

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001:2008

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Nguyễn Hoài Thu**

**Giảng viên hướng dẫn: T.S Nguyễn Thị Kim Dung**

**HẢI PHÒNG - 2013**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU MANGAN ĐIOXIT KÍCH CỠ  
NANOMET TRÊN CHẤT MANG LATERIT VÀ ỨNG  
DỤNG VẬT LIỆU VÀO XỬ LÝ MANGAN TRONG  
NƯỚC NGÂM.**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY**

**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Nguyễn Hoài Thu**

**Giảng viên hướng dẫn : T.S Nguyễn Thị Kim Dung**

**HẢI PHÒNG - 2013**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

Sinh viên: Nguyễn Hoài Thu MãSV: 1353010013

Lớp: MT 1301 Ngành: Kỹ Thuật Môi Trường

Tên đề tài: Tổng hợp vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit và ứng dụng vật liệu vào xử lý Mangan trong nước ngầm.

## **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).

- Thử nghiệm các điều kiện thích hợp để xây dựng các qui trình chế tạo vật liệu hấp phụ Mangan dioxit kích cỡ nano mét phủ trên chất mang Laterit.....
- Khảo sát khả năng hấp phụ Mangan trong nước ngầm của vật liệu chế tạo được và tìm ra các điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ.
- Ứng dụng vật liệu mới được chế tạo vào xử lí Mangan trong nước ngầm.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

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

- Kết quả phân tích, nghiên cứu ,thực nghiệm tại phòng thí nghiệm

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

- Sở Tài Nguyên Môi trường Hải Phòng.....

**CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

**Người hướng dẫn thứ nhất:**

Họ và tên: Nguyễn Thị Kim Dung.....

Học hàm, học vị: Tiến sĩ.....

Cơ quan công tác: Trường Đại học Dân lập Hải Phòng.....

Nội dung hướng dẫn: Tổng hợp vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nano mét trên chất mang Laterit và ứng dụng vật liệu vào xử lí Mangan trong nước ngầm...

**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 2013

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày .....tháng .....năm 2013

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

*Sinh viên*

*Người hướng dẫn*

***Hải Phòng, ngày ..... tháng.....năm 2013***

**Hiệu trưởng**

**GS.TS.NGƯT *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...):**

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

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

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

*Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2013*

**Cán bộ hướng dẫn**

*(Ký và ghi rõ họ tên)*



## **LỜI CẢM ƠN**

Để có thể hoàn thành tốt Khóa luận tốt nghiệp, lời đầu tiên tôi xin được gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất tới cô giáo – TS. Nguyễn Thị Kim Dung. Trong suốt quá trình thực hiện đề tài tốt nghiệp của mình cô đã luôn luôn tận tình hướng dẫn, chỉ bảo cũng như giúp đỡ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận văn tốt nghiệp để có thể thu được kết quả tốt nhất như mong muốn.

Bên cạnh đó, tôi cũng xin chân thành cảm ơn tới các Thầy cô Khoa Môi trường – Trường Đại học Dân Lập Hải Phòng và các bạn đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi nhất để cho tôi trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Cuối cùng, tôi xin được cảm ơn những người thân trong gia đình đã luôn luôn bên cạnh, luôn ủng hộ, động viên để tôi có thể hoàn thành một cách tốt nhất luận văn tốt nghiệp của mình.

***Tôi xin chân thành cảm ơn!***

Hải Phòng, ngày 25 tháng 6 năm 2013

***Sinh viên***

***Nguyễn Hoài Thu***

## **MỤC LỤC**

1.1	Giới thiệu chung về nước ngầm.[8] .....	2
1.1.1	Khái niệm và phân loại .....	2
1.2	Một số quá trình cơ bản xử lý nước ngầm [9].....	3
1.3	Giới thiệu sơ lược về kim loại nặng [10] .....	4
1.4	Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường. [1] .....	5
1.5	Mangan.....	6



1.5.1	Giới thiệu chung về Mangan [11] .....	6
1.5.2	Nguồn gốc phát sinh.....	7
1.5.3	Độc tính của Mangan .....	7
1.6	Vấn đề ô nhiễm mangan trong nước ngầm .....	7
1.6.1	Ô nhiễm Mangan trong nước ngầm trên thế giới [11] .....	7
1.6.2	Ô nhiễm mangan trong nước ngầm ở Việt Nam [11].....	8
1.7	Các phương pháp xử lí. [4,5] .....	9
1.7.1	Phương pháp Oxi hóa/khử .....	10
1.7.2	Quá trình kết tủa.....	10
1.7.3	Phương pháp hấp phụ.....	11
1.7.4	Phương pháp trao đổi ion .....	13
1.7.5	Phương pháp sinh học .....	14
1.7.6	Phương pháp điện hóa.....	15
1.8	Giới thiệu vật liệu hấp phụ Laterit tự nhiên và khả năng ứng dụng để xử lí Mangan trong môi trường nước ngầm.....	16
1.8.1	Tổng quan về Laterit [6] .....	16
Bảng 1.2 Thành phần của Laterit .....		17
1.9	Một số lý thuyết cơ bản về quá trình hấp phụ [7] .....	18
1.9.1	Động học của quá trình hấp phụ.....	18
1.9.2	Tải trọng hấp phụ .....	18
1.9.3	Các phương trình cơ bản của quá trình hấp phụ.....	19
1.9.3.1	Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.....	19
1.9.3.2	Phương trình đẳng nhiệt Frenlich.....	20
1.10	Mangan dioxit và phương pháp điều chế.[6] .....	21
1.10.1	Mangan dioxit khan.....	21
1.10.1.1	Mangan dioxit hoạt động.....	22
1.10.1.2	Mangan dioxit ngậm nước .....	23
1.10.1.3	Mangan dioxit keo.....	23
2	CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM.....	24
2.1	Ý tưởng và nội dung nghiên cứu [6] .....	24

2.2	Nội dung nghiên cứu.....	25
2.3	Hóa chất và dụng cụ.....	25
2.3.1	Hóa chất .....	25
2.3.2	Dụng cụ.....	25
2.4	Phương pháp nghiên cứu.....	26
2.4.1	Phương pháp tổng hợp vật liệu [6].....	26
2.5	Phương pháp xác định Mangan(II) [3].....	27
2.5.1	Cơ sở của phương pháp.....	27
2.6	Nguyên tắc của phương pháp.....	27
2.7	Hóa chất sử dụng.....	27
2.8	Xây dựng đường chuẩn Mangan .....	28
2.9	Tính kết quả .....	28
3	CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	30
3.1	Tổng hợp vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit làm vật liệu hấp phụ Mangan trong nước ngầm.....	30
3.1.1	Chuẩn bị Laterit.....	30
3.2	Tổng hợp Mangan dioxit kích cỡ Nanomet trên chất mang Laterit .....	30
3.3	Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ Mn của vật liệu.....	31
3.3.1	Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	31
3.3.2	Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	32
3.4	Nghiên cứu xác định tải trọng hấp phụ mangan của vật liệu trong điều kiện tĩnh. ....	34
3.5	Nghiên cứu khả năng giải hấp của vật liệu .....	40

## **DANH MỤC BẢNG**

<i>Bảng 1.1: Một số quá trình cơ bản xử lý nước ngầm.....</i>	<i>3</i>
<i>Bảng 1.2: Thành phần của Lateri. ....</i>	<i>17</i>
<i>Bảng 2.1: Xây dựng đường chuẩn mangan (II). ....</i>	<i>29</i>

<i>Bảng 3.1: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu. ...</i>	<i>31</i>
<i>Bảng 3.2: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu. ....</i>	<i>33</i>
<i>Bảng 3.3: Khả năng hấp phụ mangan của vật liệu trong điều kiện tĩnh. ...</i>	
<i>Bảng 3.4: Một số thông số đầu vào của mẫu nước ngầm khảo sát. ....</i>	<i>38</i>
<i>Bảng 3.5: Kết quả hấp phụ của vật liệu ở những tốc độ dòng chảy khác nhau. ....</i>	<i>38</i>
<i>Bảng 3.6: Kết quả hấp phụ của vật liệu đối với nguồn nước ngầm ở Thủy Nguyên – Hải Phòng. ....</i>	<i>39</i>
<i>Bảng 3.7: Khả năng giải hấp của vật liệu. ....</i>	<i>41</i>

**DANH MỤC HÌNH**

*Hình 2.1: Đồ thị đường chuẩn Mangan..... 29*

*Hình 3.1: Đồ thị thể hiện ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu..... 32*

*Hình 3.2: Đồ thị thể hiện ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu..... 33*

*Hình 3.3: Đường cong hấp phụ Mangan của vật liệu.....36*

*Hình 3.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C/C_r$  của vật liệu.....36*

*Hình 3.5: Kết quả biểu thị khả năng hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động với mẫu nước ngầm thực tế..... 40*

## MỞ ĐẦU

Có thể khẳng định rằng nước là một nguồn tài nguyên vô cùng quan trọng và quý giá đối với sự sống của con người cũng như nó đóng góp một phần vô cùng to lớn trong sự phát triển của nền kinh tế. Tuy nhiên, hiện nay với sự gia tăng không ngừng của dân số của các quốc gia trên thế giới, cũng như sự phát triển gia tăng không ngừng của các ngành kinh tế đã làm cho các nguồn nước bị ô nhiễm, trước tiên phải kể đến đó là nước mặt. Có thể nhận thấy, với tốc độ sử dụng nguồn nước mặt, cũng như sự tác động của các hoạt động của con người đã làm cho trữ lượng cũng như chất lượng của nguồn nước mặt bị suy giảm nghiêm trọng.

Do đó, việc sử dụng nguồn nước ngầm là một phương án để giải quyết vấn đề trên. Tuy nhiên, hiện nay nguồn nước ngầm cũng đang đứng trước nguy cơ bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi những tác động tiêu cực của con người. Một trong số đó phải kể đến tình trạng nguồn nước ngầm bị ô nhiễm kim loại nặng do tác động của các hoạt động công nghiệp...gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe của con người mà một trong số đó điển hình là tình trạng nguồn nước ngầm bị ô nhiễm mangan. Hiện nay, có thể nói đã có rất nhiều những công trình tìm hiểu và nghiên cứu những phương pháp để loại Mangan ra khỏi nguồn nước ngầm.

Với mong muốn đóng góp vào công nghệ xử lý mangan, tôi tiến hành thực hiện đề tài: ***“Tổng hợp vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit và ứng dụng vật liệu vào xử lý mangan trong nước ngầm”***. Với phương pháp chế tạo đơn giản, đi từ những hóa chất rẻ tiền, vật liệu có tải trọng hấp phụ cao và khả năng tái sử dụng tốt, tôi hi vọng vật liệu có thể đưa vào ứng dụng trong một tương lai không xa.

## CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

### 1.1 Giới thiệu chung về nước ngầm.[8]

#### 1.1.1 Khái niệm và phân loại

Nước ngầm là một dạng nước dưới đất, tích trữ trong các lớp đất đá trầm tích bờ như cặn, sạn, cát bột kết, trong các khe nứt, hang caxto dưới bề mặt Trái đất có thể khai thác cho các hoạt động sống của con người.

Theo độ sâu phân bố có thể chia thành: Nước ngầm tầng mặt và nước ngầm tầng sâu.

+ Nước ngầm tầng mặt:

Thường không có lớp ngăn cách với địa hình bề mặt. Do vậy, thành phần và mực nước biến đổi nhiều, phụ thuộc vào trạng thái của nước mặt. Loại nước ngầm tầng mặt rất dễ bị ô nhiễm.

+ Nước ngầm tầng sâu:

Thường nằm trong các lớp đất đá xốp được ngăn cách phía trên và phía dưới bởi các lớp không thấm nước.

