

**BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION FLO (F<sup>-</sup>)  
TRONG NƯỚC THẢI BẰNG VẬT LIỆU BIẾN TÍNH TỪ QUẶNG PYROLUSIT  
TỰ NHIÊN CỦA VIỆT NAM**

*Đến toà soạn 25 - 5 - 2015*

**Nguyễn Thị Huệ , Phạm Hải Long, Nguyễn Hoàng Tùng**

*Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

**Chu Việt Hải**

*Khoa Nước - Môi trường - Hải dương học, Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội  
(USTH) Tòa nhà Đào tạo, Số 18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy. Hà Nội*

**SUMMARY**

**PRELIMINARY STUDY ON ADSORBING FLUORIDE ION (F<sup>-</sup>) IN WASTE WATER  
BY DENATURED PYROLUXITE ORE FROM VIETNAM**

*Pyrolusite ore from Cao Bang province was denatured to adsorb fluoride in waste water. There were 3 methods studied for denaturing Pyrolusite in this paper to be: temperature, HNO<sub>3</sub> acid and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. The method using HNO<sub>3</sub> acid (0,5 M, shaking time for 4 hours) was the best for denaturing Pyrolusite (adsorbing efficiency: 44 %; adsorbing capacity: 0.15 mg/kg). The best conditions for adsorbing fluoride of denatured Pyrolusite were pH to be 2 and shaking time to be 4 hours.*

*Two waste water samples were applied to investigate fluoride adsorbed ability of denatured Pyrolusite. The efficiency for adsorbing fluoride ranged from 16.9 to 19.6 % and adsorbing capacity was 0.12 mg/kg.*

**Keywords:** *Denatured Pyroluxite ore, adsorb, fluoride, waste water*

**1. MỞ ĐẦU**

Những nghiên cứu sâu rộng trên thế giới đã được thực hiện để loại bỏ ion flo (F<sup>-</sup>) trong nước do tác động bất lợi mà nó gây ra đối với cơ thể con người. Các kỹ thuật như hấp phụ [1-6], kết tủa [7,8], trao đổi ion [9,10], thẩm thấu ngược [11], lọc kích thước nano [12], lọc thẩm tách điện [13,14] và lọc thẩm

tách Donnan [15,16 ] đã được sử dụng cho loại bỏ F<sup>-</sup>. Năm 1979, Bulusu và cộng sự [17] đã phát triển các kỹ thuật Nalgonda, trong đó muối nhôm được bổ sung cùng với vôi vào nước bị ô nhiễm F<sup>-</sup> để tạo flocs (nhôm hydroxit). Các flocs lần lượt loại bỏ F<sup>-</sup> bằng hấp phụ hoặc đồng kết tủa. Ngoài ra, sử dụng khoáng có chứa canxi để loại bỏ

F<sup>-</sup> từ dung dịch nước bằng phương pháp kết tủa đã được nghiên cứu bởi nhiều tác giả [7,8,18]. Reardon và Wang [7] đã nghiên cứu loại bỏ F<sup>-</sup> bằng cách sử dụng một hệ phản ứng chứa đá vôi tạo thành kết tủa CaF<sub>2</sub>. Loại bỏ F<sup>-</sup> bằng khoáng canxi cũng được nghiên cứu bởi Turner và cộng sự [8], họ thấy rằng cùng với các phản ứng kết tủa, sự hấp phụ F<sup>-</sup> cũng đã xảy ra và kết luận này đã được chứng minh bởi các nghiên cứu bằng kính hiển vi lực nguyên tử, hiển vi quang điện tử tia X và điện thế zeta.

