp hấp phụ.....	6
1.4.1. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt	6
1.4.2 Ứng dụng của phương pháp hấp phụ	10
CHƯƠNG 2- THỰC NGHIỆM	11
2.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu.....	11
2.1.1. Đối tượng của luận văn	11
2.1.2. Phân tích florua bằng phương pháp trắc quang	11
2.2. Hóa chất và dụng cụ	14
2.2.1. Hóa chất.....	14
2.2.2 . Dụng cụ	15
2.3. Chế tạo vật liệu hấp phụ florua từ khoáng laterite	15
2.3.1. Chuẩn bị vật liệu laterite nguyên khai (L1)	15
2.3.2. . Chế tạo vật liệu Laterite mang $MgCl_2$ (L2).....	15
2.3.3 . Chế tạo vật liệu Laterite mang CeO_2 (L3).....	16
2.4 . Nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của vật liệu chế tạo được	16

CHƯƠNG 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	18
3.1. Hình thái và cấu trúc vật liệu	18
3.1.1. Hình thái của vật liệu	18
3.1.2. Cấu trúc của vật liệu.....	18
3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu laterite thô.....	20
3.2.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite thô	20
3.2.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterite thô.....	21
3.3. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu mang $MgCl_2$	23
3.3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite mang $MgCl_2$..	23
3.3.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại.....	24
3.4. Khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu laterit mang CeO_2 (L3) ...	26
3.4.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite - CeO_2	26
3.4.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterite mang CeO_2	27
3.5 So sánh khả năng hấp phụ florua của các loại vật liệu chế tạo được.....	28
KẾT LUẬN	30
TÀI LIỆU THAM KHẢO	31

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.....	9
Hình 5 : Đồ thị đường chuẩn phân tích florua	13
Hình 6 : Ảnh chụp XRD của vật liệu laterit thô.....	18
Hình 7 : Ảnh chụp XRD của vật liệu laterit mang $MgCl_2$	19
Hình 8 : Ảnh chụp XRD của vật liệu laterit mang CeO_2	19
Hình 9: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu laterit thô....	20
Hình 10: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu L1	21
Hình 11: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu L1	22
Hình 12: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu L1	22
Hình 13: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu L2.....	23
Hình 14: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu L2.....	24
Hình 15 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu L2	25
Hình 16: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu L2	25
Hình 17: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu L3.....	26
Hình 18: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu L3	27
Hình 19 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu L3	28
Hình 20: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu L3	28

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1: thành phần của khoáng laterit.....	5
Bảng 2 : Dữ liệu xây dựng đường chuẩn F	13
Bảng 3 : Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu laterit thô..	20
Bảng 4: Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterit thô	21
Bảng 5: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu L2.....	23
Bảng 6: Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterit mang L2	24
Bảng 7: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu L3	26
Bảng 8: Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu L3	27

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn cô giáo Tiên Sĩ Phương Thảo đã tin tưởng giao đề tài và tận tình hướng dẫn, truyền đạt kiến thức, giúp đỡ em trong suốt quá trình nghiên cứu làm khóa luận.

Đồng thời em xin gửi lời cảm ơn đến các thầy, cô giáo trong khoa môi trường trường Đại Học Dân Lập Hải Phòng, các anh, chị, các bạn trong phòng thí nghiệm Hóa Môi Trường trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên đã giúp đỡ và ủng hộ em trong suốt thời gian qua.

Em xin chân thành cảm ơn.

Hải Phòng, ngày 10 tháng 12 năm 2012.

Sinh Viên

Nguyễn Việt Dũng

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. hiện nay, ở nước ta nguồn nước đang bị ô nhiễm bởi những nguyên tố có hại như sắt, mangan, chì, asen, flo...do các hoạt động sản xuất công nghiệp như sản xuất phân bón, hóa chất, ác quy... 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.

Việc xử lý các nguồn nước bị nhiễm flo đã được đặt ra và thực hiện từ lâu nhưng trên thực tế chưa được thực hiện triệt để đối với các cơ sở sản xuất có nguồn thải flo cao. Mặt khác việc phân tích và xác định hàm lượng flo trong nước thải là một vấn đề không dễ đối với các cơ sở sản xuất. Vì vậy rất khó để theo dõi đánh giá hiệu quả xử lý cũng như kiểm soát được chất lượng nước thải trước khi thải ra môi trường. Xuất phát từ thực tế đó, tôi đã thực hiện đề tài nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ florua trong nước từ khoáng laterit 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 hiệu nguyên tử bằng 9, nguyên tử khối bằng 18,9984, 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 F_2 màu vàng nhạt, mùi hăng xốc, t_s -188°C, t_{dd} -219°C, phản ứng mãnh liệt với hầu hết các chất có khả năng oxi hóa được ở nhiệt độ phòng, thường với sự đánh lửa tạo florua với tất cả các nguyên tố, trừ heli, neon và argon[3,6].

1.1.2. Độc tính của florua

Florua có các ảnh hưởng bệnh lí học lên các sinh vật: thực vật, động vật và con người:[3].

Thực vật: florua gây ra sự phá hủy một diện rộng mùa màng. Nó chủ yếu được tập trung bởi thực vật 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 hô hấp và trao đổi chất của lipid và tổng hợp protein. 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 bị nhiễm florua[3,4].

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 bất thường của xương và răng; bộ dạng cứng nhắc, thân mảnh, lông xù; giảm cho sữa; giảm cân...[3].

Con người: bệnh nhiễm flo nghề nghiệp đã được chuẩn đoán ở các công nhân làm việc ở các xí nghiệp, đặc biệt là các xí nghiệp luyện nhôm và phân bón photphat, mức nhiễm flo xương đạt tới 2.000 mg/kg[3]. 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 ra sự 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 nạn 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 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 tiếp liệu, ngứa ran ở ngón tay và ngón chân, giảm khả năng miễn dịch, xảy thai, phá hủy các enzym...[3].

1.1.3. Sự ô nhiễm florua

Các nguồn gây ô nhiễm florua:

- **Từ hoạt động tự nhiên:** Sự phong hóa các đá và khoáng vật chứa flo đã giải phóng flo vào nước ngầm và sông suối làm tăng dần hàm lượng flo trong nước.
- **Từ hoạt động nhân tạo:**
 - + Hoạt động sản xuất nông nghiệp : việc sử dụng dư thừa lượng phân bón và hóa chất bảo vệ thực vật.
 - + Xử lý chất thải rắn có chứa flo bằng phương pháp tiêu hủy phát thải các khí có chứa flo theo nước mưa xuống ao, hồ, sông suối, kênh rạch.

+ Hoạt động sản xuất công nghiệp: nước thải của các nhà máy xí nghiệp sản xuất phân bón, sản xuất axit photphoric, sản xuất thủy tinh.

1.2. Các phương pháp xử lý florua

1.2.1 Phương pháp hấp phụ

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

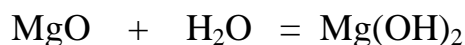
- *Nhôm hoạt tính* : Có độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn, làm phát sinh các điện tích dương. Điều này dẫn đến khả năng hấp thụ các anion, đặc biệt là florua. Nhôm oxit hoạt tính là một vật liệu hấp phụ phổ biến vì nó không bị biến dạng, cũng không tan trong nước. Tuy nhiên nó có hạn chế ở chỗ chỉ hoạt 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 1500mg/l[5].

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

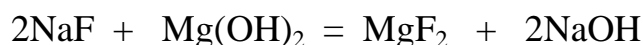
1.2.2 Phương pháp hóa học sử dụng magie oxit

Cơ chế của phương pháp này như sau:

Nước hydrat 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 MgF.

Bên cạnh đó phương pháp này cũng có nhiều 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. Phương pháp này có hiệu quả ngay cả khi nồng độ florua cao (hơn 20mg/l) và có môi trường kiềm.