Với lý do các nguồn nước mặt thường bị ô nhiễm và lưu lượng khai thác phụ thuộc vào sự biến động theo mùa. Chính vì vậy, đối với các hệ thống cấp nước cộng đồng thì nguồn nước ngầm luôn là nguồn nước được ưa thích vì nó ít bị chịu ảnh hưởng bởi các tác động của con người. Chất lượng nước ngầm thường tốt hơn chất lượng nước bề mặt nhiều. Trong nước ngầm hầu như không có các hạt keo hay các chất lơ lửng và các vi sinh, vi trùng gây bệnh thấp.

Không những vậy, nguồn nước ngầm hầu như không chứa rong tảo, một trong những nguyên nhân không gây ô nhiễm nguồn nước. Thành phần đáng quan tâm trong nước ngầm là các tạp chất hòa tan do ảnh hưởng của điều kiện địa tầng, thời tiết, nắng mưa, các quá trình phong hóa và sinh hóa trong khu vực. Ở những vùng có điều kiện phong hóa tốt, có nhiều chất bản và lượng

mưa lớn thì chất lượng nước ngầm dễ bị ô nhiễm bởi các chất khoáng hòa tan, các chất hữu cơ, mùn lâu ngày theo nước mưa thấm vào đất.

Ngoài ra, nước ngầm còn bị nhiễm bẩn do các tác động của con người. Các chất thải của con người và động vật, các chất thải sinh hoạt, chất thải hóa học, việc sử dụng phân bón hóa học và các loại thuốc bảo vệ thực vật... tất cả các loại chất thải đó sẽ theo thời gian sẽ ngấm vào nguồn nước, tích tụ và gây ô nhiễm nguồn nước.

## 1.2 Một số quá trình cơ bản xử lý nước ngầm [9]

Bảng 1.1: Một số quá trình cơ bản để xử lý nước ngầm.

<b>Quá trình xử lý</b>	<b>Mục đích</b>
Làm thoáng	Lấy ôxi từ không khí để oxy hóa sắt và mangan hóa trị II tan trong nước. Khử khí CO <sub>2</sub> nâng cao pH của nước để đẩy nhanh quá trình oxy hóa thủy phân Sắt và Mangan trong dây chuyền công nghệ khử Sắt và Mangan. Làm giàu oxy để tăng thế oxy hóa của nước, khử các chất bẩn dạng khí hòa tan trong nước.
Clo hóa sơ bộ	Oxy hóa Sắt và Mangan hòa tan ở dạng phức chất hữu cơ. Loại trừ rong, rêu, tảo phát triển trên thành các bể trộn. Trung hòa lượng amoniac dư, diệt tất cả các vi khuẩn tiết ra chất nhầy trên bề mặt các lớp lọc.
Quá trình khuấy trộn hóa chất	Phân tán nhanh, đều phèn và các hóa chất khác vào nước cần xử lý.

Quá trình keo tụ và phản ứng tạo bông cặn	Tạo điều kiện và thực hiện quá trình kết dính các hạt cặn, keo phân tán thành các bông cặn có khả năng lắng và lọc.
Quá trình lắng	Loại trừ khỏi nước các hạt cặn và bông cặn có khả năng lắng với tốc độ cho phép, làm giảm lượng vi trùng, vi khuẩn.
Quá trình lọc	Loại trừ các cặn nhỏ không lắng được trong bể lắng, nhưng có khả năng kết dính trên bề mặt hạt lọc.
Hấp thụ và hấp phụ bằng than hoạt tính	Khử mùi, vị, màu của nước sau khi sử dụng phương pháp truyền thống không đạt yêu cầu.
Flo hóa nước	Nâng cao hàm lượng flo trong nước 0.6-0.9mg/l để bảo vệ men răng và xương cho người dùng nước.
Khử trùng nước	Tiêu diệt vi khuẩn và vi trùng còn lại trong nước sau bể lọc
Ổn định nước	Khử tính xâm thực
Làm mềm nước	Khử khỏi nước các ion $Ca^{2+}$ và $Mg^{2+}$ đến nồng độ đạt yêu cầu.
Khử mùi	Khử ra khỏi nước các cation và anion của các muối hòa tan đến nồng độ yêu cầu.

### **1.3 Giới thiệu sơ lược về kim loại nặng [10]**

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn  $5g/cm^3$  và thể hiện độc tính ở nồng độ thấp. Tuy nhiên, độc tố của kim loại nặng còn phụ thuộc vào các dạng tồn tại của chúng. Trong đó các kim loại quan trọng nhất trong xử lý nước là Cu, Zn, Pb, Hg, Cr, As, Ni, Mn... Một trong số những kim loại này cần thiết với cơ thể sống khi chúng có nồng độ nhất định trong mức



cho phép. Tuy nhiên khi tồn tại ở một hàm lượng quá mức cho phép thì chúng sẽ trở nên độc hại như gây tổn hại tới tế bào cũng như tác động mạnh tới hệ thần kinh...có thể gây hại tới sức khỏe của con người và động vật.

Trong môi trường kim loại nói chung và kim loại nặng nói riêng tồn tại trong ba môi trường:

- + Môi trường đất.
- + Môi trường nước.
- + Môi trường không khí.

Trong môi trường nước kim loại nặng tồn tại dưới dạng ion hoặc phức chất...Trong ba môi trường thì môi trường nước là môi trường mà kim loại nặng có khả năng phát tán rộng và xa nhất. Không những vậy, trong những điều kiện thích hợp kim loại nặng trong môi trường nước có thể phát tán ngược trở lại môi trường đất và môi trường không khí. Với sự tồn tại của chúng trong môi trường nước, nó gây ảnh hưởng trực tiếp tới cuộc sống của con người, của các loại cây trồng, vật nuôi khi trực tiếp phải sử dụng những nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng.

Về con đường xâm nhập thì chúng xâm nhập vào cơ thể người và động vật thông qua con đường ăn uống hoặc tiếp xúc. Các quá trình sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, các quá trình khai thác khoáng sản, quá trình tinh chế quặng, sản xuất các loại thành phẩm... là các nguồn chính gây ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước. Không những vậy, thêm vào đó, các hợp chất của kim loại nặng được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như: Công nghiệp tạo màu và nhuộm, công nghiệp thuộc da, cao su, dệt, giấy, luyện kim, mạ điện...cũng là những nguồn đáng kể gây ra ô nhiễm kim loại nặng cho môi trường nước.

#### **1.4 Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường. [1]**

Khi ở nồng độ vi lượng, các kim loại nặng được coi là những nguyên tố dinh dưỡng rất cần thiết cho sự phát triển bình thường của con người và sinh

vật. Tuy nhiên nếu nồng độ của chúng vượt quá mức độ cho phép, ngược lại với những tác dụng quan trọng cần thiết cho sự phát triển. Chúng sẽ gây ra những tác động hết sức nguy hại tới sức khỏe của con người và sinh vật.

Các kim loại nặng khi xâm nhập vào cơ thể thông qua chu trình thức ăn, nước uống chúng sẽ tác động tới các quá trình sinh hóa trong cơ thể. Và trong nhiều trường hợp có thể dẫn đến các hậu quả nghiêm trọng về mặt sinh hóa. Các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm SH, SCH<sub>3</sub> của các nhóm enzym trong cơ thể. Vì thế các enzym sẽ bị mất hoạt tính xúc tác, gây cản trở các quá trình tổng hợp protein trong cơ thể.

## **1.5 Mangan**

### **1.5.1 Giới thiệu chung về Mangan [11]**

Mangan là nguyên tố phổ biến thứ 12 trong sinh quyển. Hàm lượng của nó trên bề mặt trái đất chiếm khoảng 0.098% về khối lượng. Mangan có mặt trong môi trường như đất, nước, trầm tích và các vật chất sinh học khác nhau. Đây là nguyên tố cần thiết cho sự phát triển của sinh giới.

Tuy nhiên, nó cũng trở thành kim loại có tính độc hại khi hấp thụ ở nồng độ cao, gây ra các triệu chứng như đau đầu, mất ngủ, viêm phổi, run chân tay...

Tại Việt Nam hàng chục triệu người sống tại vùng nông thôn đang dùng nước giếng khoan để khai thác nước ngầm phục vụ cho mục đích sinh hoạt. Chính vì vậy loại bỏ được mangan ra khỏi nguồn nước ngầm cũng như để nồng độ của nó đạt trong mức tiêu chuẩn cho phép. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, tôi đã chế tạo vật liệu mangan dioxit kích cỡ nano mét trên chất mang Laterit với phương pháp chế tạo đơn giản, từ những hóa chất rẻ tiền, vật liệu có khả năng hấp phụ khá cao và khả năng tái sử dụng tốt, hy vọng vật liệu có thể đưa vào ứng dụng trong tương lai không xa.

### **1.5.2 Nguồn gốc phát sinh**

Nguồn phát thải chính của mangan xuất phát từ các ngành công nghiệp sản xuất sắt, gang, hợp kim thép và nhất là trong việc chế tạo thép không gỉ. Ngoài ra mangan và các hợp chất của chúng còn phát sinh từ các ngành và lĩnh vực khác như: điện tử, làm sạch, khử màu, tẩy uế...

### **1.5.3 Độc tính của Mangan**

Sự có mặt của mangan ở nồng độ thấp trong các nguồn nước tự nhiên là cần thiết cho sức khỏe con người, nó là thành phần của nhiều enzym đồng thời góp phần kích hoạt các enzym khác, tham gia vào một số quá trình như: tổng hợp axit béo, sản xuất các hooc môn giới tính, tăng trưởng...Tuy nhiên, ở nồng độ cao so với mức cho phép, mangan lại gây ra nhiều tác động tiêu cực như giảm khả năng ngôn ngữ, giảm trí nhớ, giảm khả năng sử dụng sự khéo léo của đôi tay và tốc độ chuyển động của mắt, run tay chân...Ngoài ra, người bị nhiễm độc mangan trong thời gian dài còn có khả năng bị đột biến gen gây ung thư...

## **1.6 Vấn đề ô nhiễm mangan trong nước ngầm**

### **1.6.1 Ô nhiễm Mangan trong nước ngầm trên thế giới [11]**

Mangan có mặt trong hơn 100 loại khoáng khác nhau. Thông qua quá trình rửa trôi. Phong hóa của đất đá và các hoạt động của con người mangan sẽ được tích tụ trong các nguồn nước khác nhau như ao, hồ, sông, suối, biển...gọi chung là từ nước bề mặt mangan sẽ được ngấm vào nguồn nước ngầm. Đó là lí do vì sao mangan nói riêng và nhiều nguyên tố kim loại nặng nói chung hiện nay đã có mặt trong nguồn nước ngầm.

Tình trạng ô nhiễm mangan trong nước ngầm đang xảy ra tại nhiều quốc gia trên thế giới, trong đó chủ yếu là các nước Băng-la-đét, Cam-pu-chia và đồng bằng sông Mê-kong. Có thể nói rằng đối với Băng-la-đét đây thực sự là một thảm họa vì nguồn nước ngầm là nguồn cung cấp nước ăn uống chính cho một lượng lớn dân cư (khoảng 140 triệu người) ở vùng ngoại ô và đô thị.

Tuy nhiên, điều đáng lo ngại là hiện nay là trong một khảo sát được tiến hành gần đây đã cho kết quả là hơn một nửa số giếng ở Băng-la-đét có nồng độ vượt quá tiêu chuẩn cho phép về mangan và sắt. Nồng độ mangan trong 3534 mẫu nước ngầm dao động trong khoảng 0.001mg/l đến 9.98mg/l. Giá trị trung bình và trung vị lần lượt là 0.554mg/l và 0.287 mg/l, 27% số mẫu có nồng độ nhỏ hơn tiêu chuẩn, 32% số mẫu có nồng độ mangan trong khoảng 0.1-0.4mg/l, 17% số mẫu có nồng độ mangan > 1.0mg/l và 10 mẫu có nồng độ mangan vượt quá 5mg/l.