Quá trình hấp phụ F<sup>-</sup> đã được sử dụng rộng rãi, trong đó các chất hấp phụ khác nhau, như: alumina được hoạt hóa [19,20], than hoạt tính [21], oxit đất hiếm [1], các sản phẩm tự nhiên [22,23] như vỏ lạc, vỏ trấu, mùn cưa, gạo ... đã được sử dụng. Bên cạnh đó, các chất hấp phụ chi phí thấp [5,22-24] và các loại quặng tự nhiên (bentonit, zeolit, pyrolusit, ...) với giá thành thấp và hiệu quả xử lý F<sup>-</sup> cao cũng đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học. Ở phía Bắc Việt Nam, đặc biệt khu vực thuộc tỉnh Cao Bằng, quặng pyrolusit có trữ lượng lớn với hàm lượng MnO<sub>2</sub> khá cao. Do đó, trong bài báo này sẽ bước đầu nghiên cứu ứng dụng quặng Pyrolusit được biến tính để hấp phụ F<sup>-</sup> nhằm xử lý ô nhiễm ion này trong nước thải của một số nhà máy công nghiệp.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

Quặng Pyrolusit được sử dụng trong bài báo này có nguồn gốc từ tỉnh Cao Bằng, miền Bắc Việt Nam, thành phần chính của quặng là MnO<sub>2</sub> với hàm lượng 60 % và sắt là 4,7 % (tính theo hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pyrolusit trước khi nghiên cứu biến tính cho hấp phụ F<sup>-</sup> được xử lý sơ bộ bằng phương pháp lọc kích thước, rửa và sấy ở

150 °C trong 12 giờ để thu được Pyrolusit có kích thước ổn định trong khoảng 0,2 - 0,5 mm.

### 2.2. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu của bài báo này bao gồm: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O, NaOH, acid HNO<sub>3</sub>, HCl (Merck, Đức).

Các thiết bị sử dụng cho nghiên cứu: cân phân tích AFA-210LC (ADAM, Anh), tủ sấy (Shelab, Đức), lò nung (Carbolite, Anh), máy lắc KS 501D (Werke, Đức) và thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis 2450 (Shimadzu, Nhật Bản).

### 2.3. Chuẩn bị thí nghiệm

#### 2.3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ F<sup>-</sup> trong nước của Pyrolusit chưa biến tính

0,25 g Pyrolusit chưa biến tính được cho vào 50 mL dung dịch chứa ion F<sup>-</sup> (NaF) nồng độ 4 mg/L, chỉnh pH dung dịch về 2 bằng dung dịch acid HCl 1 M và lắc hỗn hợp trên trong 1 giờ. Hàm lượng F<sup>-</sup> dư trong dung dịch sau quá trình hấp phụ được xác định theo phương pháp SMEW- 4500 F<sup>-</sup> Method D:2012 để đánh giá hiệu suất của quá trình hấp phụ F<sup>-</sup> bằng Pyrolusit.

#### 2.3.2. Các phương pháp biến tính Pyrolusit

- Biến tính bằng gia nhiệt: Pyrolusit được nung tại các nhiệt độ: 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, trong các thời gian 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 giờ. Để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng.

- Biến tính bằng HNO<sub>3</sub>: cân 12,5 g Pyrolusit được cho vào lần lượt 300 mL dung dịch acid HNO<sub>3</sub> với các nồng độ khác nhau 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 M và lắc trong 1 giờ. Lọc, rửa và sấy Pyrolusit thu được sau khi biến tính ở 150 °C trong 2 giờ. Thời gian ngâm lắc để biến tính trong các khoảng thời gian 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 giờ. Lọc,

rửa và sấy Pyrolusit thu được sau khi biến tính ở 150°C trong 2 giờ.

- Biến tính bằng  $Al_2(SO_4)_3$ : cân 10 g Pyrolusit được cho vào lần lượt 100 mL dung dịch  $Al_2(SO_4)_3$  với các nồng độ 0,2; 0,5; 1; 2 mg  $Al^{3+}/L$  và lắc trong 1 giờ. Lọc, rửa và sấy Pyrolusit thu được sau khi biến tính ở 150 °C trong 2 giờ. Thời gian ngâm lắc để biến tính trong khoảng thời gian 0,5; 1, 2, 3, 4 giờ. Lọc, rửa và sấy Pyrolusit thu được sau khi biến tính ở 150 °C trong 2 giờ.

Pyrolusit sau khi được biến tính theo các quá trình trên được chuyển vào trong dung dịch  $F^-$  có nồng độ 4 mg/L và lắc trong 1 giờ để nghiên cứu khả năng hấp phụ  $F^-$ .

