

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

BÙI THỊ HIỀN

**TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP Fe_2O_3 - Mn_2O_3 KÍCH THƯỚC
NANOMET HẤP PHỤ AMONI, ASEN, SẮT VÀ MANGAN
TRONG NƯỚC**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC

Thái nguyên – Năm 2012

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới **PGS.TS.Luu Minh Đại** người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi giúp tôi hoàn thành luận văn.

Tôi xin chân thành cảm ơn ban lãnh đạo Viện Khoa Học Vật liệu, các anh chị , em trong phòng Vật liệu Vô cơ - Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, các thầy cô giáo trong trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên đã nhiệt tình giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập và thực hiện đề tài.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn các phòng có liên quan tại Viện Hoá học, Viện khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện đề tài.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn bạn bè, đồng nghiệp, người thân trong gia đình đã luôn luôn quan tâm, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Tác giả Luận văn

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan nội dung của luận văn là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của **PGS. TS. Lưu Minh Đại**. Các số liệu và kết quả nêu trong luận văn là hoàn toàn trung thực.

TÁC GIẢ LUẬN VĂN

Bùi Thị Hiền

MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	i
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	v
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT	vi
MỞ ĐẦU.....	1
Phần 1: TỔNG QUAN	2
1.1. Tài nguyên nước và sự ô nhiễm môi trường nước	2
1.1.1. Tài nguyên nước.....	2
1.1.2. Nguồn nước ngầm.....	2
1.1.3. Sự ô nhiễm môi trường nước	3
1.1.4. Tác hại của amoni, asen, mangan, sắt đối với con người.	6
1.1.4.1. Amoni.....	6
1.1.4.2. Asen.....	6
1.1.4.3. Sắt.....	8
1.1.4.4. Mangan.....	8
1.2. Các giải pháp xử lí asen, sắt, mangan và amoni.	9
1.2.1. Phương pháp trao đổi ion	9
1.2.2. Phương pháp đồng kết tủa	10
1.2.3. Phương pháp oxi hóa	11
1.2.4. Phương pháp hấp phụ.....	12
1.2.4.1. Khái niệm chung	12
1.2.4.2. Hấp phụ vật lí và hấp phụ hóa học	12
1.2.4.3. Cân bằng hấp phụ và tải trọng hấp phụ.....	13
1.2.4.4. Phương trình động học hấp phụ	14
1.2.5. Một số công nghệ xử lí nước nhiễm asen, amoni, sắt, mangan.	15
1.3. Lựa chọn phương pháp loại bỏ Asen, sắt, mangan và amoni	18
1.4. Công nghệ nano.....	20
1.4.1. Vật liệu nano	20

1.4.1.1 Giới thiệu về vật liệu nano	20
1.4.1.2. Một số ứng dụng của vật liệu nano	20
1.4.2. Một số phương pháp tổng hợp oxit nano.	21
1.4.2.1. Phương pháp đồng kết tủa.....	21
1.4.2.2. Phương pháp gồm truyền thống	22
1.4.2.3. Phương pháp đồng tạo phức	22
1.4.2.4. Phương pháp sol – gel	23
1.4.2.5. Phương pháp đốt cháy gel polime	24
Phần 2: KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	26
2.1. Hóa chất và thiết bị	26
2.1.1. Thiết bị	26
2.1.2. Hóa chất	26
2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu	26
2.2.1. Tổng hợp oxit hệ mangan - sắt kích thước nanomet.....	26
2.2.2. Tổng hợp vật liệu chứa oxit nano hệ Fe – Mn trên cát thạch anh.....	27
2.3 Nghiên cứu hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.....	27
2.4. Phương pháp nghiên cứu vật liệu	29
2.4.1. Các phương pháp phân tích.....	29
2.4.1.1. Phương pháp phân tích nhiệt.....	29
2.4.1.2. Phương pháp nhiễu xạ rơnghen.....	30
2.4.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	30
2.4.1.4. Phương pháp đo diện tích bề mặt (BET)	31
2.3.1.5. phương pháp xác định điểm điện tích không của vật liệu.....	31
2.4.2. Các phương pháp xác định hàm lượng kim loại trong nước.....	32
2.4.2.1. Phương pháp xác định Asen.....	32
2.4.2.2. Phương pháp xác định sắt	32
2.4.2.3. Phương pháp xác định Mangan	32
2.4.2.4. Phương pháp xác định amoni.....	33