Vấn đề ô nhiễm nguồn nước hiện nay là một điểm nóng đối với đồng bằng châu thổ sông Mê-kong rộng lớn (diện tích khoảng 62000km<sup>2</sup>). Khoảng 2 triệu người ở đây đang chịu sự ô nhiễm từ những nguồn nước ngầm không qua xử lí. Điều đáng lưu ý là các giếng có nồng độ asen thấp nhưng lại có nồng độ mangan cao và ngược lại. Vì vậy, nước ngầm có thể an toàn về nguyên tố này nhưng lại không an toàn với nguyên tố khác.

Nồng độ mangan cao cũng được tìm thấy trong nước ngầm của một số quốc gia khác như Thụy Điển, Newzealand, Hà Lan... Như vậy, ô nhiễm nước ngầm nói chung và ô nhiễm mangan nói riêng đang trở thành vấn đề mang tính thời sự, toàn cầu. Do đó, các nhà khoa học trên thế giới khuyến cáo cần phải tiếp tục điều tra nghiên cứu về vấn đề ô nhiễm mangan trong nước một cách sâu rộng hơn nữa.

### **1.6.2 Ô nhiễm mangan trong nước ngầm ở Việt Nam [11]**

Ở Việt Nam, các tầng nước ngầm của đồng bằng sông Hồng và sông Mê- Kông đang được khai thác trên qui mô lớn để sử dụng làm nguồn nước sinh hoạt. Hiện nay, có khoảng 17 triệu người đang sống ở đồng bằng sông Mê- Kong và khoảng 16,6 triệu người đang sống ở đồng bằng sông Hồng. Song nguồn nước ngầm ở khu vực này đang đe dọa sức khỏe của hàng triệu người do ô nhiễm mangan. Tuy nhiên, những nghiên cứu về vấn đề ô nhiễm mangan trong nước ngầm trong nước giếng khoan tại Việt Nam vẫn còn khá hạn chế.

Agusa và cộng sự (2005) đã tìm thấy nồng độ asen, mangan và bari cao khi phân tích mẫu nước giếng khoan tại 2 huyện vùng ngoại ô Hà Nội là Gia Lâm và Thanh Trì. Giá trị trung vị của nồng độ mangan ở cả Gia Lâm và Thanh Trì đều lớn hơn 1mg/l. 76% số mẫu nước ngầm có nồng độ mangan cao hơn tiêu chuẩn cho phép của WHO (0.4 mg/l). Một tỉnh khác ở đồng bằng sông Hồng là Hà Nam cũng đã ghi nhận thấy sự ô nhiễm mangan trong nước, 66 mẫu nước ngầm được thu thập ở 4 xã Vĩnh Trụ, Nhân Đạo, Bò Đề, Hòa Hậu. Điều đáng nói ở đây là hơn 70% số mẫu nước ngầm có nồng độ mangan vượt quá qui chuẩn cho phép trong nước uống của Việt Nam (0.3mg/l).

Tình trạng ô nhiễm nước ở đồng bằng sông Mê-kong, miền Nam Việt Nam có phần nặng nề hơn so với đồng bằng sông Hồng. Một nghiên cứu đã được tiến hành vào năm 2007-2008 tại 4 tỉnh An Giang, Đồng Tháp, Kiên Giang và Long An với tổng số mẫu thu thập được là 404 mẫu. Khoảng nồng độ mangan thay đổi từ 0.01mg/l đến 14mg/l. Trong đó, khi xét chung toàn đồng bằng thì 74% số mẫu nước ngầm có nồng độ >0.05mg/l. Tình hình ô nhiễm ở các tỉnh cũng rất khác nhau. Hơn nửa số mẫu ở An Giang và Đồng Tháp có nồng độ mangan > 0.05mg/l. Phần trăm số mẫu không an toàn về asen hay Mangan ở An Giang và Đồng Tháp lần lượt là 93 và 76%. Đây là những bằng chứng ban đầu về tình trạng ô nhiễm mangan trong nước giếng khoan ở Việt Nam.

### **1.7 Các phương pháp xử lí. [4,5]**

Trước thực trạng ô nhiễm Mangan trong nước ngầm ở một số vùng ở Việt Nam thì việc đầu tư nghiên cứu và phát triển công nghệ xử lí Mangan là một việc làm cần thiết và cấp bách. Hiện nay có rất nhiều công nghệ được nghiên cứu và phát triển để xử lí mangan trong nước ngầm và cũng có rất nhiều công trình đã được đưa vào ứng dụng thực tế đạt hiệu quả rất cao. Tất cả đều dựa trên các quá trình cơ bản sau:

- + Oxi hóa/ khử
- + Kết tủa

- + Hấp thụ và trao đổi ion
- + Tách lỏng/rắn
- + Các phương pháp vật lí
- + Các quá trình xử lí sinh học

### **1.7.1 Phương pháp Oxi hóa/khử**

Các phản ứng oxi hóa hoặc oxi hóa khử sẽ làm thay đổi tính chất hóa học của chúng.

- **Cơ chế:**

$M$  ( hóa trị  $n$ ) + tác nhân oxi hóa( khử) =  $M$  ( hóa trị  $m$ ) + chất mới (nếu có)

Trong đó:

$M$  là kim loại dưới dạng hợp chất hoặc ion.

***Các tác nhân sử dụng phải thỏa mãn các yêu cầu sau:***

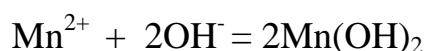
- + Có tính oxi hóa hoặc khử đảm bảo có thể chuyển hóa được hết kim loại về dạng mong muốn.
- + Không tạo ra các chất mới độc hại hoặc khó xử lí.
- + Kim loại sau quá trình oxi hóa phải phù hợp, dễ xử lí trong các quá trình xử lí tiếp theo.
- + Các tác nhân dễ kiếm, dễ sử dụng và rẻ tiền.
- + Càng ít tạo ra chất mới thì càng tốt

### **1.7.2 Quá trình kết tủa**

Sau khi đã dùng phương pháp để chuyển các kim loại về dạng dễ xử lí và ít độc hơn thì ta tiến hành phương pháp kết tủa.

***\*Kết tủa dùng OH-***

Ở một vùng pH nhất định ( $pH > 7$ ) các kim loại kết hợp với  $OH^-$  để tạo thành các hidroxit kim loại kết tủa:



***\*Nguyên tắc tạo kết tủa là  $[M^{n+}] \cdot [OH^-] > T_{M(OH)_n}$***

pH phải đảm bảo để quá trình tạo kết tủa dễ dàng, thuận lợi. Để tạo  $\text{pH} > 7$  ta có thể dùng các chất có tính kiềm như  $\text{NaOH}$ ... Tuy nhiên phương pháp này thường không hiệu quả với các kim loại kết tủa khác nhau lớn, đặc biệt là đối với các kim loại có khả năng tạo phức khi ở pH lớn. Đây là một trong những nhược điểm lớn nhất của phương pháp kết tủa dùng  $\text{OH}^-$ .

***\*Ưu điểm của phương pháp.***

- + Đơn giản, dễ sử dụng
- + Rẻ tiền, dễ sử dụng
- + Xử lý cùng lúc được nhiều kim loại
- + Xử lý được nước thải của các nhà máy có qui mô lớn

***\*Nhược điểm của phương pháp.***

- + Với nồng độ kim loại cao thì phương pháp này xử lý không triệt để
- + Tạo ra bùn thải kim loại
- + Tốn kinh phí như vận chuyển, chôn lấp khi đưa bùn thải đi xử lý
- + Khi sử dụng tác nhân tạo kết tủa là  $\text{OH}^-$  thì khó điều chỉnh pH đối với nước thải có chứa kim loại nặng lưỡng tính như  $\text{Zn}$ .

### **1.7.3 Phương pháp hấp phụ**

Hấp phụ là sự tích lũy trên bề mặt phân cách các pha ( khí – rắn, lỏng-rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng).

Chất hấp phụ là chất mà phân tử ở lớp bề mặt có khả năng hút các phân tử của pha khác nằm tiếp xúc với nó.

Chất bị hấp phụ là chất bị hút ra khỏi pha thể tích đến tập trung trên bề mặt chất hấp phụ.

Thông thường quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt.

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lí gây ra bởi lực Vander Waals giữa phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ, liên kết này yếu và dễ bị phá vỡ. Chính vì liên kết này yếu mà quá trình giải hấp phụ để hoàn nguyên vật liệu hấp phụ để thu hồi các kim loại diễn ra thuận lợi.

Hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học giữa bề mặt chất hấp phụ và phân tử chất bị hấp phụ, liên kết này khó bị phá vỡ. Do vậy, rất khó cho quá trình giải hấp phụ diễn ra thuận lợi.

Trong thực tế, sự phân biệt giữa hấp phụ vật lí và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt. Một số trường hợp tồn tại cả hai quá trình hấp phụ vật lí và hấp phụ hóa học. Ở vùng nhiệt độ thấp xảy ra quá trình hấp phụ vật lí. Khi nhiệt độ tăng thì hấp phụ vật lí giảm và khả năng hấp phụ hóa học giảm.

Giải hấp phụ là quá trình chất bị hấp phụ được tách ra khỏi bề mặt chất hấp phụ. Giải hấp dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi đối với quá trình hấp phụ. Giải hấp là phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ để có thể tiếp tục sử dụng lại vật liệu nên nó mang đặc trưng về hiệu quả kinh tế.

Phương pháp hóa lí là một trong những phương pháp giải hấp. Phương pháp này thực hiện tại chỗ ngay trong cột hấp phụ nên tiết kiệm được thời gian công tháo dỡ, vận chuyển, không làm vỡ vụn chất hấp phụ và có thể thu hồi chất hấp phụ ở trạng thái nguyên vẹn.

Cân bằng hấp phụ: hấp phụ vật lí là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ sau khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang ( hỗn hợp tiếp xúc với chất hấp phụ). Theo thời gian, lượng chất hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ phản hấp phụ thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.



Dung lượng hấp phụ cân bằng ( tải trọng hấp phụ) là khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng và ở điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ.

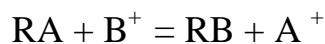
#### **1.7.4 Phương pháp trao đổi ion**

Phương pháp trao đổi ion là một trong những phương pháp phổ biến nhất để xử lý các ion kim loại nặng trong nước như Zn, Cu, Cr, Ni, Hg, Cd. Mn...các hợp chất của As, P, CN, và các chất phóng xạ. Phương pháp này cho phép thu hồi các chất có giá trị và độ làm sạch cao. Quá trình trao đổi ion diễn ra giữa hai pha lỏng-rắn, giữa các ion trong dung dịch và các ion có trong pha rắn.

- ***Cơ chế của phương pháp trao đổi ion.***

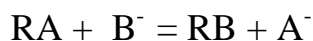
Thực chất phương pháp trao đổi ion là một phần của phương pháp hấp phụ, nhưng quá trình hấp phụ có kèm theo trao đổi ion giữa chất hấp phụ với ion của dung dịch. Có thể nói trao đổi ion là một quá trình trong đó các ion trên bề mặt của chất rắn trao đổi ion có cùng điện tích trong dung dịch khi tiếp xúc với nhau. Các chất này được gọi là các ionit ( chất trao đổi ion), chúng hoàn toàn không tan trong nước.

+ Trao đổi cation



Đối với trao đổi kim loại thì  $B^+$  là các ion kim loại như:  $Ni^{2+}$  ,  $Cu^{2+}$  ,  $Zn^{2+}$  ...