### 2.3.3. Ứng dụng quặng Pyrolusit đã biến tính để xử lý mẫu nước thải

Quặng Pyrolusit sau khi tìm được các điều kiện biến tính và hấp phụ tối ưu sẽ được áp dụng để xử lý mẫu nước thải của công ty sản xuất nền đĩa thủy tinh cho đĩa từ ổ cứng máy tính tại khu công nghiệp Thăng Long, Đông Anh, Hà Nội.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả hấp phụ florua của quặng Pyrolusit thô

Pyrolusit thô được hấp phụ  $F^-$  trong dung dịch với quy trình được mô tả trong phần chuẩn bị mẫu, kết quả cho thấy tải trọng hấp phụ của vật liệu này là 0,07 mg/kg và hiệu suất hấp phụ đạt được là 4,9 %. Như vậy, hiệu quả xử lý Flo của Pyrolusit thô rất thấp, khó có khả năng ứng dụng trong thực tế, vì vậy cần nghiên cứu biến tính vật liệu này để tăng hiệu suất và tải trọng hấp phụ.

### 3.2. Khảo sát các phương pháp biến tính quặng Pyrolusit

#### 3.2.1. Biến tính bằng phương pháp gia nhiệt

Pyrolusit sau khi biến tính bằng phương pháp nhiệt độ cho thấy có khả năng hấp phụ

$F^-$  phụ thuộc vào nhiệt độ (bảng 1). Khả năng hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit tăng khi nhiệt độ cho biến tính Pyrolusit tăng từ 200°C đến 400°C, tuy nhiên khi tiếp tục tăng nhiệt độ biến tính đến 800°C thì khả năng hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit sau khi biến tính giảm. Kết quả từ bảng 1 cho thấy, hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit biến tính bằng phương pháp nhiệt đạt giá trị cực đại (29,5 %) tại 400°C và có tải trọng hấp phụ là 0,34 mg/g.

#### 3.2.2. Biến tính bằng acid $HNO_3$

##### Khảo sát nồng độ acid để biến tính

##### Pyrolusit

Khả năng hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit thay đổi không nhiều sau khi biến tính với các nồng độ acid  $HNO_3$  khác nhau (bảng 1). Hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit cao trong khoảng 24,4 % - 39,6 %, tuy nhiên khi biến tính tại nồng độ  $HNO_3$  0,25 M Pyrolusit cho hiệu suất hấp phụ  $F^-$  rất thấp (12,1 %). Kết quả bảng 1 và hình 1a cho thấy Pyrolusit được biến tính tại nồng độ  $HNO_3$  0,5 M cho hiệu suất hấp phụ  $F^-$  cao nhất (39,6%) và có tải trọng hấp phụ là 0,46 mg/kg

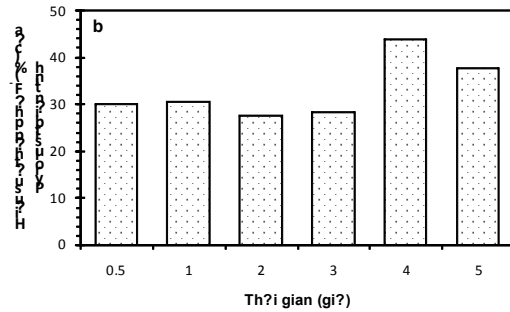
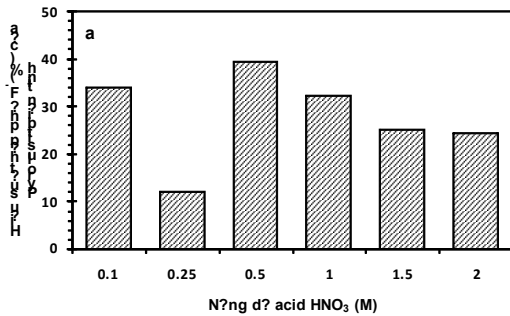
##### Khảo sát thời gian ngâm lắc acid trong quá trình biến tính