Phần 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	34
Chương 1: VẬT LIỆU OXIT HỖN HỢP HỆ Fe - Mn.....	34
1.1. Tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp hệ Mn –Fe kích thước nanomet.....	34
1.1.1 kết quả phân tích nhiệt	34
1.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung	35
1.1.3.Lựa chọn tỉ lệ mol kim loại	36
1.1.4.Khảo sát ảnh hưởng của pH tạo gel	37
1.1.5.Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tạo gel	38
1.1.6. Điện tích điểm không của vật liệu	39
1.2. Đánh giá khả năng hấp phụ arsen trên oxit hệ Fe – Mn.....	40
1.2.1. Khảo sát sự hấp phụ của As trên vật liệu oxit hỗn hợp Fe – Mn.....	41
1.2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ Amoni trên vật liệu hệ Fe – Mn.....	45
1.2.3. Đánh giá khả năng hấp phụ sắt trên oxit hệ Mn – Fe	47
1.2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ mangan trên oxit hệ Mn – Fe.	49
1.3. Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu.	51
1.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH	51
1.3.2.Khảo sát ảnh hưởng của sự có mặt cation NH_4^+ , Mn^{2+} và Fe^{3+}	52
1.3.3.Khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ	52
Chương 2: VẬT LIỆU OXIT HỖN HỢP HỆ Fe – Mn TRÊN CÁT THẠCH ANH	54
2.1. Phương pháp tổng hợp vật liệu	54
2.2.Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu oxit hệ Fe - Mn /CTA.	55
2.2.1.Khảo sát sự hấp phụ As theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir	55
2.2.2.khả năng hấp phụ amoni trên oxit hệ Fe – Mn / CTA	57
2.2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ sắt trên oxit hệ Fe – Mn/CTA.....	58
2.2.4.Khảo sát khả năng hấp phụ mangan trên oxit hệ Fe – Mn /CTA.....	59
KẾT LUẬN	61
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	62

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Đường cong động học biểu thị sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào thời gian và nồng độ chất bị hấp phụ ($C_1 > C_2$)	14
Hình 2.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt langmuir và Sự phụ thuộc $C_{f/q}$ vào C_f	29
Hình 3.1. Giảm đồ phân tích nhiệt DTA và DGA của mẫu gel Fe – Mn	35
Hình 3.2. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen được nung ở các nhiệt độ khác nhau.....	36
Hình 3.3. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu chế tạo ở tỉ lệ Fe/ Mn khác nhau. ...	37
Hình 3.4. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu được tổng hợp ở pH khác nhau	38
Hình 3.5. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu ở các nhiệt độ tạo gel khác nhau.....	38
Hình 3.6. Ảnh SEM của mẫu nung ở 450°C	39
Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i	40
Hình 3.8. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ Asen.....	42
Hình 3.9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên vật liệu oxit hệ Mn – Fe.	43
Hình 3.10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên vật liệu oxit hệ Mn - Fe.....	44
Hình 3.11. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ amoni.....	46
Hình 3.12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ amoni trên oxit hỗn hợp hệ Fe – Mn.....	47
Hình 3.13. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ đối với sắt	48
Hình 3.14. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Fe(III) trên vật liệu oxit hệ Mn – Fe	49
Hình 3.15. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ mangan	50
Hình 3.16. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Mn(II) trên oxit hệ Fe - Mn.....	51
Hình 3.17. Biểu đồ sự phụ thuộc của $\ln kd$ vào $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	53
Hình 3.18. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của vật liệu oxit hỗn hợp	55
Hình 3.19. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên oxit hệ Fe - Mn /CTA.	56
Hình 3.20. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên oxit hệ Fe - Mn /C TA.....	57
Hình 3.21. Đường đẳng nhiệt hấp phụ amoni trên oxit hệ Fe – Mn/CTA.....	58
Hình 3.22. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Fe(III) trên hệ Fe -Mn /C T.A.	59
Hình 3.23. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Mn(II) trên oxit hệ Fe – Mn /CTA	60