Nhược điểm: Do sử dụng nhôm sunfat nên nồng độ ion tăng lên rất nhiều, có thể vượt quá giới hạn tối đa cho phép 400mg/l, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Nồng độ nhôm còn lại trong nước đã xử lý vượt quá 0,2mg/l sẽ gây ra bệnh sa sút trí tuệ. Ngoài ra, xử lý bùn cũng là một vấn đề cần lưu ý[5].

1.3. Khoáng laterite

1.3.1. Giới thiệu về khoáng laterite

Khoáng laterit là các sản phẩm của quá trình phong hoá các đá xảy ra mảnh liệt và kéo dài ở vùng nhiệt đới và được tăng cường bởi lượng mưa lớn và nhiệt độ cao. Quá trình chuyển hoá từ đá thành laterit xảy ra tương đối từ từ bởi sự tăng cao hàm lượng sắt và giảm hàm lượng silic trong các mặt cắt laterit trên đá mẹ[12].

Thành phần của khoáng laterit được thể hiện qua bảng sau:

Bảng 1: thành phần của khoáng laterit

Thành phần hóa học đặc trưng	Phần trăm (%)
SiO ₂	72,90
Fe ₂ O ₃	3,70
K ₂ O/Na ₂ O	1,81
CaO	2,00
MgO	0,80
P ₂ O ₅	2,35
TiO ₂	1,49
Al ₂ O ₃	14,51
SO ₃	0,55

1.3.2. Ứng dụng của laterite làm vật liệu hấp phụ xử lý chất ô nhiễm

- Khoáng laterite được chế tạo đặc biệt chuyên lọc asen, mangan và các kim loại nặng trong nước.

Được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng xử lý nước ăn:

- Trạm nước quy mô gia đình.
- Bình lọc nước gia đình.
- Hệ thống cấp nước công nghiệp.

1.4. Lý thuyết về phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là quá trình liên kết khí hoặc lỏng trên bề mặt vật thể rắn, xốp. Quá trình hấp phụ có thể 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 thụ không thể tách ra được vì nồng độ của chúng trong hỗn hợp quá thấp. Các chất bị hấp phụ có thể tách được ra khỏi chất hấp phụ nhờ quá trình giải hấp phụ[1,2,5].

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 hai cơ chế: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học[1,2,5,9].

- 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.

1.4.1. 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[2,8,9].

- *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 cùng với 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).

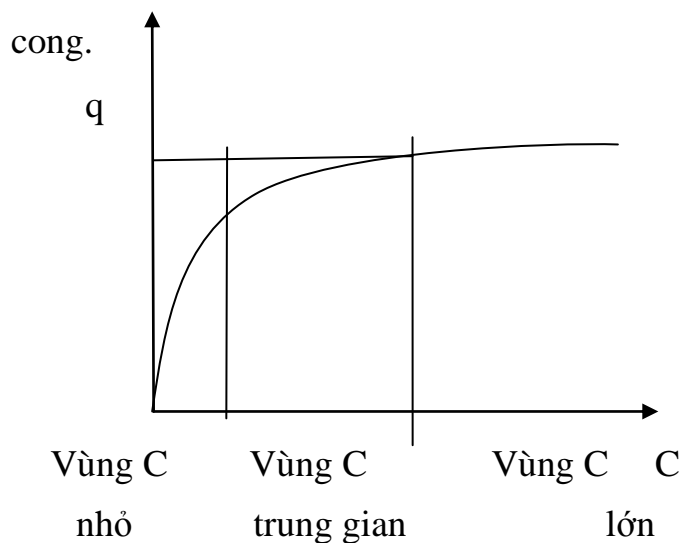
q_{\max} : tải trọng hấp phụ cực đại tính theo lý thuyết (mg/g).

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.



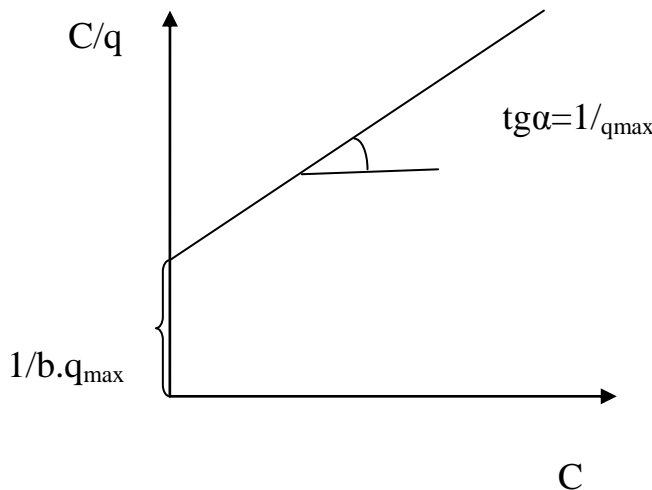
Hình 1 : Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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:

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

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

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



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:

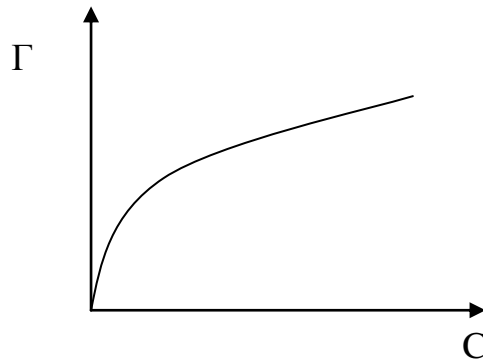
Γ , C : là dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng.

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

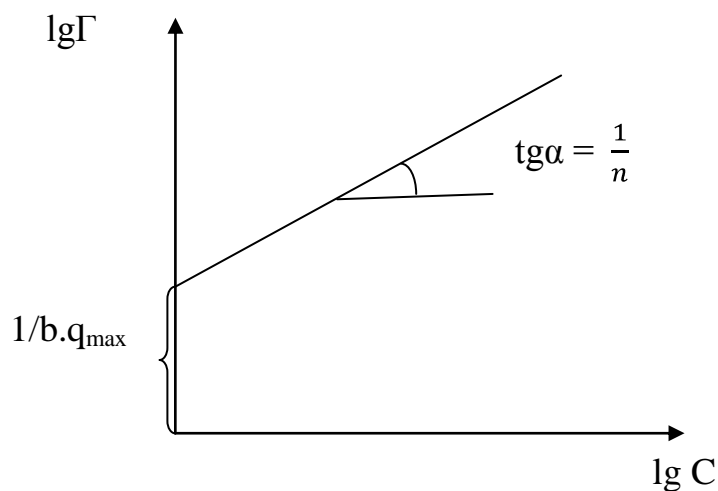
n : là hằng số chỉ sự phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1.

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



Hình 4: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình 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 4. Dựa vào phương trình tuyến tính ta xác định được các giá trị k và n .

1.4.2 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 hằng ngày. Quá trình hấp phụ được sử dụng để 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 parafin khỏi hỗn hợp dầu mỏ, tái sinh dầu nhờn dùng trong các động cơ đốt trong, làm sạch nước...[2].

Đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải và cung cấp cho sinh hoạt, phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi 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 dư và các hợp chất clo hình thành trong quá trình này[1,2,5].

CHƯƠNG 2- THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng của luận văn

Như chúng ta đã biết khoáng laterit là một chất có khả năng hấp phụ khá tốt. Nó được ứng dụng nhiều trong việc làm vật liệu hấp phụ xử lý chất ô nhiễm như là asen, mangan và các kim loại nặng. Cấu tạo của nó có cấu trúc rỗng gồm nhiều lỗ. Bên ngoài là một khối cả khoáng sét lẫn khoáng sơ cấp không biến hoá của đá mẹ tại chỗ bị oxít sắt kết dính lại, có màu đỏ. Phần ruột thường là sản phẩm sét và sắt hydrôxít. Với cấu trúc và thành phần khoáng như vậy nên đá ong rất dễ tạo thành những tâm hấp phụ các hạt mang điện tích, tạo nên phản ứng hấp phụ.