Dựa vào kết quả khảo sát nồng độ acid  $HNO_3$  ở trên, nồng độ  $HNO_3$  (0,5 M) tối ưu cho hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được sử dụng cho phần khảo sát thời gian ngâm lắc acid. Thời gian ngâm lắc acid để biến tính Pyrolusit có thể ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit, thời gian ngâm lắc để biến tính càng tăng thì hiệu suất hấp phụ  $F^-$  được dự đoán sẽ tăng. Kết quả thực nghiệm đã chứng minh tính chính xác của dự đoán trên (bảng 1 và hình 1b), hiệu suất hấp phụ  $F^-$  có xu hướng tăng khi thời gian ngâm lắc Pyrolusit trong  $HNO_3$  tăng từ 0,5

giờ đến 5 giờ. Hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit trong khoảng 27% - 44 %, hiệu suất hấp phụ đạt cực tại thời gian 4 giờ (44%) và có tải trọng hấp phụ là 0,51 mg/kg. Khi so sánh hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit trong khảo sát ở phần nghiên cứu nồng độ acid với phần nghiên cứu này, kết quả cho thấy khi thời gian ngâm lắ Pyrolusit trong acid tăng thêm 3 giờ hiệu

suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit đã tăng thêm khoảng 5%.

Kết quả nghiên cứu biến tính Pyrolusit bằng acid  $HNO_3$  cho thấy, hiệu suất hấp phụ  $F^-$  tốt nhất của Pyrolusit khi được biến tính với acid  $HNO_3$  có nồng độ 0,5 M và thời gian ngâm lắ là 4 giờ.



Hình 1: Hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit biến tính bằng acid  $HNO_3$ . (a) hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được biến tính bằng acid  $HNO_3$  ở các nồng độ 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5 và 2 M.

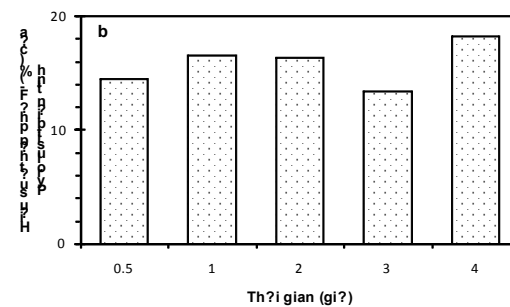
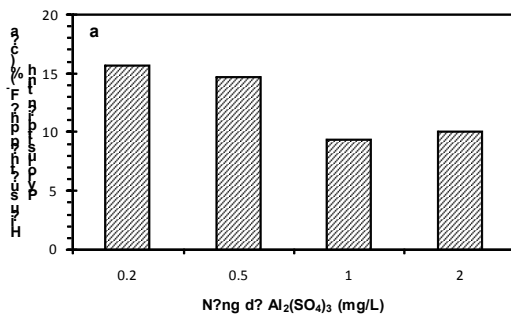
(b) hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được ngâm trong acid  $HNO_3$  0,5 M trong các thời gian 0,5; 1; 2; 3; 4 và 5 giờ.

### 3.2.3. Biến tính bằng $Al_2(SO_4)_3$

#### Khảo sát nồng độ $Al_2(SO_4)_3$ để biến tính Pyrolusit

Khả năng hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit khá thấp khi được biến tính bằng  $Al_2(SO_4)_3$ , hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được biến bằng phương pháp này trong khoảng 9,4 % - 15,7% (bảng 1). Kết quả bảng 1 và hình 2a

cho thấy, hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit đạt cao nhất (15,7 %) và tải trọng hấp phụ là 0,13 mg/kg khi được biến tính với dung dịch  $Al_2(SO_4)_3$  có nồng độ 0,2 mg/L và hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit thấp nhất (9,4%) khi Pyrolusit được biến tính trong dung dịch  $Al_2(SO_4)_3$  có nồng độ 1 mg/L.