+ Trao đổi anion



Đối với trao đổi kim loại nặng thì  $B^-$  có thể là  $Cr_2O_7...$

Khi kim loại nặng tiếp xúc với chất trao đổi ion thì sẽ xảy ra quá trình trao đổi ion giữa dung dịch và chất trao đổi ion.

Động học của quá trình trao đổi ion

+ Khuếch tán ion kim loại nặng từ dung dịch tới lớp màng bao quanh hạt trao đổi ion,

+ Khuếch tán các ion qua màng

+ Khuếch tán các ion tới vị trí trao đổi ion

+ Quá trình trao đổi ion diễn ra

+ Khuếch tán của các ion được giải phóng từ vị trí trao đổi ion đến đến bề mặt hạt.

+ Khuếch tán của các ion được giải phóng qua màng

+ Khuếch tán các ion vào dung dịch

***\*Ưu điểm của phương pháp***

+ Khả năng trao đổi ion lớn, do vậy xử lý hiệu quả đối với kim loại nặng.

+ Đơn giản, dễ sử dụng

+ Thích hợp để xử lý nước thải có nhiều kim loại

+ Không gian xử lý nhỏ

+ Có khả năng thu hồi các kim loại có giá trị

+ không tạo ra các chất thứ cấp

***\*Nhược điểm của phương pháp***

+ Kinh phí lớn, đặc biệt đối với các nhà máy có quy mô lớn, lượng nước thải nhiều.

### **1.7.5 Phương pháp sinh học**

Phương pháp sinh học đang được quan tâm bởi vì những ưu điểm vượt trội của nó so với các phương pháp khác như: ít tạo ra ô nhiễm thứ cấp và đặc biệt là rẻ tiền và tận dụng được các loài sinh vật trong tự nhiên. Hiện nay,

những loài sinh vật trong tự nhiên đã được các nhà khoa học phát hiện và ứng dụng trong việc xử lý các kim loại nặng.

Nhiều công trình khoa học đã nghiên cứu và chứng minh hiệu quả của các loài thực vật trên trong xử lý nước thải. Ví dụ như bèo lục bình có khả năng hấp thụ Pb, Cr, Ni, Zn, Fe...

Tuy nhiên, phương pháp xử lý kim loại nặng bằng phương pháp sinh học còn khá mới mẻ và có rất nhiều tiềm năng trong tương lai không xa.

### **1.7.6 Phương pháp điện hóa**

Nguyên tắc chung của phương pháp điện hóa trong xử lý nước thải nói chung và nước thải chứa kim loại nặng nói riêng là sử dụng các quá trình oxi hóa ở anốt và khử ở catốt, kết tủa... khi cho dòng điện một chiều đi qua 2 cực anốt và catốt.

Cơ chế chung của quá trình điện hóa là sử dụng dòng điện một chiều, quá trình oxi hóa sẽ xảy ra ở anốt và catốt.

+ Ở catốt: Khi cho dòng điện đi qua dung dịch thì cation và  $H^+$  sẽ tiến về bề mặt catốt. Nếu thế phóng điện của cation lớn hơn của  $H^+$  thì cation sẽ thu electron của catốt chuyển thành các ion ít độc hơn hoặc tạo thành các kim loại bám vào điện cực.



+ Ở anốt: Xảy ra các quá trình oxy hóa các anion. Do đó, ngoài việc xử lý các kim loại nặng trong nước thải thì phương pháp này còn có thể xử lý các chất ô nhiễm khác trong nước thải.

#### ***\*Ưu điểm của phương pháp:***

- + Đơn giản, dễ sử dụng.
- + Dễ cơ giới và tự động hóa.
- + Không sử dụng hóa chất.

#### ***\*Nhược điểm của phương pháp***

- + Chỉ xử lý được những nước thải đưa vào có nồng độ kim loại cao.

+ Mặc dù hiệu suất đạt 90% hoặc cao hơn nhưng nồng độ kim loại còn lại vẫn cao.

+ Chi phí sử dụng cao.

## **1.8 Giới thiệu vật liệu hấp phụ Laterit tự nhiên và khả năng ứng dụng để xử lý Mangan trong môi trường nước ngầm.**

### **1.8.1 Tổng quan về Laterit [6]**

Laterit là các sản phẩm của quá trình phong hóa các đá xảy ra mãnh liệt và kéo dài ở vùng nhiệt đới và được tăng cường bởi lượng mưa lớn và nhiệt độ cao. Quá trình chuyển hóa đá thành laterit xảy ra tương đối từ từ bởi vì tăng cao hàm lượng sắt và giảm hàm lượng silic trong các mặt cắt laterit trên đá mẹ theo từng bước một.

Laterit là một loại khoáng với thành phần sắt chiếm trên 30% về khối lượng. Nó tồn tại rất phổ biến ở nhiều vùng, miền ở Việt Nam với trữ lượng lớn. Và thực tế ở nước ta nguồn nước ngầm khi chảy qua các tầng Laterit thường có chất lượng rất tốt. Trên cơ sở đó, đã có nhiều nghiên cứu khả năng hấp phụ của loại khoáng tự nhiên này nhằm loại bỏ mangan có trong nước ngầm.

Laterit ( đá ong) phân bố nhiều tại những vùng giáp ranh giữa vùng đồi núi và đồng bằng có sự phong hóa quặng chứa sắt và các dòng nước ngầm có oxy hòa tan. Ở nước ta, đặc trưng là tại các tỉnh vùng đồng bằng Bắc Bộ như Hà Tây, Vĩnh Phúc, Bắc Giang, Bắc Ninh,..Ngoài ra thì tại các tỉnh như Thanh Hóa, Nghệ An, Ninh Bình,.. sự tồn tại của Laterit cũng rất đáng kể.

Đã có nhiều tài liệu nói về đá ong, các tác giả đưa ra nhiều ý kiến khác nhau về nguồn gốc hình thành. Song có nhiều tác giả đồng tình với quan điểm cho rằng sự hình thành đá ong là do các quá trình di chuyển của oxit sắt từ nơi khác đến. Đặc biệt khi xét đến vai trò của nước ngầm trong việc hình thành đá ong, các tác giả nhấn mạnh ý nghĩa của các dòng nước mạch ngầm mang sắt từ tầng đất trên đưa xuống tầng dưới. Tại đây nhờ các quá trình oxi hóa và đất

bị khô đi mà sắt (III) hydroxit bị kết von lại và tham gia vào quá trình tạo thành đá ong. Cấu trúc của đá ong thường ở dạng kết von rời rạc hoặc dạng như tổ ong.

Thành phần cơ học thông thường gồm hai thành phần: phần “xương cứng” là khung sắt hydroxit/oxit kết von và phần mềm xen kẽ chủ yếu là hydroxit và sét.

Khi tiến hành phân tích thành phần mẫu Laterit lấy từ Hà Tây thu được kết quả như sau:

Bảng 1.2 Thành phần của Laterit

<i>Thành phần</i>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Tổng	K <sub>2</sub> O
Hàm lượng	40.69	14.38	32.14	0.14	0.18	1.94	0.33
%							

Đá ong tự nhiên ta thấy ở trên chứa một lượng sét khá lớn và một vài thành phần khác rất dễ tan rữa trong nước. Do vậy, khi tiến hành hấp phụ, nó sẽ làm đục nước cần xử lí nên không thể sử dụng là chất hấp phụ để xử lí được. Mặt khác trong tự nhiên, qua quá trình hình thành, sắt hydroxit, sét và một số thành phần khác là những chất hấp phụ và cộng kết rất tốt nên có thể đã bị nhiễm bẩn. Chính vì vậy để laterit tự nhiên ( đá ong tự nhiên) muốn sử dụng làm chất hấp phụ để xử lí Mangan được thì cần phải biến tính nó và loại bỏ cùng những chất nhiễm bẩn khác.

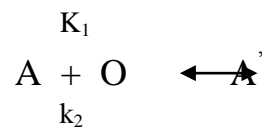
Người ta đã nghiên cứu và khảo sát nhiều phương pháp để biến tính. laterit tự nhiên (đá ong tự nhiên) và kết quả cho thấy rằng khi thiêu kết đá ong tự nhiên ở 900°C thì hiệu quả làm sạch mangan và độ bền cơ lý được nâng cao là tốt nhất. Tuy nhiên, nhược điểm của nó là sau khi bị biến tính nhiệt thì nó trở nên trơ về mặt hóa học, bề mặt trở nên thụ động và khả năng hấp phụ giảm đi rõ rệt. Do vậy, cần phải thực hiện hoạt hóa bề mặt của Laterit đã biến tính nhiệt. Quá trình hoạt hóa được thực hiện bằng cách dùng dung dịch axit HCl có nồng độ phù hợp ngâm khoáng Laterit đã biến tính nhiệt trong thời

gian thích hợp, sau đó tiến hành rửa và tiếp tục ngâm khoáng Laterit với dung dịch kiềm NaOH với nồng độ thích hợp. Tiếp sau đó vật liệu được rửa sạch tới pH trung tính, và tiếp tục tạo một lớp màng mangan điôxit phủ trên bề mặt vật liệu với một độ dày nhất định

## 1.9 Một số lý thuyết cơ bản về quá trình hấp phụ [7]

### 1.9.1 Động học của quá trình hấp phụ

Hấp phụ là một quá trình thuận nghịch và có thể được mô tả như một phản ứng hóa học:



**Trong đó:**

A là chất bị hấp phụ

O là đại lượng biểu thị cho chỗ trống trên bề mặt chất rắn

A' là chất bị hấp phụ đã chiếm chỗ trên bề mặt chất hấp phụ

$k_1, k_2$  là các hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ và giải hấp.

### 1.9.2 Tải trọng hấp phụ

Tải trọng hấp phụ là một đại lượng biểu thị khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng ở một nhiệt độ và nồng độ xác định.

$$C_r = \frac{(C_i - C_l) \times V}{m} * hspl$$

**Trong đó:**

+V là thể tích dung dịch (l)

+ m là khối lượng chất hấp phụ(g)

+  $C_i$  là nồng độ chất ban đầu (mg/l)

+  $C_l$  là nồng độ dung dịch khi chất hấp phụ đạt trạng thái cân bằng (mg/l)

+ hspl : hệ số pha loãng.

**1.9.3 Các phương trình cơ bản của quá trình hấp phụ**

Người ta có thể mô tả quá trình hấp phụ dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ mô tả sự phụ thuộc giữa tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch (hay áp suất riêng phần trong pha khí) tại thời điểm đó.

Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ được dùng rộng rãi nhất là phương trình Langmuir và Freunlich:

**1.9.3.1 Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir**

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

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

Thuyết hấp phụ Langmuir được mô tả bởi phương trình:

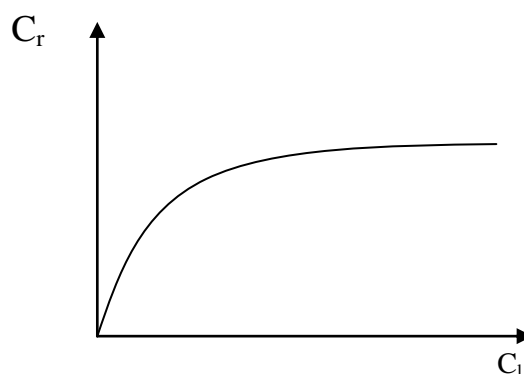
$$C_r = C_m \cdot \frac{bC_l}{1 + b.C_l}$$

**Trong đó:**

$C_m$ : là tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g)

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

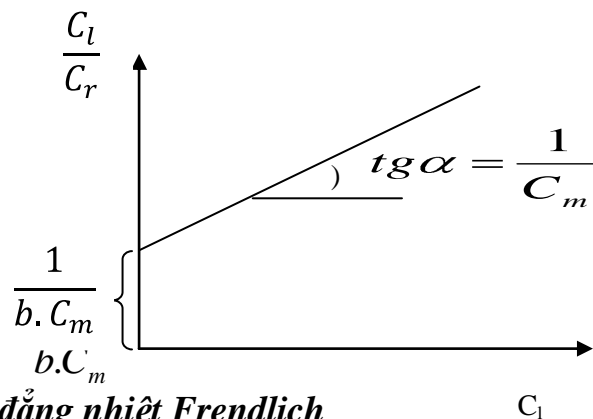
$b$ : hệ số của phương trình Langmuir (được xác định bằng thực nghiệm)



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

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

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

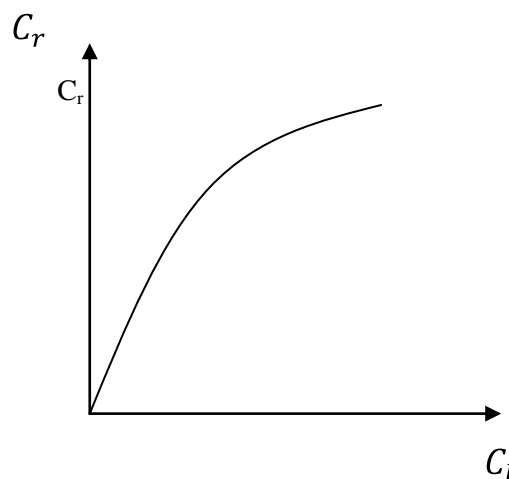


**1.9.3.2 Phương trình đẳng nhiệt Frenlich**

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

Mô hình Frenlich được mô tả bởi phương trình:

$$C_r = a.C_l^{1/n} \quad (*)$$





**Trong đó:**

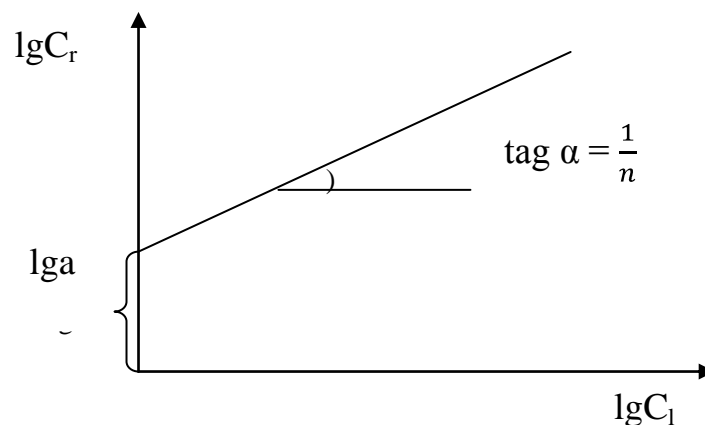
$C_r, C_l$ : là dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng.

$A, n$  là hệ số của phương trình Freundlich, được suy ra từ các giá trị thực nghiệm.

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

$$\lg C_r = \lg a + \frac{1}{n} \cdot \lg C_l$$

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



## **1.10 Mangan dioxid và phương pháp điều chế.[6]**

### **1.10.1 Mangan dioxid khan**

Công thức phân tử:  $\text{MnO}_2$

Khối lượng phân tử: 86.94g

➤ **Tính chất:**

MnO<sub>2</sub> là một chất bột màu đen, tinh thể hay vô định hình, có trọng lượng riêng là 0.53. Khi nung quá 530°C sẽ chuyển thành Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

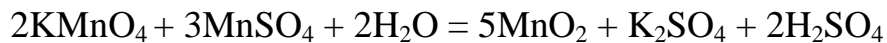
➤ **Phương pháp điều chế:**

Đun Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (TKPT) trong chén sứ cho đến 100°C (trong tủ hút) và tăng dần nhiệt độ đến 160°C, thu được một khối bột màu đen. Khi đã nguội, thấm HNO<sub>3</sub> (TKPT) vào sản phẩm để tạo ra thể cháo lỏng và lại đun đến 160°C. Sau khi nguội, lọc, hút khối chất trên phễu thủy tinh đáy xốp, rửa hai lần với HNO<sub>3</sub> (TKPT) và lại đun hai lần nữa với HNO<sub>3</sub> tới 160°C.

### **1.10.1.1 Mangan dioxit hoạt động**

#### **Phương pháp điều chế**

##### **Cách 1:**



Người ta nhỏ từng giọt, đồng thời khuấy đều 200ml dung dịch KMnO<sub>4</sub> 5% vào 250ml dung dịch MnSO<sub>4</sub> ở nhiệt độ khoảng 50-60°C trong khoảng 2h. Đun nóng hỗn hợp trên thêm 2h nữa ở 60°C. Sau đó để yên trong một ngày đêm ở 30°C – 35°C. Lọc lấy kết tủa vừa tách ra, rửa với nước để loại hết SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và sấy ở 110°C đến 120°C trong khoảng 8 – 10h.

##### **Cách 2:**

Vừa khuấy đều vừa thêm từ từ 675 gam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% vào chất huyền phù chứa 150 gam MnSO<sub>4</sub> tán nhỏ trong 142ml nước. Hạ nhiệt độ xuống 50°C và trong khoảng 2 phút, thêm từng lượng nhỏ 150 gam KMnO<sub>4</sub> nghiền nhỏ đồng thời theo dõi để nhiệt độ không cao quá 75°C. Sau 10 phút, vừa khuấy vừa đổ hỗn hợp trong cốc vào bình chứa 25 lít nước. Gạn, rửa kết tủa cho đến khi loại hết SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> rồi sấy khô trong 6 giờ bằng cách tăng dần nhiệt độ đến 180°C.

**1.10.1.2 Mangan dioxit ngậm nước**

Công thức phân tử:  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  hay  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ .

Khối lượng phân tử: 104.96 g

➤ **Tính chất:**

$\text{MnO}(\text{OH})_2$  là chất bột màu đen hay nâu đen, rất xốp và dầy bản.

**Phương pháp điều chế**

Thêm 200 gam rượu vào dung dịch chứa 200 gam  $\text{KMnO}_4$ . Khi phản ứng kết thúc, thêm vào 25 ml  $\text{HNO}_3$  và đun nóng. Gạn rửa với nước cho đến khi hết  $\text{NO}_3^-$  và phơi khô ở  $20^\circ\text{C}$ .

**1.10.1.3 Mangan dioxit keo**

➤ **Tính chất**

Hydroxon  $\text{MnO}_2$  là chất lỏng trong suốt, khi loãng có màu vàng sáng, khi nồng độ càng tăng thì càng gần đến màu nâu sẫm. Đa số các chất điện giải (trừ  $\text{KMnO}_4$ ) thêm vào đều làm nó tách ra thành những bông  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

➤ **Phương pháp điều chế:**

Muốn điều chế  $\text{MnO}_2$  keo, người ta thêm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (nồng độ không quá 3%) vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  (nồng độ không quá 4.6 %) cho đến khi màu tím biến mất và xuất hiện màu nâu đen của chất keo.

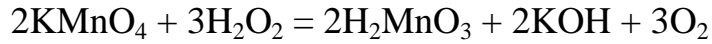


## 2 CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

### 2.1 Ý tưởng và nội dung nghiên cứu [6]

#### Ý tưởng

Sử dụng phản ứng giữa  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  như sau:



Kết tủa mangan dioxit được tạo thành trong phản ứng này là dạng dioxit keo  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ . Khi thực hiện phản ứng với nồng độ các chất phản ứng cao thì các hạt mangan dioxit sẽ có kích thước lớn và sẽ xuất hiện các bông  $\text{MnO}_2$ . Để điều chế mangan dioxit có kích thước nanomet, thực hiện phản ứng ở nồng độ cao các chất phản ứng để thu được nhiều hơn lượng mangan dioxit, sử dụng một chất hoạt động bề mặt hoặc một chất hữu cơ ít phân cực hơn vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  để tạo ra sự phân tách giữa các hạt sản phẩm  $\text{MnO}_2$  là các phân tử dung môi hữu cơ. Vì thế sẽ tránh được hiện tượng các phân tử  $\text{MnO}_2$  kết tủa tập hợp lại với nhau thành các hạt lớn và lắng xuống. Chất hữu cơ ít phân cực được sử dụng là etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Bản thân etanol cũng là một chất khử yếu, khi cho vào dung dịch  $\text{KMnO}_4$  thì một phần  $\text{KMnO}_4$  bị khử thành mangan dioxit ngậm nước  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  xen kẽ với các phân tử  $\text{KMnO}_4$ .



Khi cho dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  vào thì lượng  $\text{MnO}_2$  có kích thước nano được tạo thành sẽ nhiều hơn. Đặc biệt, trong quá trình trộn lẫn các dung dịch phản ứng với nhau thì việc sử dụng máy khuấy từ sẽ tạo ra sự đồng đều trong toàn bộ khối chất lỏng và không cho các hạt sản phẩm  $\text{MnO}_2$  co cụm và lắng xuống, và chúng sẽ kết hợp với nhau thành những hạt lớn để các hạt sản phẩm  $\text{MnO}_2$  đạt được kích thước nano như mong muốn.

**2.2 Nội dung nghiên cứu**

+ Thử nghiệm các điều kiện thích hợp để xây dựng quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ Mangan trên cơ sở điều chế mangan dioxit kích thước nano mét phủ trên chất mang laterit.

+ Khảo sát khả năng hấp phụ mangan trong nước ngầm của vật liệu chế tạo được và tìm ra các điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ.

+ Ứng dụng vật liệu mới được chế tạo vào xử lí Mangan trong nước ngầm.

**2.3 Hóa chất và dụng cụ****2.3.1 Hóa chất**

1. Laterit tự nhiên
2. Dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0.1M
3. Dung dịch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)

Cân chính xác 7.85 gam  $\text{KMnO}_4$  hòa tan trong nước cất sau đó chuyển vào bình định mức 500 ml đến vạch định mức. Lắc đều dung dịch sau đó đổ vào bình thủy tinh màu tối, đậy nắp.

4. Cồn tuyệt đối: Cồn 99.9% có xuất xứ từ Trung Quốc.
5. Dung dịch Mangan(II) chuẩn 1g/l
6. Giấy qui/ máy đo pH.

**2.3.2 Dụng cụ**

- + Máy lắc
- + Máy đo pH
- + Cân phân tích

- + Tủ hút
- + Tủ sấy
- + Máy hút chân không
- + Rây cỡ 0.5 – 1mm
- + Cốc thủy tinh, bình nón 100, 250ml, pipet.
- + Phễu, đĩa thủy tinh
- + Giấy lọc thô, giấy lọc tinh, giấy quỳ.

## **2.4 Phương pháp nghiên cứu**

### **2.4.1 Phương pháp tổng hợp vật liệu [6]**

Để điều chế mangan dioxit kích cỡ nanomet, sử dụng phương pháp tạo keo trên cơ sở nguyên lí bottom – up ( từ dưới lên trên) nghĩa là lắp ghép các hạt cỡ phân tử hay nguyên tử lại để thu được hạt có kích thước nano. Sau đó phủ lên trên bề mặt laterit bằng phương pháp ngâm tẩm.

Quá trình tạo keo là quá trình hình thành và lớn lên của các sol khi pha trộn các phản ứng trên qui mô phân tử. Kích thước và sự phân tán của các hạt sol trong hệ thay đổi theo thành phần dung môi, pH của dung dịch, nồng độ phản ứng và xúc tác.