Từ đó, chúng tôi hi vọng rằng các vật liệu từ khoáng laterit thô khi được mang thêm $MgCl_2$ và CeO_2 sẽ có khả năng hấp phụ florua cao nên trong khóa luận tốt nghiệp này đã tiến hành những nghiên cứu sâu hơn nhằm nâng cao khả năng hấp phụ florua trong nước dùng cho sinh hoạt và nước thải của các hoạt động sản xuất công nghiệp.

2.1.2. Phân tích florua bằng phương pháp trắc quang

a. Cơ sở của phương pháp trắc quang[11,12].

Phương pháp trắc quang là tên gọi chung của phương pháp phân tích quang học dựa trên sự tương tác chọn lọc giữa các chất cần xác định với năng lượng bức xạ thuộc vùng tử ngoại hoặc hồng ngoại.

Cơ sở của phương pháp trắc quang là dựa vào phản ứng tạo chất màu của chất cần xác định với thuốc thử và dựa vào định luật Lambe – Beer để xác định hàm lượng của chất đó.

Phương trình biểu diễn mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang và nồng độ chất phân tích có dạng:

$$A = \epsilon.l.C$$

Trong đó: ϵ là hệ số hấp phụ (đặc trưng cho cường độ hấp phụ bức xạ của chất khảo sát).

A là độ hấp thụ quang của phức màu.

l là chiều dày cuvet.

C là nồng độ chất cần phân tích.

b. 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 (SPADNS). 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

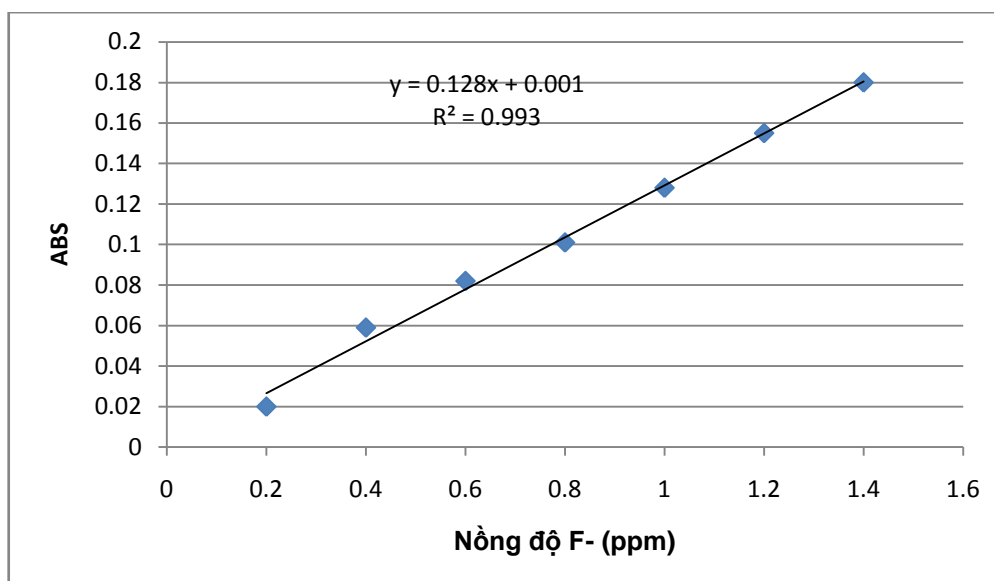
- Giới hạn nồng độ: 0,1- 1,4 mg F⁻/l..
- Tiến hành: Dùng pipet hút chính xác 10,0 ml dung dịch mẫu phân tích vào cốc nhựa khô; thêm 2,0 ml hỗn hợp chất phản ứng axit Zirconi – SPADNS, lắc đều rồi đo quang ở bước sóng 570 nm[8].

c. Xây dựng đường chuẩn

Từ dung dịch gốc F⁻ 0,5g/l, pha loãng thành dung dịch F⁻ 10ppm. Lấy từ dung dịch này lần lượt V ml rồi thêm nước cất cho đủ chính xác 10ml. Sử dụng phương pháp SPADNS, ta có bảng kết quả như sau:

Bảng 2 : Dữ liệu xây dựng đường chuẩn F

STT	Nồng độ (ppm)	V(ml)	Mật độ quang
1	0	0	1,093
2	0,2	1	1,073
3	0,4	2	1,034
4	0,6	3	1,001
5	0,8	4	0,992
6	1,0	5	0,965
7	1,2	6	0,938
8	1,4	7	0,913



Hình 5 : Đồ thị đường chuẩn phân tích florua

Đường chuẩn xác định florua:

$$y = 0,128x + 0,001$$

Từ đồ thị đường chuẩn ta thấy rằng trong khoảng nồng độ 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.

2.2. Hóa chất và dụng cụ

2.2.1. Hóa chất

- *Dung dịch $MgCl_2$ 2M:*

Cân chính xác 40,6 g $MgCl_2$ sau đó hòa tan bằng nước cất rồi định mức đến 100ml ta được dung dịch $MgCl_2$ 2M.

- *Dung dịch CeO_2 :*

Cân chính xác 6,143g 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 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 5.5265 g NaF bằng nước cất và định mức đến 500ml. Từ dung dịch gốc dùng để pha ra các dung dịch có nồng độ thấp hơn.

- *Dung dịch H_2O_2 30%*

- *Chuẩn bị hóa chất phân tích florua:*

- *Dung dịch SPADNS:*

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

- *Dung dịch Zirconi trong môi trường axit:*

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

- *Hỗn hợp thuốc thử axit Zirconi – SPADNS:*

Trộn lượng thể tích bằng nhau của hai dung dịch Zirconi 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.

2.2.2 . *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, 100ml.
- Bình định mức 25, 100, 250, 500ml.
- Pipet, ống đong, buret, phễu thủy tinh.
- Chén nung.
- Bình chứa mẫu.
- Giấy lọc băng xanh, giấy lọc thô.

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

2.3. **Chế tạo vật liệu hấp phụ florua từ khoáng laterite**

2.3.1. ***Chuẩn bị vật liệu laterite nguyên khai***

Khoáng Laterit tự nhiên (đá ong) được lấy từ Thạch Thất, Hà Nội. Sau khi nung ở 900°C nhằm thiêu kết và loại bỏ các thành phần hữu cơ, vật liệu được nghiền lấy kích thước hạt từ 0,15 – 1,0 mm, sau đó tiếp tục được rửa sạch bụi, sấy khô và sử dụng làm vật liệu hấp phụ, ký hiệu là L1.

2.3.2. . ***Chế tạo vật liệu Laterite mang $MgCl_2$***

Lấy chính xác 12,5 ml dung dịch $MgCl_2$ cho vào bình và định mức đến 50ml sau đó cân 10g laterit thô ngâm trong 50ml dung dịch $MgCl_2$ 0,5M ủ trong 1h sau đó dùng NaOH 0,1M kết tủa tạo thành $Mg(OH)_2$ (pH=8-9). Ủ trong 4h sau đó đem lọc rồi sấy khô, ký hiệu là L2.

2.3.3 . Chế tạo vật liệu Laterite mang CeO_2

Cân 10g vật liệu laterit cho vào cốc thủy tinh 500ml thêm 90 ml dung dịch Ce^{3+} (10g/l) thêm 50ml H_2O_2 khuấy đều. Dùng dung dịch NH_3 nhỏ giọt xuống đến khi Ce^{3+} chuyển hết về dạng hidroxit (màu nâu đỏ) và thử bằng giấy chỉ thị thấy pH xấp xỉ 7 thì dừng lại.

- Tiếp tục khuấy đều thêm 10 phút.
- Ủ kết tủa ở nhiệt độ $60-70^\circ C$ từ 6 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 $< 0,5mm$ sau đó đem đi nung ở $600^\circ C$, ký hiệu là L3.

2.4 . Nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của vật liệu chế tạo 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 50 ml 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:

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \text{ (mg/l)}$$

- *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%)[1,8,9].

- *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[1,8,9].