Hình 2: Hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit biến tính bằng  $Al_2(SO_4)_3$ . (a) hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được biến tính bằng  $Al_2(SO_4)_3$  với các nồng độ 0,2; 0,5; 1 và 2 mg/L. (b) hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được ngâm trong  $Al_2(SO_4)_3$  nồng độ 0,2 M trong các thời gian 0,5; 1; 2; 3 và 4 giờ

Khảo sát thời gian ngâm lắ  $Al_2(SO_4)_3$  trong quá trình biến tính

Tương tự như quy trình phương pháp khảo sát biến tính Pyrolusit bằng acid  $HNO_3$ , thời gian ngâm lắ Pyrolusit trong dung dịch  $Al_2(SO_4)_3$  cũng được khảo sát nhằm đánh giá hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit khi thời gian ngâm lắ thay đổi. Dựa vào kết quả khảo sát nồng độ  $Al_2(SO_4)_3$  ở trên, nồng độ  $Al_2(SO_4)_3$  (0,2 mg/L) tối ưu cho hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit được sử dụng cho phần khảo sát thời gian ngâm lắ. Kết quả khảo sát được trình bày trong bảng 1 và hình 2b, hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit thay đổi theo xu hướng tăng khi thời gian ngâm lắ tăng, hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của

Pyrolusit trong khoảng 13,4 % đến 18,3 %. Xu hướng thay đổi hiệu suất hấp phụ  $F^-$  trong khảo sát này khá tương đồng với khảo sát thời gian ngâm lắ Pyrolusit với acid  $HNO_3$ , điều này cho thấy thời gian ngâm lắ càng tăng thì hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit càng tăng. Hiệu suất hấp phụ  $F^-$  của Pyrolusit đạt cực đại (18,3 %) tại thời gian 4 giờ và có tải trọng hấp phụ là 0,15 mg/kg.

Từ kết quả khảo sát các phương pháp biến tính trên cho thấy. Pyrolusit biến tính bằng phương pháp acid  $HNO_3$  với nồng độ 0,5 M và thời gian ngâm lắ 4 giờ cho hiệu suất hấp phụ  $F^-$  lớn nhất (44%) và có tải trọng hấp phụ là 0,51 mg/kg.

*Bảng 1. Hiệu suất (%) hấp phụ  $F^-$  và tải trọng của Pyrolusit được thực hiện biến tính bằng nhiệt độ, acid  $HNO_3$  và  $Al_2(SO_4)_3$*

Biến tính bằng nhiệt độ			Biến tính bằng acid $HNO_3$			Biến tính bằng $Al_2(SO_4)_3$		
Nhiệt độ (°C)	Tải trọng (mg/kg)	Hiệu suất (%)	Nồng độ (M)	Tải trọng (mg/kg)	Hiệu suất (%)	Nồng độ (mg/L)	Tải trọng (mg/kg)	Hiệu suất (%)
200	0,24	22,5	0,1	0,40	34,1	0,2	0,13	15,7
400	0,34	29,5	0,25	0,10	12,1	0,5	0,12	14,7
600	0,09	11,0	0,5	0,46	39,6	1	0,07	9,4
800	0,06	4,4	1	0,37	32,4	2	0,08	10,1
			1,5	0,29	25,3			
			2	0,28	24,4			
			Thời gian (giờ)			Thời gian (giờ)		
			0,5	0,35	30,1	0,5	0,12	14,5
			1	0,36	30,6	1	0,14	16,6
			2	0,32	27,7	2	0,13	16,4
			3	0,33	28,3	3	0,11	13,4
			4	0,51	44,0	4	0,15	18,3
			5	0,44	37,8			

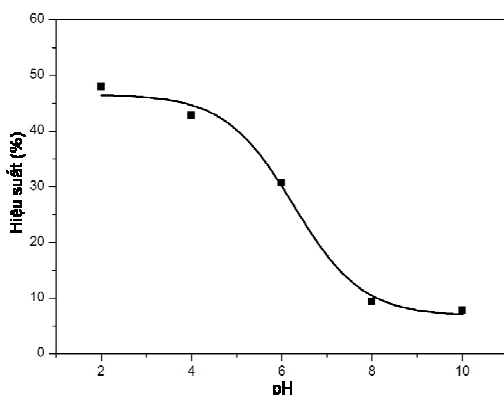
### 3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của quặng Pyrolusit biến tính

Pyrolusit sau khi được biến tính với acid  $\text{HNO}_3$  có nồng độ 0,5 M và thời gian ngâm lắ 4 giờ trong acid đã được sử dụng để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ  $\text{F}^-$  của vật liệu này.