Nồng độ các chất phản ứng ảnh hưởng rất lớn đến kích thước các hạt nano tạo thành theo kết tủa sol. Kích thước nano có thể dễ dàng đạt được khi thực hiện phản ứng ở nồng độ nhỏ. Khi tăng nồng độ các chất phản ứng vượt quá nồng độ tối ưu thì các hạt sản phẩm tạo thành sẽ nhiều hơn, khoảng cách giữa các hạt sẽ nhỏ hơn. Vì vậy, sẽ làm tăng khả năng kết tụ giữa các hạt để tạo thành các hạt lớn và lắng xuống.

Thành phần dung môi cũng ảnh hưởng rất nhiều đến kích thước các hạt nano được tạo thành. Một số dung môi hữu cơ như etanol, polyaxetat...có ý

ngiã rất lớn trong việc điều chế các hạt có kích thước nano. Do etanol có độ phân cực kém hơn nước, vì thế khi thêm etanol vào sẽ làm giảm độ phân cực của dung môi. Vì vậy, sẽ làm giảm tốc độ thủy phân và giảm kích thước hạt tạo thành. Tuy nhiên, khi nồng độ etanol vượt quá nồng độ thích hợp sẽ làm cho hiệu suất của sản phẩm bị giảm đi.

## **2.5 Phương pháp xác định Mangan(II) [3]**

### **2.5.1 Cơ sở của phương pháp**

Phân tích trắc quang là phương pháp phân tích quang học dựa trên sự tương tác chọn lọc giữa chất cần xác định với năng lượng bức xạ thuộc vùng tử ngoại, khả kiến hoặc hồng ngoại. Nguyên tắc của phương pháp trắc quang là dựa vào lượng ánh sáng đã bị hấp thụ bởi chất hấp thụ để tính hàm lượng của chất hấp thụ.

### **2.6 Nguyên tắc của phương pháp**

Trong nước Mn thường nằm ở hai dạng: tan và không tan. Ở dạng tan Mn thường tồn tại ở dạng  $Mn^{2+}$ , còn ở dạng không tan là kết tủa hydroxit. Phương pháp xác định Mn là dùng chất oxy hóa mạnh amonipesunfat và chất xúc tác là  $Ag^+$  trong môi trường axit để oxy hóa  $Mn^{2+}$  thành  $Mn^{+7}$  có màu tím hồng. Sau đó đem xác định trên máy trắc quang.

#### **\* Các yếu tố cản trở:**

+ Ion clo ( $Cl^-$ ) gây cản trở xác định, loại bỏ bằng cách thêm dung dịch  $AgNO_3$ , lọc bỏ kết tủa sẽ loại bỏ được  $Cl^-$ .

+ Các chất hữu cơ, loại bỏ bằng cách vô cơ hóa với vài giọt  $H_3PO_4$ .

+ Các chất có màu khác được loại bỏ bằng cách dùng mẫu trắng.

### **2.7 Hóa chất sử dụng**

*\* Dung dịch Mangan chuẩn:*

+ Hòa tan 3.11g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  trong một lít nước thành dung dịch Mangan chuẩn 1g/l.

+ Axit photphoric đặc ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

+ Dung dịch Bạc nitrat 2%: Hòa tan 2g  $\text{AgNO}_3$  trong 100ml nước cất.

+ Axit Sunfuric đặc ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

## 2.8 Xây dựng đường chuẩn Mangan

Chuẩn bị một dãy 7 bình tam giác cho dung dịch chuẩn Mangan 0.1mg/ml vào các bình đó với thể tích lần lượt là 0; 1; 1.5 ; 2 ; 2.5; 3 ml. Thêm vào mỗi bình lần lượt 1ml axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc, 4 giọt  $\text{AgNO}_3$  cho tới khi không thấy xuất hiện kết tủa, lọc bỏ kết tủa. Sau đó thêm 1g amonipesunfat, đun sôi khoảng hơn 2 phút rồi làm nguội nhanh bằng nước máy và tiến hành đo quang ở bước sóng 525nm. Sau đó từ kết quả đo được tiến hành lập phương trình đường chuẩn theo phương trình  $y = ax + b$ .

## 2.9 Tính kết quả

Dựa vào đường chuẩn xác lập hàm tương quan  $y = a.x + b$  với

+ x: là hàm lượng Mn (mg) có trong mẫu.

+ y: là mật độ quang.

Từ mật độ quang (y) đo được của các mẫu thực thay vào hàm tương quan ta có hàm lượng Mn (x) trong mẫu tính theo mg. Nồng độ Mn cần xác định được tính theo công thức:

$$[\text{Mn}] = \frac{X \cdot 1000}{V} * hspl$$

*Trong đó:*

+ x: là hàm lượng Mn theo đường chuẩn (mg)

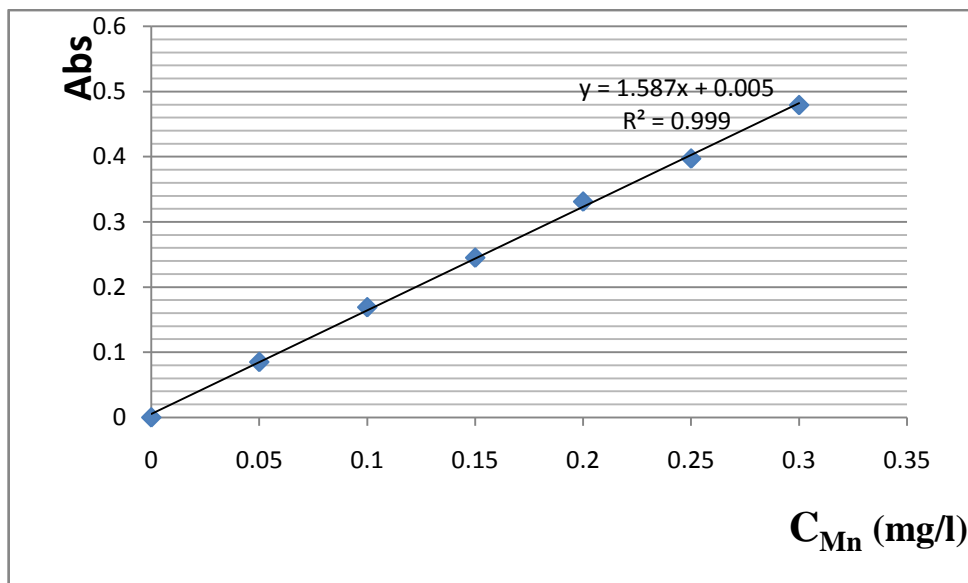
+ V: là thể tích mẫu đem đi phân tích (ml)



+ hspl: hệ số pha loãng.

**Bảng 2.1: Xây dựng đường chuẩn Mn (II)**

V (ml)	Hàm lượng Mn <sup>2+</sup> (mg)	Abs
0	0	0
1	0.05	0.085
1.5	0.1	0.169
2	0.2	0.245
2.5	0.25	0.331
3	0.3	0.479



**Hình 2.1: Đồ thị đường chuẩn Mangan**

### **3 CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

#### **3.1 Tổng hợp vật liệu Mangan dioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit làm vật liệu hấp phụ Mangan trong nước ngầm.**

##### **3.1.1 Chuẩn bị Laterit**

Laterit tự nhiên có thành phần cơ lý kém, dễ làm đục nước khi bị thổi thành phần sét ra. Chính vì vậy, muốn sử dụng laterit làm vật liệu hấp phụ thì cần phải tiến hành biến tính nó để vật liệu có được độ bền cơ học cao. Phương pháp biến tính laterit thường dùng là biến tính nhiệt. Tuy nhiên, laterit sau khi biến tính nhiệt lại thường trở nên trở về mặt hóa học khiến cho bề mặt vật liệu trở nên thụ động nên khả năng hấp phụ Mn trở nên kém hơn.

Để tăng hoạt tính hấp phụ Mn của vật liệu, người ta phải hoạt hóa bề mặt của laterit biến tính nhiệt. Trong đó chất thường được sử dụng để hoạt hóa là axit hay hỗn hợp axit và kiềm.

*Các bước chuẩn bị Laterit được tiến hành như sau:*

##### ***Bước 1:*** Biến tính Laterit

Laterit tự nhiên được nung ở 900°C để thành phần sét được thiêu kết hết để đảm bảo cho vật liệu có độ bền cơ học cao. Sau đó đem vật liệu đi nghiền nhỏ, rây lấy hạt có kích thước 0.1-0.5mm rồi rửa sạch và sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong vòng 8h ta sẽ thu được laterit biến tính nhiệt.

##### ***Bước 2:*** Hoạt hóa Laterit

Cân 100g Laterit đã được biến tính nhiệt ngâm trong dung dịch axit HCl 2M trong thời gian 2h. Sau đó chắt bỏ lượng axit dư rồi ngâm tiếp trong dung dịch NaOH trong thời gian 1h. Tiếp đó, tiến hành rửa sạch vật liệu bằng nước cất nhiều lần cho hết kiềm rồi đem đi sấy khô.

#### **3.2 Tổng hợp Mangan dioxit kích cỡ Nanomet trên chất mang Laterit**

Lấy 10ml nước cất và 50ml cồn tuyệt đối (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) cho vào cốc 100ml, khuấy đều trên máy khuấy từ. Sau đó cho tiếp vào đó 1.6ml dung dịch

KMnO<sub>4</sub> 0.1M và khuấy đều. Tiếp đó nhỏ từ từ từng giọt dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5%) vào cốc cho tới khi dung dịch chuyển sang màu nâu đen trong suốt thì dừng lại. Cân 20g Laterit đã biến tính nhiệt đã được hoạt hóa ở trên cho vào ngâm trong khoảng 2h trong dung dịch vừa điều chế được, sau đó vật liệu được phơi khô tự nhiên. Tiến hành ngâm vật liệu 3 lần. Vật liệu sau khi phơi khô tự nhiên thì ta tiến hành đem đi rửa sạch muối trên bề mặt vật liệu. Cuối cùng vật liệu được đem đi sấy khô trong 2h ở 105°C. Sau đó để vật liệu nguội rồi đem đi khảo sát khả năng hấp phụ Mn.

### **3.3 Khảo sát các điều kiện tối ưu hấp phụ Mn của vật liệu.**

#### **3.3.1 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu.**

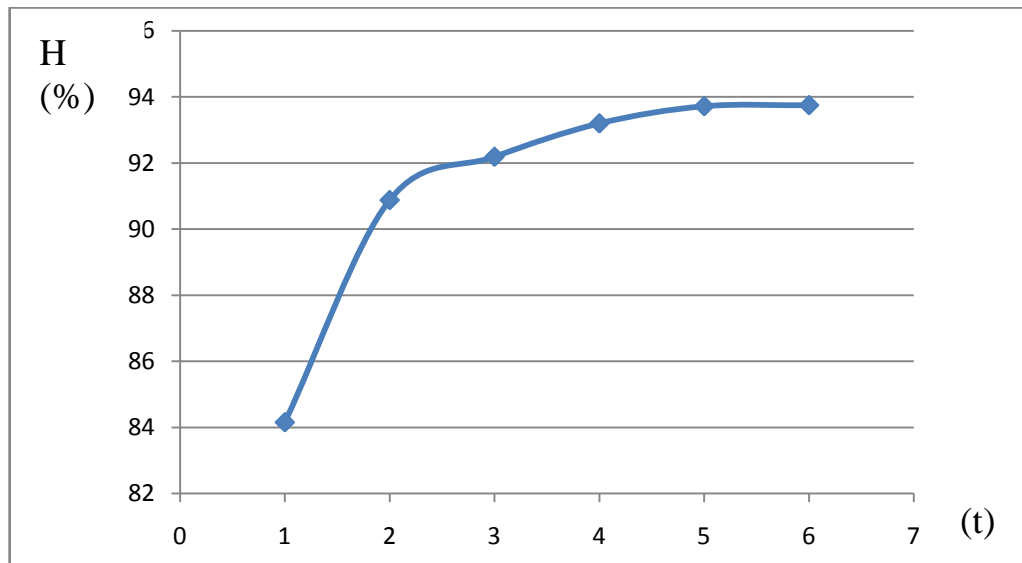
##### *Cách tiến hành:*

Cho vào 7 bình tam giác 250ml, mỗi bình 5ml dung dịch Mangan(II) có nồng độ ban đầu là 1000ppm. Sau đó thêm vào mỗi bình 1g vật liệu, lắc trên máy lắc trong khoảng các thời gian khác nhau 1-7h. Sau đó đem đi lọc và đem đi xác định nồng độ Mangan còn lại.