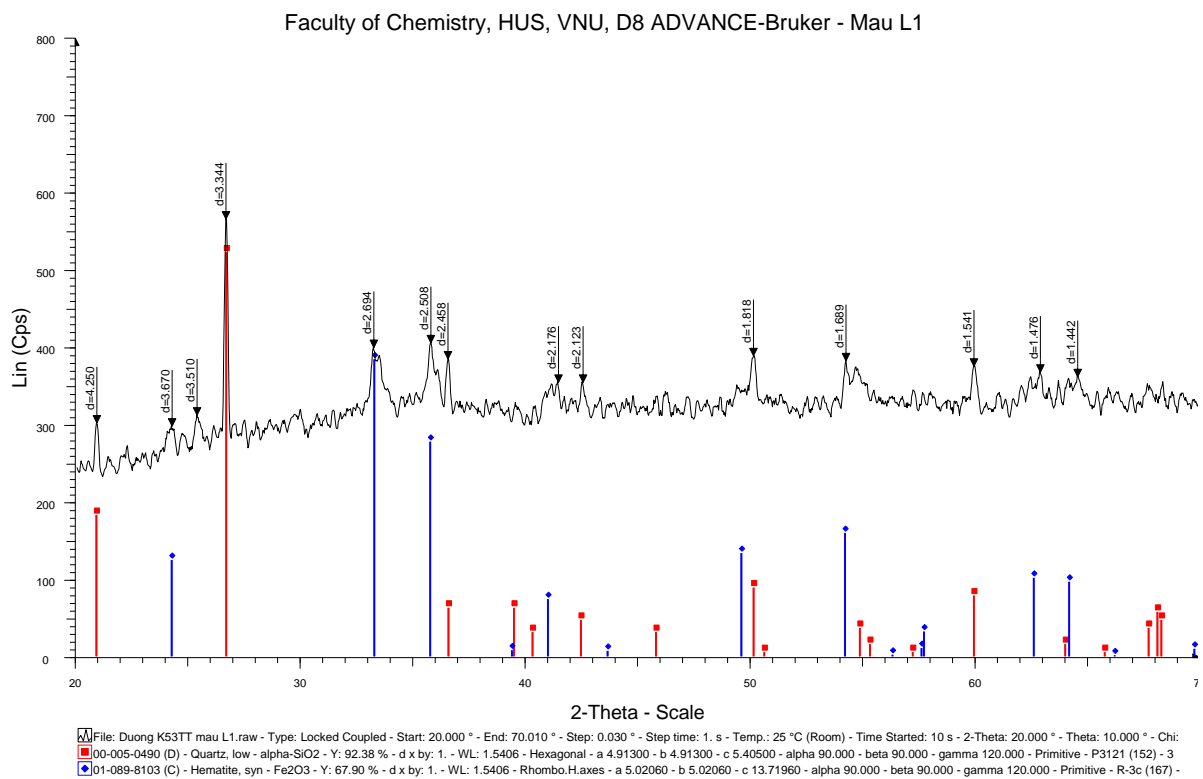
CHƯƠNG 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái và cấu trúc vật liệu

3.1.1. Hình thái của vật liệu

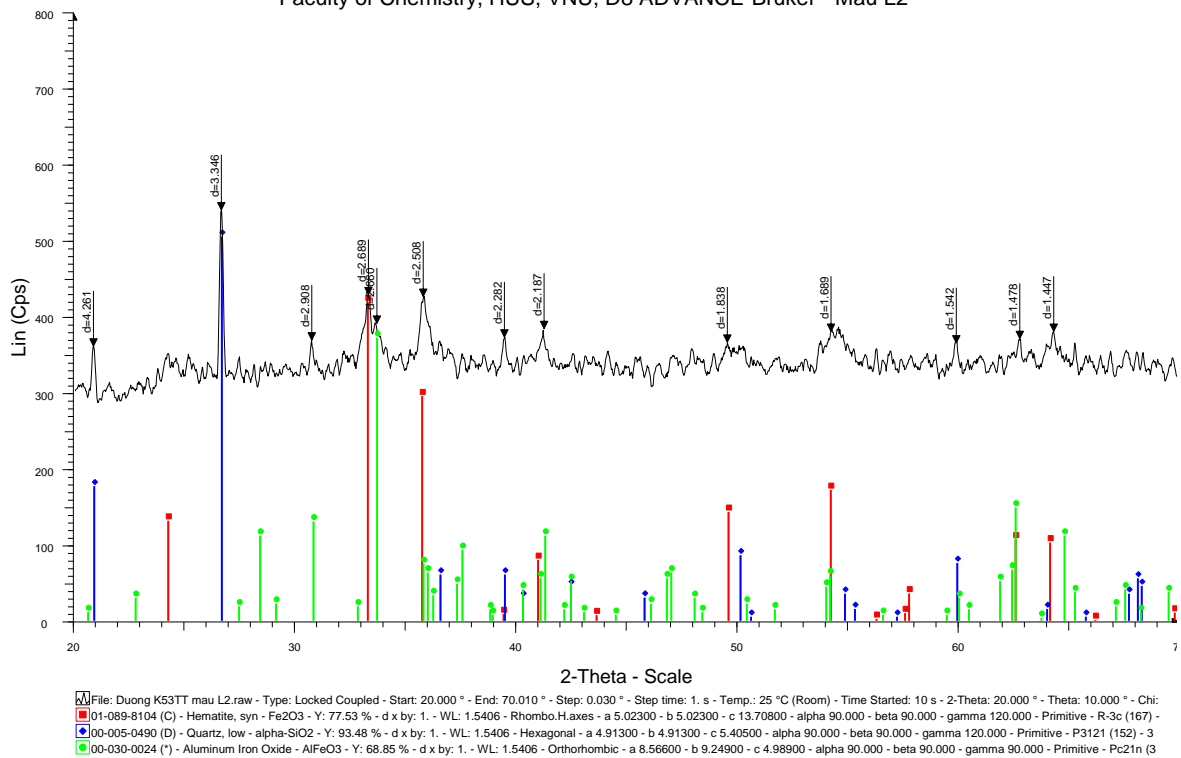
- Vật liệu laterit thô có màu đỏ, trên bề mặt vật liệu có nhiều lỗ nhỏ.
- Vật liệu mang $MgCl_2$ có màu nâu đỏ, trên bề mặt vật liệu có nhiều lỗ nhỏ.
- Vật liệu laterit mang CeO_2 có màu nâu đỏ và có thêm lớp bột màu vàng, trên bề mặt vật liệu có nhiều lỗ nhỏ.

3.1.2. Cấu trúc của vật liệu



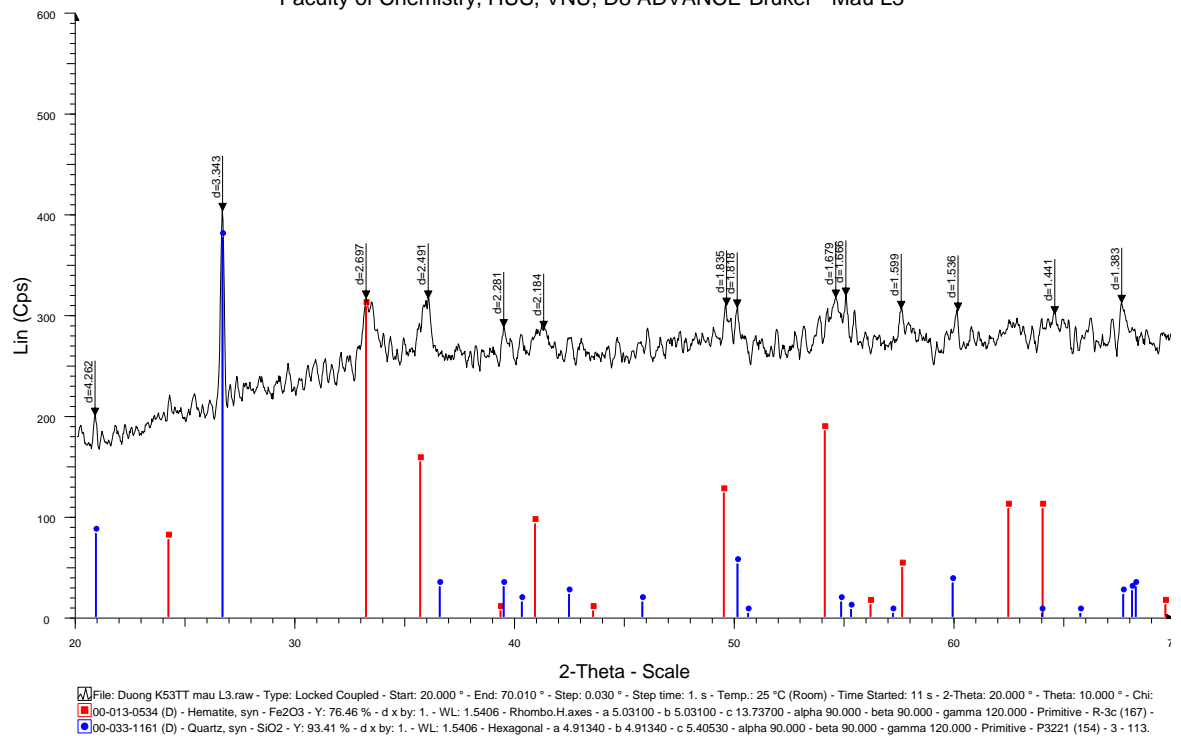
Hình 6 : Ảnh chụp XRD của vật liệu laterit thô