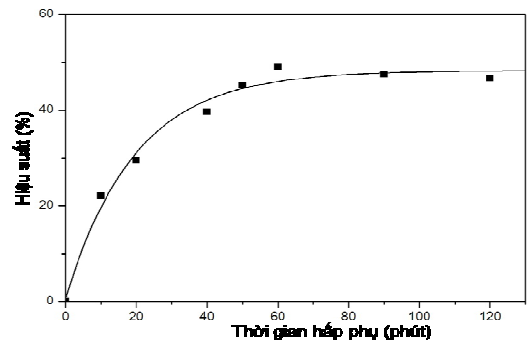
#### 3.3.1. Ảnh hưởng của pH tới quá trình hấp phụ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Tiến hành cân 1 g Pyrolusit biến tính cho vào 50 mL dung dịch chứa ion  $\text{F}^-$  nồng độ 4 mg/L. Điều chỉnh pH trong hỗn hợp trên đến các giá trị 2, 4, 6, 8 bằng dung dịch acid HCl 1 M và NaOH 1 M.

Chiều hướng ảnh hưởng của pH đối với khả năng hấp  $\text{F}^-$  của Pyrolusit đã biến tính được đưa ra trong hình 3. Khi pH tăng hiệu suất hấp phụ  $\text{F}^-$  giảm, kết quả ở hình 3 cho thấy hiệu suất hấp phụ  $\text{F}^-$  thấp (7,8 %) tại pH 10 và hiệu suất hấp phụ lớn nhất (47,9 %) tại pH 2.



Hình 3. Ảnh hưởng pH đến quá trình hấp phụ của Pyrolusit biến tính.



Hình 4. Ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ của Pyrolusit biến tính

#### 3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Tiến hành cân 1 g Pyrolusit biến tính được cho vào 50 mL dung dịch chứa ion  $\text{F}^-$  nồng độ 4 mg/L và điều chỉnh pH về 2 bằng dung dịch acid HCl 1 M. Lắ hỗn trên bằng máy lắ với các khoảng thời gian 10, 20, 40, 50, 60, 90, 120, 150 phút. Đối với mọi vật liệu hấp phụ, hiệu suất hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào thời gian vật liệu liên kết với chất hấp phụ, thông thường, hiệu suất thường tăng khi thời gian hấp phụ tăng.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đối với hiệu suất hấp phụ  $\text{F}^-$  của Pyrolusit được chỉ ra trong hình 4. Khi thời gian hấp phụ tăng từ 10 phút đến 60 phút thì hiệu suất hấp phụ tăng từ 22,1 % - 49 %. Nếu tiếp tục kéo dài thời gian hấp phụ đến 150 phút thì hiệu suất hấp phụ hầu như không thay đổi, chỉ dao động trong khoảng 46,7 % - 48,7 %. Kết quả này cho thấy, trong khoảng thời gian từ 60 phút đến 150 phút, tải trọng hấp phụ  $\text{F}^-$  của Pyrolusit đã đạt tối đa.

Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ  $\text{F}^-$  của Pyrolusit biến tính bằng acid  $\text{HNO}_3$  cho thấy, vật liệu này có hiệu suất hấp phụ tốt nhất tại pH 2 và thời gian cho hấp phụ là 1 giờ.

### 3.4. Ứng dụng Pyrolusit đã biến tính để xử lý nước thải có ô nhiễm F<sup>-</sup>

Từ các kết quả nghiên cứu trên, vật liệu Pyrolusit kích thước < 0,5mm được biến tính bằng acid HNO<sub>3</sub> nồng độ 0,5 M, thời gian ngâm lắ 4 giờ. Sau khi lọc, sấy ở nhiệt độ 150°C có khả năng hấp phụ F<sup>-</sup> với hiệu suất tốt nhất.