*Kết quả thu được như sau:*

*Bảng 3.1: Ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ của vật liệu*

<b>Thời gian (h)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>C<sub>0</sub>(mg/l)</b>	1000	1000	1000	1000	1000	1000
<b>C<sub>1</sub>(mg/l)</b>	158.41	92.12	78.13	68.05	62.76	62.55
<b>H (%)</b>	84.16	90.88	92.19	93.20	93.72	93.75



*Hình 3.1: Đồ thị thể hiện sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu.*

Từ đồ thị ta thấy hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần theo thời gian, đến khoảng 6h trở đi thì khả năng hấp phụ gần như không thay đổi. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 6h.

**3.3.2 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu**

Cách tiến hành:

Cho vào 6 cốc thủy tinh 100ml, cho vào mỗi cốc 5ml dung dịch Mn(II) có nồng độ ban đầu là 1000ppm và 0.5g vật liệu, điều chỉnh pH của dung dịch lần lượt theo các cốc là 3,4,5,6,7,8,9. Sau đó đặt lên máy lắc, lắc trong vòng 6h. Sau đó tiến hành lọc và đem đi xác định nồng độ mangan còn lại.

Nồng độ đầu vào của dung dịch Mangan (II) là  $C_0=1000$  mg/l.

$C_1$ : là nồng độ Mangan của dung dịch sau hấp phụ.

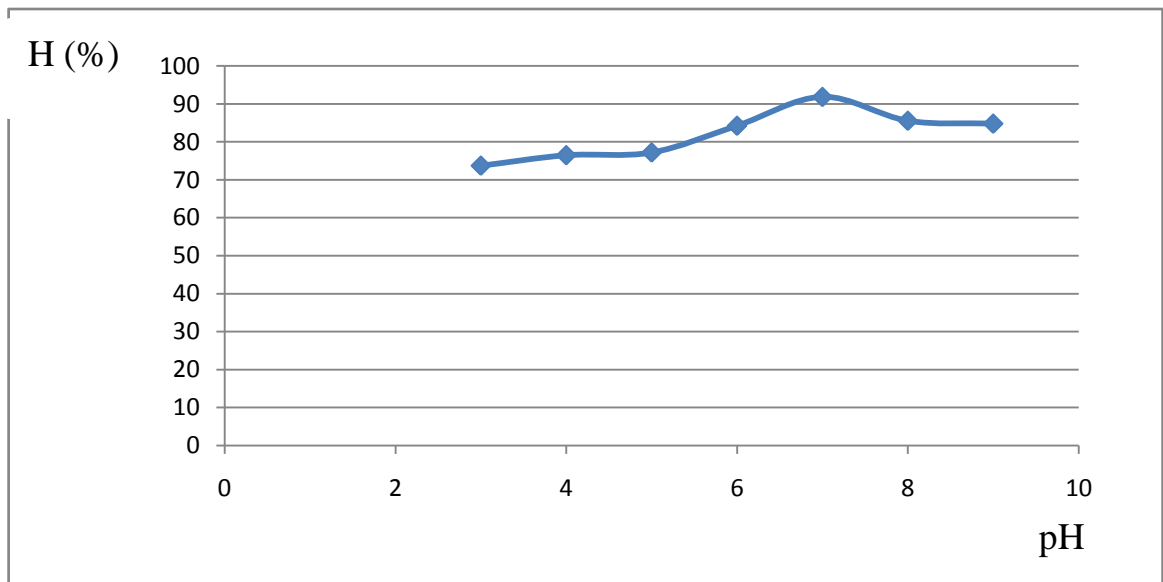
H (%): là hiệu suất của quá trình hấp phụ

Kết quả thí nghiệm được thực hiện trong bảng sau:

*Bảng 3.2: Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của vật liệu.*

<b>pH</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>C<sub>0</sub>(mg/l)</b>	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
<b>C<sub>1</sub>(mg/l)</b>	262.8	235.2	228	157.6	81.6	144.55	151.98
<b>H (%)</b>	73.72	76.48	77.20	84.24	91.84	85.55	84.80

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, ở cùng một điều kiện nhiệt độ, thời gian và tốc độ lắc như nhau, khả năng hấp phụ Mangan bị ảnh hưởng bởi pH không nhiều.



*Hình 3.2: Đồ thị thể hiện ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.*

Khả năng hấp phụ mangan tốt nhất của vật liệu là tại pH =7, giảm dần trong môi trường axit và kiềm. Từ kết quả trên ta cũng thấy rằng vật liệu có khả năng hấp phụ tốt nhất trong khoảng từ 6-8, khả năng hấp phụ của vật liệu khá cao (84.24% - 91.84%).

Sự thay đổi khả năng hấp phụ của vật liệu theo pH có thể được giải thích như sau:

Khi môi trường pH là axit: Vật liệu là  $\text{MnO}_2$  phủ trên chất mang laterit dễ phản ứng với  $\text{H}^+$  và dễ bị hòa tan một phần.

Khi môi trường pH là môi trường kiềm: đây là môi trường mà  $\text{Mn}^{2+}$  bị kết tủa.

Như vậy, có thể thấy tại pH =7 thì vật liệu có khả năng hấp phụ tốt nhất và khoảng pH hấp phụ tối ưu của vật liệu là pH từ 6 đến 8. Điều kiện này phù hợp với điều kiện môi trường nước cần xử lý (pH=5-8).

### **3.4 Nghiên cứu xác định tải trọng hấp phụ mangan của vật liệu trong điều kiện tĩnh.**

#### ***Cách tiến hành:***

Cho vào 8 bình tam giác 250ml, mỗi bình 100ml dung dịch mangan ban đầu là : 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 mg/l. Sau đó thêm vào mỗi bình 0,5g vật liệu, chuẩn pH=7, lắc trên máy lắc trong vòng 6h. Sau đó tiến hành lọc và tiến hành xác định nồng độ mangan còn lại.

#### ***Tải trọng hấp phụ của vật liệu $C_r$ :***

$$C_r = \frac{C_0 - C_1 \cdot 0,05}{0,5} * hspl \text{ (mg/g)}$$

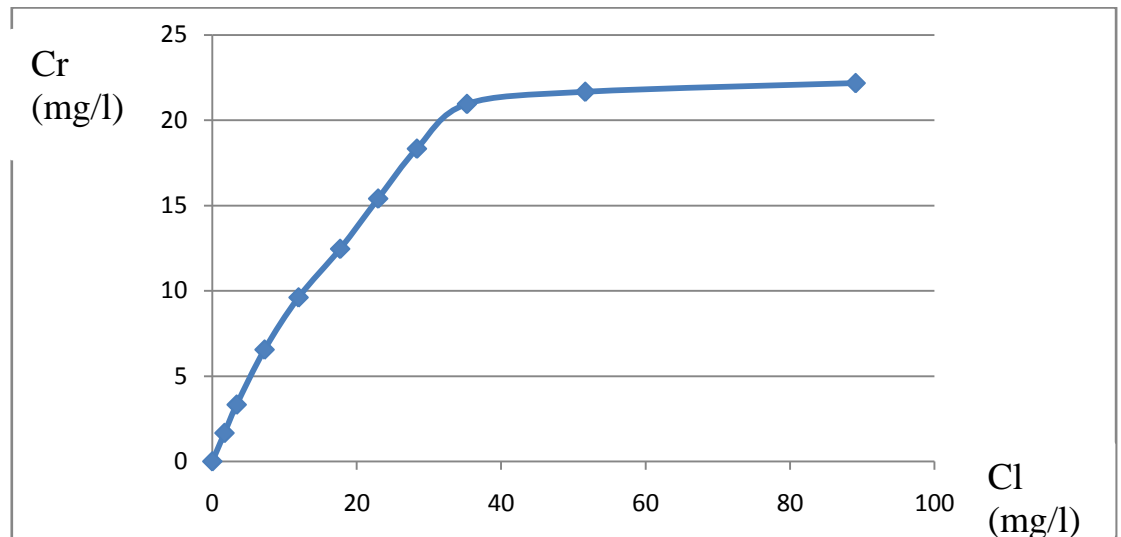
#### ***Trong đó:***

- + 0.05: thể tích mẫu lấy đi phân tích (l)
- + 0.5: số gam vật liệu hấp phụ (g)
- +  $C_0$ : Nồng độ Mangan trước khi hấp phụ (mg/l)
- +  $C_1$ : Nồng độ Mangan còn lại (ppM)
- +  $C_r$ : Tải trọng hấp phụ (mg/g)
- + hspl: hệ số pha loãng.

Kết quả hấp phụ của vật liệu được thể hiện trong bảng sau:

*Bảng 3.3: Khả năng hấp phụ mangan của vật liệu trong điều kiện tĩnh.*

<b>C<sub>o</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>l</sub> (mg/l)</b>	<b>C<sub>r</sub> (mg/g)</b>	<b>C<sub>l</sub>/C<sub>r</sub></b>
5	1.581	0.684	2.311
10	1.683	1.664	1.011
20	3.369	3.326	1.013
40	7.233	6.553	1.104
60	11.942	9.612	1.242
80	17.701	12.460	1.421
100	22.965	15.407	1.491
120	28.335	18.333	1.546
140	35.267	20.957	1.683
160	51.651	21.670	2.384
200	89.102	22.180	4.017
250	114.253	27.149	4.208
300	114.253	27.149	4.208

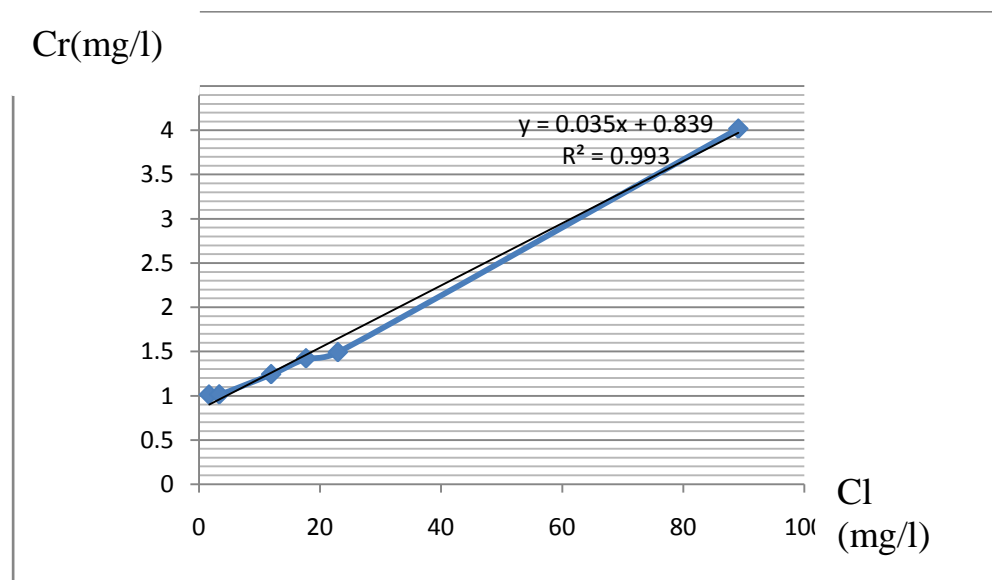


Hình 3.3: Đường cong hấp phụ Mangan của vật liệu

**Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu:**

Giả thiết quá trình hấp phụ Mangan của vật liệu phù hợp với phương trình Langmuir, sử dụng phương trình Langmuir để tìm tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.

Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu:  $C_m = \frac{1}{x}$  trong đó  $x = \text{tg } \alpha$



Hình 3.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $C_1/C_r$  vào  $C_1$  của vật liệu

Nhận xét:

Các kết quả khảo sát cho thấy mô hình Langmuir thể hiện tốt số liệu thực nghiệm. điều này thể hiện qua hệ số hồi qui  $R^2$ .



Tải trọng hấp phụ cực đại  $C_m$  tính theo mô hình Langmuir của vật liệu

$$\text{hấp phụ là } C_m = \frac{1}{0.035} = 28.57 \left(\frac{mg}{g}\right)$$

**3.4. Thực nghiệm khả năng hấp phụ của của vật liệu trên mẫu nước ngầm ở xã Lưu Kiếm – huyện Thủy Nguyên, Hải Phòng.**

*Bảng 3.4: Một số thông số đầu vào của mẫu nước ngầm khảo sát*

<b>Mangan</b>	1.038 (mg/l)
<b>Sắt</b>	4.028 (mg/l)
<b>TSS</b>	5 (mg/l)
<b>Amoni</b>	1.95 (mg/l)
<b>Độ cứng toàn phần</b>	120 (mg/l)
<b>pH</b>	6.7

Thực hiện quá trình hấp phụ để nghiên cứu khả năng xử lí mangan thực tế của vật liệu. Mẫu nước được sử dụng trong thí nghiệm này có nồng độ mangan đầu vào là 1.038 mg/l ( nồng độ sắt là 4,208 mg/l).

Khối lượng chất hấp phụ là 1g được nhồi vào cột có d=1.2 cm, lưu lượng dung dịch Mangan chảy qua lần lượt được thực hiện là 1ml/phút, 3ml/phút. Và 5ml/phút. Lần lượt lấy mẫu và cho chúng chảy qua cột với thể tích như nhau. Sau đó, xác định nồng độ mangan đầu ra rồi tiến hành xây dựng đồ thị giữa nồng độ Mangan đầu ra và thể tích dung dịch được chảy qua cột và ta thu được kết quả như sau:

*Bảng 3.5: Kết quả hấp phụ của vật liệu ở những tốc độ dòng chảy khác nhau*

<b>Lưu lượng (ml/phút)</b>	<b>[Mn]<sup>2+</sup> còn lại (mg/l)</b>	<b>[Mn]<sup>2+</sup> đã bị hấp phụ (mg/l)</b>	<b>Hiệu suất hấp phụ (%)</b>
1ml/phút	0.051	0.987	95.09
3ml/phút	0.256	0.782	75.34
5ml/phút	0.425	0.613	59.06

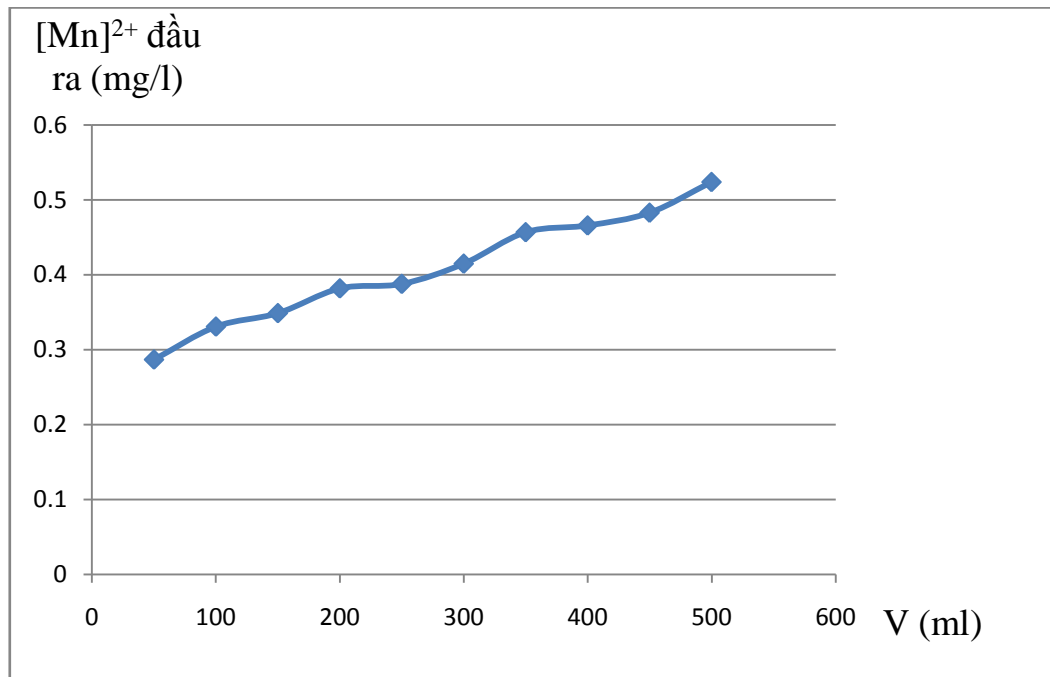
Qua bảng trên ta có thể nhận thấy rằng khi cho nước cần xử lý mangan qua cột hấp phụ với cùng một thể tích với các lưu lượng chảy khác nhau thì dòng chảy qua cột với lưu lượng chảy thấp nhất (1ml/phút) cho hiệu quả xử lý mangan với nồng độ cao nhất là 0.987 mg/l và với hiệu suất cao nhất đạt tới hơn 95%.

Từ kết quả khảo sát trên, ta lựa chọn lưu lượng chảy qua cột hấp phụ là 1ml/phút là lưu lượng chảy tối ưu nhất và lần lượt tiến hành cho mẫu với các thể tích khác nhau 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500 ml lần lượt chảy qua cột hấp phụ với lưu lượng đã chọn. Sau đó với mỗi thể tích lần lượt được chảy qua ta đem đi xác định nồng độ Mangan còn lại.

Ta thu được kết quả như sau:

*Bảng 3.6: kết quả hấp phụ của vật liệu đối với mẫu nước ngầm ở Thủy Nguyên – Hải Phòng.*

<b>V (ml) chảy qua cột</b>	<b>[Mn]<sup>2+</sup> còn lại (mg/l)</b>	<b>[Mn]<sup>2+</sup> đã bị hấp phụ (mg/l)</b>
50	0.187	0.851
100	0.331	0.707
150	0.349	0.689
200	0.382	0.656
250	0.388	0.65
300	0.415	0.623
350	0.457	0.581
400	0.466	0.572
450	0.483	0.555
500	0.524	0.514



*Hình 3.5: Kết quả biểu thị khả năng hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động với mẫu nước ngầm thực tế.*

*Nhận xét:*

Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ cho thấy, 1g vật liệu có thể xử lí được 450ml nước với nồng độ Mangan ban đầu là 1.038mg/l và cho nồng độ Mangan sau xử lí thấp hơn Tiêu chuẩn Việt Nam về nước ngầm (0.5 mg/l). (TCVN 5944 – 1995).

### **3.5 Nghiên cứu khả năng giải hấp của vật liệu**

Vật liệu muốn ứng dụng được trong thực tế thì phải có khả năng tái sử dụng. Để nghiên cứu vấn đề này, thực hiện nghiên cứu quá trình giải hấp trên cột đã thực hiện quá trình hấp phụ động (khối lượng vật liệu hấp phụ trong cột là 1 gam, đã cho một thể tích là 500ml nước với nồng độ Mangan đầu vào là 1.038 mg/l chạy qua).

Tiến hành giải hấp vật liệu bằng cách cho dung dịch HCl 2M chạy qua cột này. Kết quả giải hấp vật liệu thu được như sau:

*Bảng 3.7: Khả năng giải hấp của vật liệu.*

<b>Thể tích HCl (ml)</b>	<b>Nồng độ Mangan đầu ra (mg/l)</b>	<b>Hiệu suất giải hấp (%)</b>
10	0.597	57.51
20	0.616	59.34
30	0.824	79.38
40	0.943	90.85

Nhận xét:

Qua quá trình thực nghiệm có thể nhận thấy quá trình giải hấp Mangan bằng dung dịch HCl 2M đạt kết quả tương đối tốt. Với 40ml dung dịch HCl 2M đã giải hấp được Mangan đạt hiệu suất hơn 90%.

## KẾT LUẬN

Với mong muốn đóng góp vào công nghệ xử lý Mangan trong môi trường nước ngầm nhằm đảm bảo sức khỏe cho con người, trong quá trình thực hiện đề tài, đã thu được một số kết quả như sau:

1. Nghiên cứu tổng hợp thành công Mangan dioxit kích cỡ nanomet phủ lên trên chất mang Laterit làm vật liệu xử lý Mangan trong môi trường nước ngầm.
2. Nghiên cứu quá trình hấp phụ tĩnh, đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Mangan của vật liệu và đã xác định được:
  - + Thời gian cân bằng hấp phụ là khoảng 6h.
  - + Khoảng pH hấp phụ tối ưu là 6-8.
  - + Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu là 28.57 mg/g.
3. Nghiên cứu sơ bộ khả năng xử lý Mangan thực tế của vật liệu khi thực hiện quá trình hấp phụ xử lý nước ngầm ô nhiễm Mangan có nồng độ Mangan đầu vào là 1.038 mg/l, nồng độ sắt là 4.208 mg/l . Kết quả thu được là 1g vật liệu có thể xử lý được khoảng 450ml nước ô nhiễm đạt tiêu chuẩn (TCVN – 5944 – 1995).
4. Vật liệu có khả năng tái sử dụng tốt, vật liệu sau khi hấp phụ có thể dễ dàng giải hấp bằng dung dịch HCl 2M đạt hơn 90%.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] PGS.TS. Trần Tử An, 2000, “*Môi trường và độc chất môi trường*”, Trường đại học Dược Hà Nội.
- [2] “*Bài báo về công nghệ và xử lý nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng*”, Báo sức khỏe và đời sống.
- [3] Tiến Sỹ Trịnh Xuân Mai, “*Cấp nước tập 2 Xử lý nước thiên nhiên cấp cho sinh hoạt và công nghiệp*”, NXB Khoa học và kỹ thuật 2002.
- [4] Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, 2002, “*Giáo trình xử lý nước thải*”, Nhà xuất bản KHKT.
- [5] Lê Hoàng Việt, 2011, “*Phương pháp kết tủa*”, Trung tâm kỹ thuật môi trường và năng lượng mới.
- [6] Tạp chí khoa học và công nghệ.
- [7] Quá trình hấp phụ - tailieu.vn.
- [8] <http://vea.gov.vn/vn/truyenthong/hoidapmt/Pages/N%C6%B0%E1%BB%9Bcng%E1%BA%A7m%C3%A0g%C3%AC.aspx>.
- [9] <http://toana.vn/new/vi/a216/cac-phuong-phap-xu-ly-nuoc-ngam.html>.
- [10] <http://www.bachkhoatrithuc.vn/encyclopedia/4346-02-633795311579218750/Ung-thu---Ghep-te-bao-goc-tao-mau-benh-do-dieu-kien-moi-truong/Nhiem-doc-kim-loai-nang.htm>
- [11] dl.vnu.edu.vn/bitstream/11126/.../01050000439.pdf.