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Mau L2



Hình 7 : Ảnh chụp XRD của vật liệu laterit mang $MgCl_2$

Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Mau L3



Hình 8 : Ảnh chụp XRD của vật liệu laterit mang CeO_2

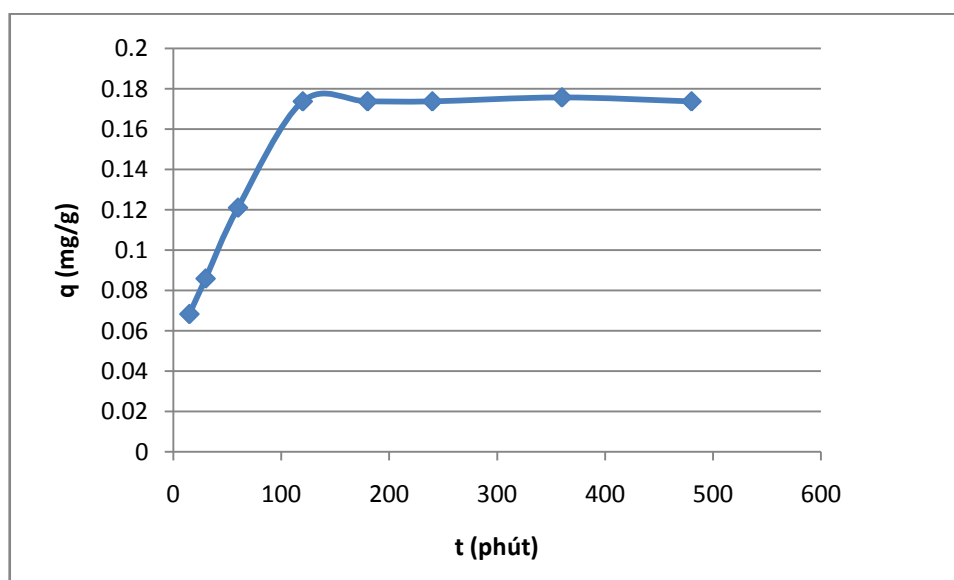
Dựa vào kết quả chụp XRD của vật liệu L2 và L3, các đỉnh đặc trưng vẫn giữ nguyên như L1, việc mang thêm magiê và xêri không làm thay đổi hình thái cấu trúc vật liệu ban đầu, magiê và xêri hình thành ở dạng vô định hình[8].

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu laterite thô

3.2.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite thô

Bảng 3 : Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu laterit thô

STT	t (phút)	m (g)	Co (ppm)	C (ppm)	q (mg/g)	HSHP (%)
1	15	1	10	8,633	0,068	13,67
2	30	1	10	8,281	0,086	17,19
3	60	1	10	7,578	0,121	24,22
4	120	1	10	6,523	0,174	34,77
5	180	1	10	6,523	0,174	34,77
6	240	1	10	6,523	0,174	34,77
7	360	1	10	6,484	0,176	35,16
8	480	1	10	6,523	0,174	34,77



Hình 9: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu laterit thô

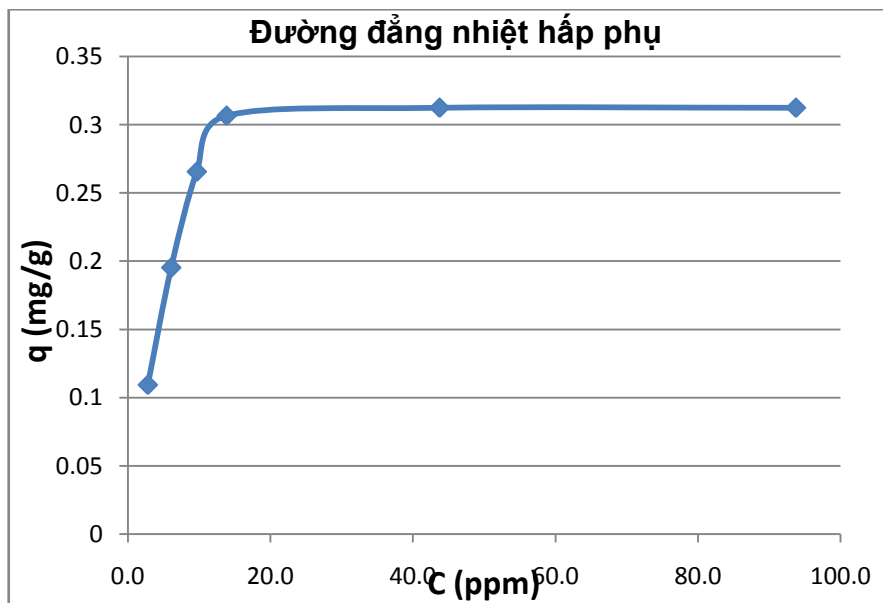
Kết quả được thể hiện qua bảng 3 và hình 9. Qua đồ thị ta thấy thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite thô là 120 phút. Từ thời gian cân bằng xác định được, các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo của vật liệu này được tiến hành với thời gian là 120 phút.

3.2.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterite thô

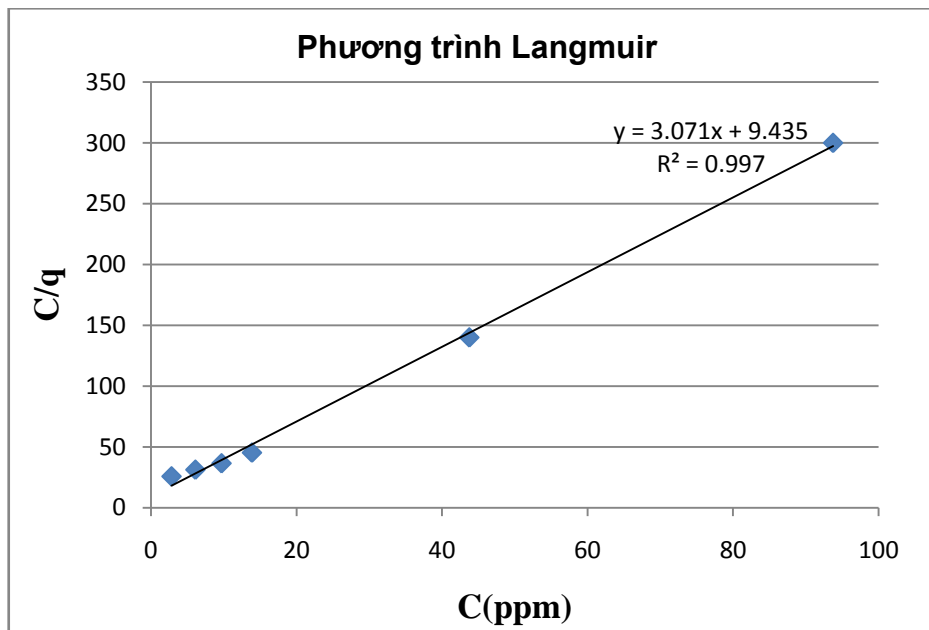
Kết quả thu được thể hiện qua bảng 4 và hình 10:

Bảng 4: Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterit thô

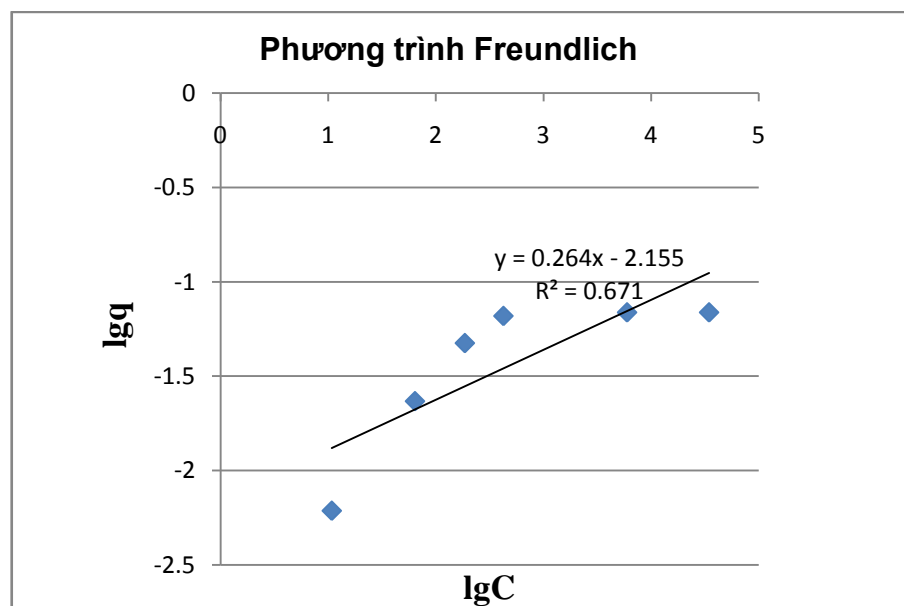
STT	Co(mg/l)	m (g)	C(mg/l)	q(mg/g)	C/q	lnC	Lnq
1	5	1	2,812	0,109	25,714	1,034	-2,213
2	10	1	6,094	0,195	31,200	1,807	-1,633
3	15	1	9,688	0,266	36,471	2,271	-1,326
4	20	1	13,867	0,307	45,223	2,630	-1,182
5	50	1	43,750	0,313	140	3,778	-1,163
6	100	1	93,750	0,313	300	4,541	-1,163



Hình 10: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu LI



Hình 11: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu L1



Hình 12: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu L1

- Từ đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir ở hình 11 đối với của vật liệu laterite thô, ta thu được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu này với ion florua là chưa được cao xấp xỉ 0,325 mg/g.
- Từ các đồ thị ở Hình 11 và Hình 12, ta thấy phương trình Langmuir là phương trình có thể dùng để mô tả quá trình hấp phụ.

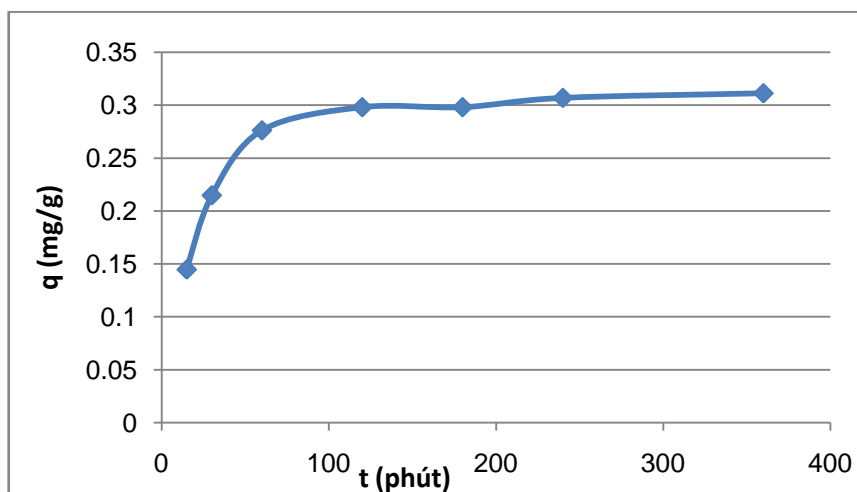
3.3. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu mang $MgCl_2$

3.3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite mang $MgCl_2$

Tiến hành khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterit được mang $MgCl_2$ kết quả thu được như sau:

Bảng 5: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu L2

STT	t (phút)	m (g)	Co (ppm)	C (ppm)	q (mg/g)	HSHP (%)
1	15	1	10	7,105	0,145	28,95
2	30	1	10	5,702	0,215	42,98
3	60	1	10	4,474	0,276	55,26
4	120	1	10	4,305	0,298	59,65
5	180	1	10	4,305	0,298	59,65
6	240	1	10	3,876	0,307	61,40
7	360	1	10	3,772	0,311	62,28



Hình 13: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu L2

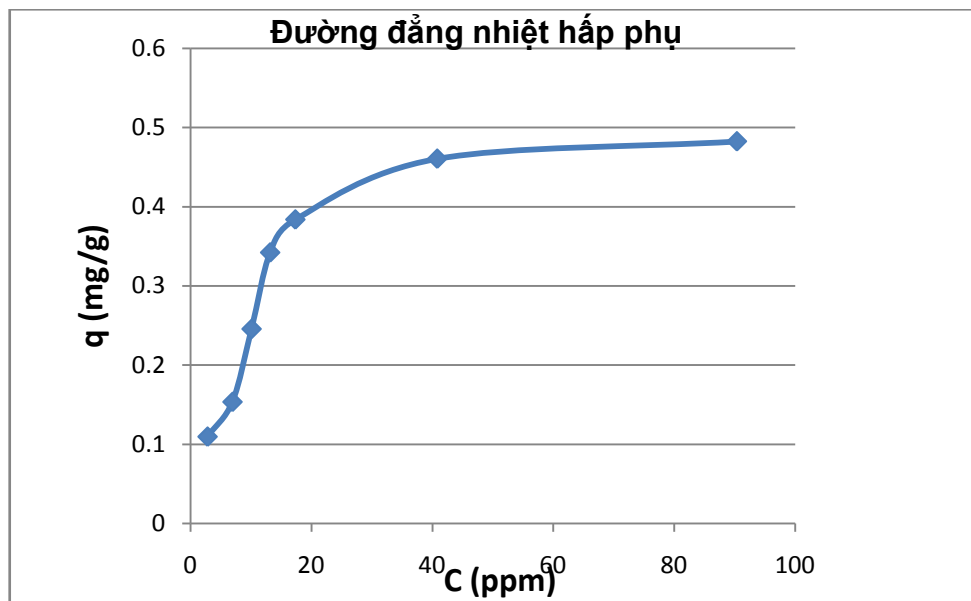
- Từ đồ thị ta có thể thấy vật liệu laterit mang $MgCl_2$ có thời gian hấp phụ là 120 phút. Các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo của vật liệu này sẽ được tiến hành trong thời gian là 120 phút.