Áp dụng để xử lý 2 mẫu nước thải của công ty sản xuất nền đĩa thủy tinh cho đĩa từ ổ cứng máy tính tại khu công nghiệp Thăng Long, Đông Anh, Hà Nội. Kết quả bảng 2 cho thấy, hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> của vật liệu

trong khoảng 16,9 % - 19,6% và tải trọng hấp phụ là 0,12 mg/kg. Như vậy, kết quả cho thấy, Pyrolusit được biến tính đã có khả năng hấp phụ F<sup>-</sup> đối với nền mẫu thật. Tuy nhiên, nếu so sánh với kết quả nghiên cứu đối với nền mẫu của phòng thí nghiệm (dung dịch chứa F<sup>-</sup> nồng độ 4 mg/L) thì có một xu hướng giảm về hiệu suất hấp phụ (giảm 24 %) cũng như tải trọng hấp phụ (giảm 0,4 mg/kg). Kết quả này có thể giải thích do sự phức tạp của nền mẫu thật đã ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ F<sup>-</sup> của Pyrolusit.

Bảng 2. Hiệu suất (%) và tải trọng hấp phụ (mg/kg) của Pyrolusit đối với mẫu nước thải của công ty sản xuất nền đĩa thủy tinh cho đĩa từ ổ đĩa cứng máy tính

Mẫu	Nồng độ F <sup>-</sup> trước hấp phụ (mg/L)	Nồng độ F <sup>-</sup> sau hấp phụ (mg/L)	Tải trọng hấp phụ (mg/kg)	Hiệu suất hấp phụ %
1	60,7	48,8	0,12	19,6
2	72,1	59,9	0,12	16,9

#### 4. KẾT LUẬN

Các phương pháp biến tính quặng Pyrolusit đã tăng hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> đối với Pyrolusit khi chưa được biến tính. Các phương pháp biến tính khác nhau cho các giá trị hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> khác nhau. Phương pháp biến tính bằng Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cho hiệu suất 18,3 %, phương pháp nhiệt 29,5 % và hiệu suất hấp phụ lớn nhất cho biến tính bằng HNO<sub>3</sub> 44%. Điều kiện để Pyrolusit đã biến tính hấp phụ F<sup>-</sup> đạt hiệu suất cao nhất là pH dung dịch đạt 2 với thời gian hấp phụ 1 giờ. Khi áp dụng đối với nền mẫu thật, do sự phức tạp của nền mẫu nên hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> của Pyrolusit đã biến tính giảm so với nghiên cứu đối với nền mẫu sạch của phòng thí nghiệm. Do vậy, cần có những nghiên cứu sâu hơn nữa

về cơ chế ảnh hưởng của nền mẫu đến khả năng hấp phụ F<sup>-</sup> của Pyrolusit nhằm nâng cao hiệu suất hấp phụ F<sup>-</sup> của vật liệu này.

#### 5. LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài khoa học công nghệ thuộc “Chương trình nghiên cứu khoa học, ứng dụng và chuyển giao công nghệ phát triển ngành công nghiệp môi trường” thực hiện “Đề án Phát triển ngành công nghiệp môi trường đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025”, Bộ Công thương để hoàn thành bài báo này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.M. Raichur, M.J. Basu. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. (2001). *Separation and Purification Technology* 24, 121-127