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số công nghệ xử lý nước nhiễm asen, sắt, mangan, amoni [20,21] ...	15
Bảng 3.1. Bảng kết quả xác định các giá trị pH.....	40
Bảng 3.2. Dung lượng hấp phụ As của các mẫu với tỉ lệ Fe/Mn khác nhau	41
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ As(III) trên oxit hệ Mn – Fe.....	41
Bảng 3.4. Dung lượng hấp phụ As(III) trên oxit hỗn hợp hệ Fe - Mn.....	42
Bảng 3.5: Dung lượng hấp phụ As(V) trên oxit hệ Mn - Fe.....	43
Bảng 3.6. Dung lượng hấp phụ của một số oxit nano.....	45
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ amoni	45
Bảng 3.8. Dung lượng hấp phụ amoni trên oxit hỗn hợp hệ Fe – Miền Nam	46
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ sắt.....	47
Bảng 3.10. Dung lượng hấp phụ Fe(III) trên vật liệu oxit hệ Mn - Fe.	48
Bảng 3.11. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ Mn(II) trên oxit.....	49
hệ Fe - Mn	49
Bảng 3.12: Dung lượng hấp phụ Mn(II) trên vật liệu oxit hệ Mn - Fe	50
Bảng 3.13: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ asen tr ên oxit hệ Fe- Mn	51
Bảng 3.14: Ảnh hưởng của cation đến hiệu suất hấp phụ (H%) đối với As (V).	52
Bảng 3.15. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của oxit hệ Fe- Mn.....	52
Bảng 3.16: Kết quả xác định hàm lượng sắt, mangan trên cát thạch anh.	54
Bảng 3.17: Dung lượng hấp phụ As(III) trên vật liệu oxit hệ Mn - Fe/ CTA.....	55
Bảng 3.18: Dung lượng hấp phụ As(V) trên oxit hệ Fe - Mn / T.A.	56
Bảng 3.19. Dung lượng hấp phụ amoni trên oxit hệ Fe – Mn /TA	57
Bảng 3.20. Dung lượng hấp phụ Fe(III) trên hệ Fe - Mn / CT.A.	58
Bảng 3.21 . Dung lượng hấp phụ Mn(II) trên oxit hệ Fe – Mn/CTA	59

CÁC CHỮ VÀ KÍ HIỆU VIẾT TẮT

XRD	Phương pháp nhiễu xạ tia X
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
CS	Tổng hợp đốt cháy
SHS	Quá trình lan truyền nhiệt độ cao phát sinh trong phản ứng
PVA	poly vinyl alcohol
BET	Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
KL/PVA	Tỉ lệ kim loại lấy theo tỉ lượng trên poly vinyl alcohol theo mol
CTA	Cát thạch anh

MỞ ĐẦU

Nước là một tài nguyên đóng vai trò quan trọng trong sinh hoạt và sản xuất, nó tồn tại song song với sự phát triển của con người, ở đâu có nước thì ở đó có sự sống. Ngày nay, với tốc độ Công nghiệp hoá, Đô thị hoá khá nhanh và sự gia tăng dân số đã gây áp lực nặng nề đối với môi trường nước, theo thông báo của Bộ tài nguyên môi trường nước đang bị ô nhiễm nặng nề bởi các chất vô cơ và hữu cơ, trong đó thì amoni và một số kim loại nặng gây ra nhiều tác hại nguy hiểm đối với con người và môi trường sống, nó tiềm ẩn nguy cơ gây bệnh như ung thư, mãn ngứa, biến đổi gel... Vì vậy, để đáp ứng nhu cầu nước cho người dân cùng với việc tìm ra những nguồn nước sạch thì vấn đề xử lý loại bỏ amoni, và một số kim loại như asen, sắt, mangan trong nước là cần thiết. Có rất nhiều phương pháp để loại bỏ amoni, sắt, asen và mangan ra khỏi nước như: Phương pháp oxi hoá, phương pháp trao đổi ion phương pháp vi sinh, phương pháp hấp phụ... và đã có nhiều loại vật liệu để xử lý asen, amoni, sắt và mangan như đá ong, bentonit, diatonit ...

Hiện nay, vật liệu hấp phụ chứa oxit kim loại có kích thước nanomet đã và đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học vì khả năng vượt trội của nó so với các vật liệu thông thường.

Việt Nam là một quốc gia giàu tài nguyên sắt và mangan, đây là nguồn nguyên liệu đầu vào ổn định, giá thành hợp lý để chế tạo vật liệu hấp phụ hệ Fe – Mn kích thước nanomet để xử lý sắt, mangan, asen và amoni. Dựa trên cơ sở đó, nhằm đẩy mạnh hướng công nghệ chế tạo vật liệu kích thước nanomet và ứng dụng loại sản phẩm này vào cuộc sống và sản xuất cũng như sử dụng tài nguyên có sẵn ở trong nước. Vì vậy, chúng tôi đã lựa chọn nghiên cứu đề tài “ ***Nghiên cứu chế tạo vật liệu kích thước nanomet hệ Fe – Mn để hấp phụ sắt, mangan, asen và amoni trong nước***”.