3.3.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại

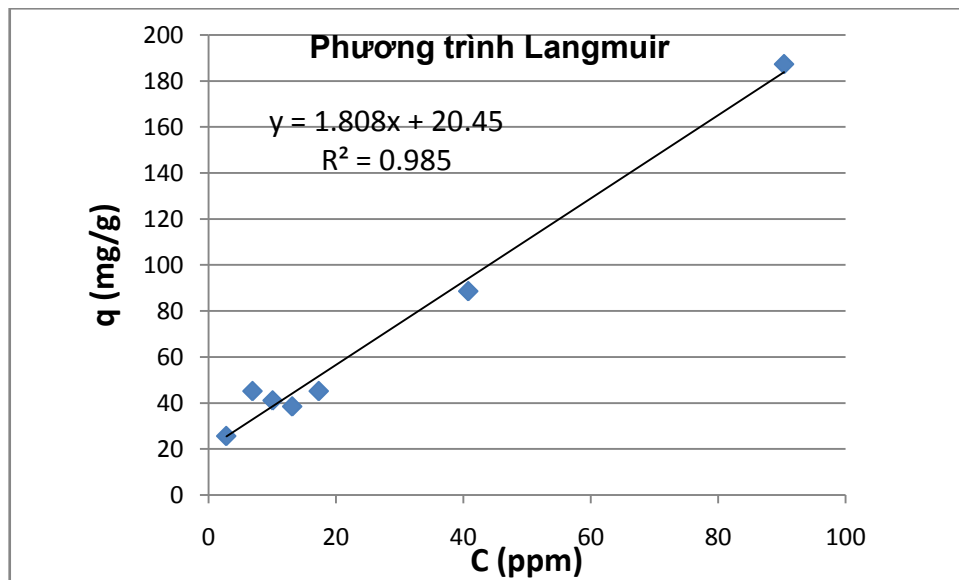
Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại thu được thể hiện qua bảng 6:

Bảng 6: : Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterit mang $MgCl_2$

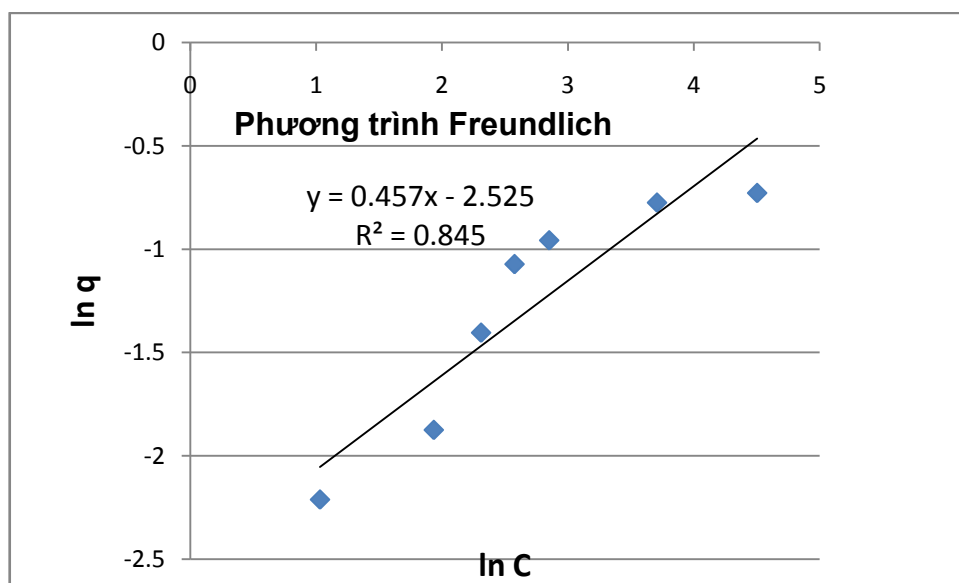
STT	Co (mg/l)	m (g)	C (mg/l)	q (mg/g)	C/q	Ln C	Ln q
1	5	1	2,807	0,110	25,6	1,032	-2,210
2	10	1	6,930	0,154	45,143	1,936	-1,874
3	15	1	10,088	0,246	41,071	2,311	-1,404
4	20	1	13,158	0,342	38,462	2,577	-1,073
5	25	1	17,325	0,384	45,143	2,852	-0,958
6	50	1	40,789	0,461	88,571	3,708	-0,775
7	100	1	90,351	0,482	187,273	4,054	-0,729



Hình 14: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu L2



Hình 15 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu L2



Hình 16: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu L2

- Từ hình 15 tìm được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterite mang $MgCl_2$ xấp xỉ bằng 0,55 mg/g.
- Từ hình 15 và hình 16, ta thấy rằng phương trình Langmuir mô tả quá trình hấp phụ trên vật liệu L2 phù hợp hơn phương trình Freundlich .

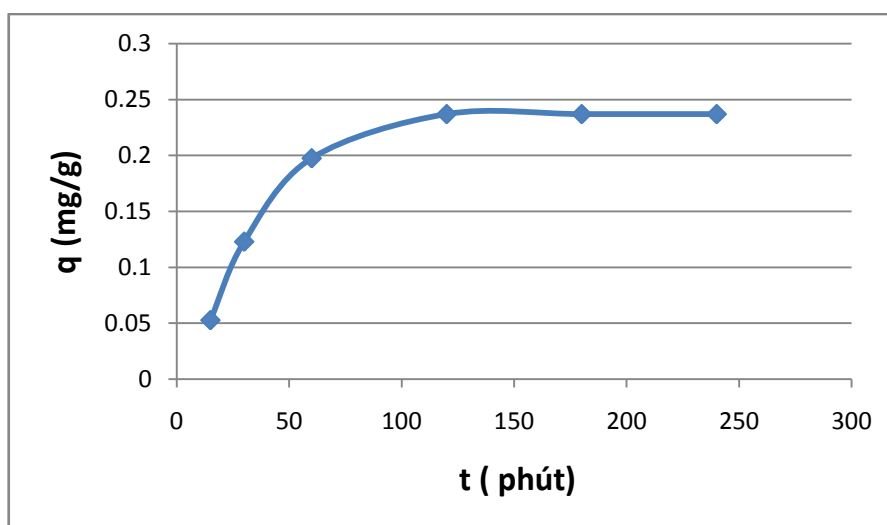
3.4. Khảo sát khả năng hấp phụ florua của vật liệu laterit mang CeO_2 (L3)

3.4.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu laterite - CeO_2

Kết quả được thể hiện qua bảng 7 và hình 17:

Bảng 7: Kết quả khảo sát thời gian hấp phụ cân bằng của vật liệu L3

STT	t (phút)	m (g)	Co (ppm)	C (ppm)	q (mg/g)	HSHP (%)
1	15	0,5	10	8,947	0,053	10,53
2	30	0,5	10	7,544	0,123	24,56
3	60	0,5	10	6,053	0,197	39,47
4	120	0,5	10	5,263	0,237	47,37
5	180	0,5	10	5,263	0,237	47,37
6	240	0,5	10	5,263	0,237	47,37



Hình 17: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào thời gian của vật liệu L3

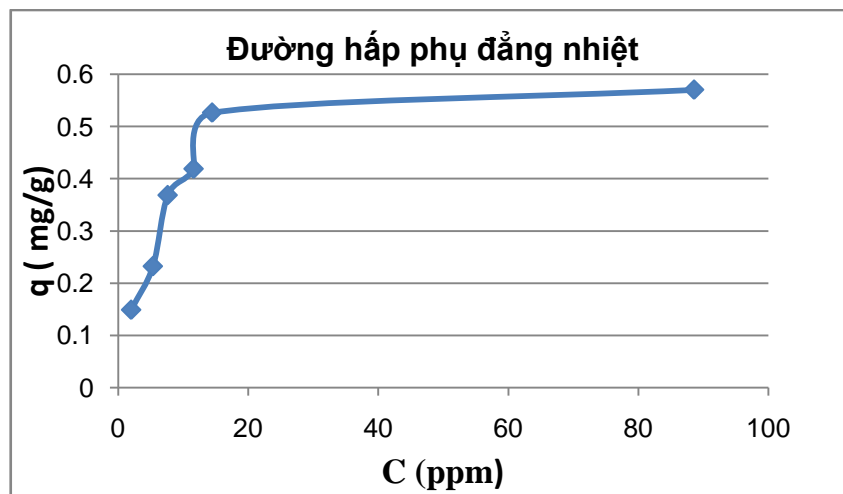
- Từ đồ thị ta có thể thấy vật liệu laterit mang CeO_2 có thời gian hấp phụ là 120 phút. Các khảo sát quá trình hấp phụ tiếp theo của vật liệu này sẽ được tiến hành trong thời gian là 120 phút.