2. X. Fan, D.J. Parker, M.D. Smith. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research* 37, 4929–4937.
3. Y. Cengeloglu, E. Gar, M. Ersoz. (2003). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology* 28 (1), 81–86.
4. K.R. Bulusu, W.G. Nawlakhe. (1990) Defluoridation of water with activated alumina continuous contacting system. *Indian Journal of Environmental Health* 32 (3), 197–218.
5. M. Srimurali, A. Pragathi, J. Karthikeyan. (1998) A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption on to low-cost materials. *Environmental Pollution* 99, 285–289.
6. Y. Wang, E.J. Reardon. (2001) Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Applied Geochemistry* 16, 531–539.
7. E.J. Reardon, Y. Wang. (2000) A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environmental Science & Technology* 24, 3247–3253.
8. B.D. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp. (2005) Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. *Environmental Science & Technology* 39, 9561–9568.
9. K. Vaaramaa, J. Lehto. (2003) Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. *Desalination* 155, 157–170.
10. M.J. Haron, W.M.Z. Wan Yunus, S.A. Wasay. (1995) Sorption of fluoride ions from aqueous solutions by a yttrium loaded poly (hydroxamic acid) resin. *International Journal of Environmental Studies* 48, 245–255.
11. S.V. Joshi, S.H. Mehta, A.P. Rao, A.V. Rao. (1992) Estimation of sodium fluoride using HPLC in reverse osmosis experiments. *Water Treatment* 7 (19), 207–211.
12. R. Simons. (1993) Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination* 89, 325–341.
13. Z. Amor, S. Malki, M. Taky, B. Bariou, N. Mameri, A. Elmidaoui. (1998) Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination* 120, 263–271.
14. Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Toky, S. Nicolas, S. Elmidaoui. (2001) Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination* 133, 215–223.
15. M. Hichour, F. Persin, J. Molenat, J. Sandeaux, C. Gavach. (1999) Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion exchange membranes. *Desalination* 122, 53–62.
16. T. Ruiz, F. Persin, M. Hichour, J. Sandeaux. (2003) Modelisation of fluoride removal in Donnan dialysis. *Journal of Membrane Science* 212, 113–121.
17. K.R. Bulusu, B.B. Sundaresan, B.N. Pathak, W.G. Nawlakhe. (1979) Fluorides in water, defluoridation methods and their limitations. *Journal of The Institution of Engineers. (India)* 60, 1–25.
18. M. Yang, T. Hashimoto, N. Hoshi, H. Myoga. (1999) Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite. *Water Research* 33, 3395–3402.



19. O.J. Hao. (1986) Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. *Journal of Environmental Engineering* 112, 1054–1069.
20. Y. Ku, H.M. Chiou. (2002) The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. *Water, Air, & Soil Pollution* 133 (1–4), 349–360.
21. R.L. Ramos, J.O. Turrubiartes, M.A.S. Castillo. (1999). Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-impregnated carbon. *Carbon* 37, 609–617.
22. S.S. Tripathy, S.B. Srivastava, J.L. Bersillon, K. Gopal, (2004) Removal of fluoride from drinking water by using low cost adsorbents, in: Proceedings of the 9th FECS Conference and 2nd SFC Meeting on Chemistry and the Environment, Bordeaux, France, 2004, p. 352.
23. K. Gopal, S.B. Srivastava, S. Shukla, J.L. Bersillon. (2004) Contaminants in drinking water and its mitigation using adsorbents. *Journal of Environmental Biology* 25, 1–10.
24. S.S. Tripathy, J.L. Bersillon, K. Gopal. (2006) Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology* 50, 310–317.

#### SỰ BIẾN ĐỘNG ĐỘ MẶN (NaCl) THEO MÙA .....(tiếp theo tr. 35)

4. Trần Văn Minh. *Nghiên cứu cân bằng, sử dụng và bảo vệ nguồn nước lưu vực Vu Gia năm 2010*, Luận văn Thạc sĩ kỹ thuật, Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng (1997),
5. Huỳnh Vạn Thắng. (2005) *Đánh giá tài nguyên nước mặt hệ thống sông Cu Đê và sông Túy Loan phục vụ phát triển kinh tế - xã hội thành phố Đà Nẵng*. Đề tài Khoa học cấp thành phố Đà Nẵng 2004-2005.
6. Đài Khí tượng thủy văn khu vực Trung Trung bộ, (2003) *Báo cáo khoa học đề tài nghiên cứu đánh giá nguồn tài nguyên khí hậu, thủy văn tại các khu vực phục vụ du lịch trên địa bàn thành phố Đà Nẵng*, Đà Nẵng.
7. Trần Ngọc Thành. (2012) *Nghiên cứu khả năng ngập lũ khu vực ven sông Cu Đê khi xây dựng khu đô thị Thủy Tú*. Tạp chí Nghiên cứu Khoa học. Trường Đại học Đông Á. Tập 43, số 8.
8. Nguyễn Bá Quý. *Đánh giá tác động của biến đổi khí hậu đến các thiên tai liên quan đến dòng chảy (lũ lụt, khô hạn) tỉnh Quảng Nam, Việt Nam*. 2010. Dự án P1-08-VIE, VAST.