3.4.2. Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterite mang CeO_2

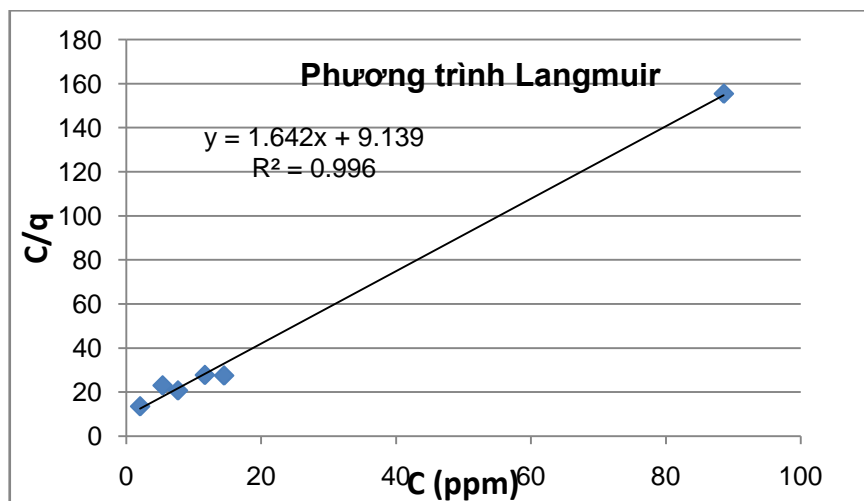
Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại thu được thể hiện qua bảng 8 và hình 18:

Bảng 8: Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu L3

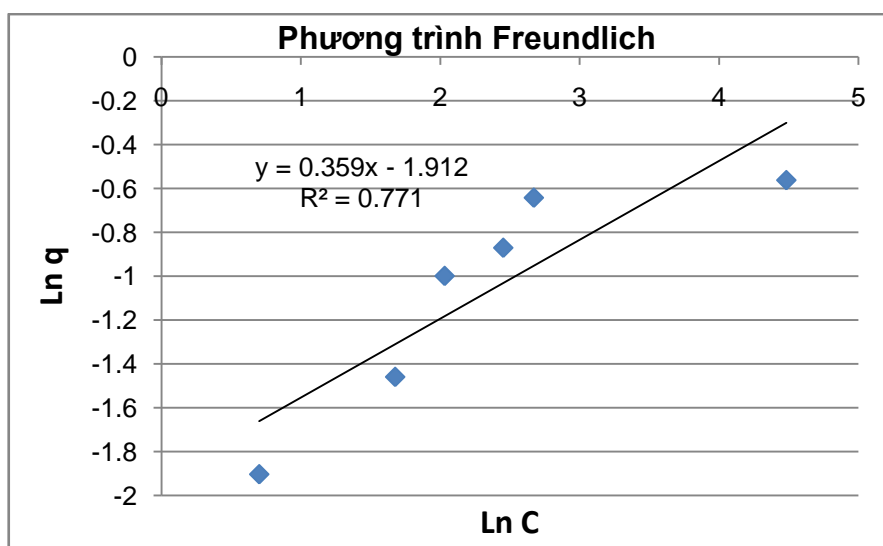
STT	Co (mg/l)	m (g)	C (mg/l)	q (mg/g)	C/q	Ln C	Ln q
1	5	0,5	2,017	0,149	13,529	0,701	-1,902
2	10	0,5	5,350	0,232	23,018	1,677	-1,459
3	15	0,5	7,631	0,368	20,714	2,032	-0,998
4	20	0,5	11,622	0,418	27,748	2,452	-0,870
5	25	0,5	14,473	0,526	27,5	2,672	-0,641
6	100	0,5	88,596	0,570	155,384	4,484	-0,561



Hình 18: Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu L3



Hình 19 : Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với vật liệu L3



Hình 20: Đồ thị dạng tuyến tính của phương trình Freundlich đối với vật liệu L3

- Từ phương trình Langmuir dạng tuyến tính trên hình 19 tìm được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterite mang CeO_2 xấp xỉ bằng 0,61 mg/g.
- Từ hình 19 và hình 20, ta thấy rằng phương trình Langmuir phù hợp hơn ($R^2 = 0,9961$) so với phương trình Freundlich ($R^2 = 0,771$).

3.5 So sánh khả năng hấp phụ florua của các loại vật liệu chế tạo được

Qua khảo sát khả năng hấp phụ florua của các vật liệu là laterit thô và laterit được mang thêm $MgCl_2$ và CeO_2 cho thấy: Các vật liệu đều có thời gian cân bằng hấp phụ khá nhanh và phương trình Langmuir là phù hợp hơn để mô tả quá trình hấp phụ. Tải trọng hấp phụ cực đại của các vật liệu như sau:

Vật liệu laterit thô: $q_{max} \square 0,325$ mg/g.

Vật liệu laterit mang MgCl_2 : $q_{\max} \square 0,55 \text{ mg/g}$.

Vật liệu laterit mang CeO_2 : $q_{\max} \square 0,61 \text{ mg/g}$.

Như vậy:

- Đường hấp phụ đẳng nhiệt gần với phương trình Langmuir hơn phương trình Freundlich chứng tỏ cơ chế hấp phụ đơn lớp, mỗi một phân tử chất bị hấp phụ chỉ chiếm chỗ của một trung tâm hoạt động bề mặt và không có tương tác qua lại giữa các phân tử chất bị hấp phụ .
- Vật liệu laterit mang CeO_2 có khả năng hấp phụ tốt hơn các vật liệu còn lại với tải trọng hấp phụ cực đại gần gấp đôi so với laterit thô ban đầu.

KẾT LUẬN

Qua thời gian làm khóa luận, tôi đã thu được các kết quả sau:

1. Nghiên cứu thành công quy trình biến tính vật liệu laterit nhằm nâng cao tải trọng hấp phụ của khoáng laterit tự nhiên bằng cách mang thêm các nguyên tố có lợi cho khả năng hấp phụ florua như magiê và xêri.
2. Đã khảo sát khả năng hấp phụ florua của các vật liệu laterit biến tính và laterit thô tự nhiên. Thời gian cân bằng hấp phụ đều đạt được sau 2 tiếng. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu laterit mang $MgCl_2$ và CeO_2 đều cao hơn laterit thô ban đầu với kết quả lần lượt là 0,55 mg/g và 0,61 mg/g so với 0,33 mg/g.
3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ được xây dựng cho tất cả các vật liệu theo hai mô hình Langmuir và Freundlich. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ florua trên vật liệu laterit nguyên khai cũng như vật liệu mang $MgCl_2$ và CeO_2 đều phù hợp với mô tả của Langmuir hơn Freundlich.
4. Biến tính các vật liệu khoáng tự nhiên trở thành các vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm trong xử lý môi trường có rất nhiều tiềm năng nên cần thiết có những nghiên cứu sâu hơn nữa để có thể áp dụng vào thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Cát (2002), Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải, NXB Thống kê, Hà Nội.
2. 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.
3. Nguyễn Đức Huệ (2010), Độc học môi trường, Giáo trình, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQGHN.
4. Nguyễn Xuân Lãng (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.
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 Văn Nhâm (2005), Hóa học vô cơ – tập 2, Nhà xuất bản Giáo Dục.
7. Hoàng Văn Nhâm (1999), Hóa học vô cơ – tập 3, Nhà xuất bản Giáo Dục.
8. Đỗ Thị Hiền (2012), Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ ion Florua trên cơ sở Al_2O_3 và CeO_2 .
9. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế (1998) Hóa Lí– tập 2, NXB Giáo dục, Hải phòng.
10. <http://www.vinachem.com.vn/Desktop.aspx/Xuat-ban-pham/So-10/Giai-quyet-van-de-Flo-trong-nha-may-san-xuat-axit-phosphoric/>
11. <http://www.slideshare.net/bann11f/phn-tch-quang-ph>
12. <http://www.doko.vn/luan-van/Nghien-cuu-mot-so-tinh-chat-hoa-ly-ve-kha-nang-hap-phu-kim-loai-nang-va-Asen-cua-vat-lieu-che-tao-tu-da-ong-Viet-Nam-291389>