

LOẠI BỎ PHẨM NHUỘM REACTIVE BLUE 181 BẰNG KỸ THUẬT FENTON DỊ THỂ SỬ DỤNG TRO BAY BIẾN TÍNH/H₂O₂

Đào Sỹ Đức*, Trịnh Thị Thanh Hảo

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: ducds@vnu.edu.vn

Đến Tòa soạn: 15/3/2012; Chấp nhận đăng: 16/11/2012

TÓM TẮT

Trong bài báo này, tro bay được biến tính bằng muối sắt (III) nitrat. Các đặc tính cơ bản của tro bay trước biến tính, và sản phẩm xúc tác (tro bay sau biến tính) được xác định thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ Ronghen (XRD); phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả nghiên cứu sử dụng xúc tác tro bay biến tính với vai trò xúc tác Fenton dị thể trong phân hủy phẩm màu Reactive Blue 181 (RB 181) cho thấy ở các điều kiện phù hợp về hàm lượng xúc tác (0,4 g/L); hàm lượng hydro peoxit (3,92 mM); pH (3); thời gian xử lý (90 phút), quá trình xử lý tuân theo động học bậc **nhất**, với hằng số tốc độ 0,0238 phút⁻¹; R² = 0,9282; hiệu suất phân hủy RB 181 đạt 92,21 %.

Từ khóa: tro bay; xúc tác; xúc tác Fenton dị thể; Reactive Blue 181; hằng số tốc độ.

1. GIỚI THIỆU

Xử lý nước thải dệt nhuộm đang là bài toán nan giải cho các nhà khoa học; bởi nếu không được xử lý, nước thải dệt nhuộm sẽ gây mất mỹ quan, cản trở quá trình quang hợp, làm giảm hàm lượng oxy hòa tan trong nước, gây ảnh hưởng trầm trọng môi trường, sinh thái và đời sống của nhiều loài thủy sinh, động vật và con người [1 - 3].

Về cơ bản, nước thải dệt nhuộm có thể được giải quyết bằng nhiều kỹ thuật khác nhau, điển hình có các kỹ thuật hóa lý như keo tụ [4 - 7], điện keo tụ, hấp phụ, màng; kỹ thuật sinh học yếm khí [3, 5], hiếu khí [8]; các kỹ thuật hóa học như ozon hóa, oxy hóa tiên tiến... [9 - 18].

Tuy có một số hạn chế nhất định như (i) hình thành một lượng bùn sắt lớn sau quá trình xử lý, (ii) chi phí xử lý bùn sắt sau quá trình xử lý thường cao, (iii) các ion sắt có thể bị mất hoạt tính khi tương tác, tạo phức với một số ion như photphat, hoặc một số sản phẩm oxy hóa trung gian [16], nhưng trong nhiều trường hợp, các kỹ thuật oxy hóa tiên tiến là giải pháp duy nhất để xử lý (hoặc tiền xử lý), phân hủy phẩm màu trong nước thải bởi nhiều loại phẩm màu không bị phân hủy sinh học, khó loại bỏ bằng các kỹ thuật hóa lý thông thường. Các quá trình Fenton dị thể với nhiều ưu điểm như thân thiện với môi trường hơn, dễ thu hồi và tái sử dụng xúc tác... có thể khắc phục các nhược điểm điển hình của các kỹ thuật Fenton đồng thể. Hiện nay, các nhà khoa học vẫn đang tập trung nghiên cứu nhằm tìm ra các loại vật liệu xúc tác có hoạt tính, chi phí điều chế, sản xuất thấp nhằm giảm chi phí xử lý. Những kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy một số hệ xúc tác Fenton dị thể được tổng hợp trên cơ sở các loại khoáng hoặc sản phẩm thải rắn chứa

sắt như cao lanh [3], xi pirit, tro bay [2, 7], bùn đỏ... Thành công của các nghiên cứu khi sử dụng các vật liệu thải không những hạ thấp chi phí xử lý mà còn góp phần giải quyết bài toán ô nhiễm các chất thải rắn nguy hại. Tuy vậy, các nhà khoa học Việt Nam cũng chưa có công bố nào liên quan tới hướng nghiên cứu này.

Trong bài báo này, tro bay được biến tính và sử dụng như một loại xúc tác cho quá trình Fenton dị thể, ứng dụng trong phân hủy phẩm màu Reactive Blue 181.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và tro bay

Phẩm nhuộm Reactive Blue 181 được cung cấp bởi [Ciba Specialty Chemicals Inc.](#)

Dung dịch hydro peoxit (30%) và các hóa chất khác thuộc loại tinh khiết phân tích.

Tro bay được lấy tại Nhà máy Nhiệt điện Phả Lại, tỉnh Quảng Ninh.

2.2. Quy trình biến tính tro bay

Hòa tan 40,4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ vào 10,6 g Na_2CO_3 trong 150 mL nước cất và khuấy cơ học (120 vòng/phút) tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Dung dịch này sau đó được thêm vào cốc chứa hỗn hợp 10 g tro bay và 150 mL nước cất. Khuấy hỗn hợp với tốc độ 120 vòng/phút trong vòng 4 giờ. Ủ hỗn hợp này trong nồi hấp (autoclave) ở nhiệt độ 60 °C trong 7 ngày. Lọc, làm sạch với nước cất hai lần; sấy qua đêm ở 100 °C rồi nung ở 500 °C trong 4 giờ.

2.3. Phân tích, xác định các đặc trưng vật liệu

Mẫu tro bay ban đầu và xúc tác sau tổng hợp được chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) tại khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên trên máy JSM5410LV JEOL (Nhật Bản) với thế gia tốc 20 kV. Thành phần hóa học của các mẫu vật liệu được xác định thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được ghi tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam trên máy JED-2300 JEOL (Nhật Bản). Phổ nhiễu xạ Ronghen (XRD) được xác định tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam sử dụng máy Ronghen Siemens D5000 (Đức) trong điều kiện ống phát tia bằng Cu, bước sóng $K\alpha=1,5406 \text{ \AA}$, góc quét 2θ thay đổi từ 15 - 85°, phim lọc Ni.

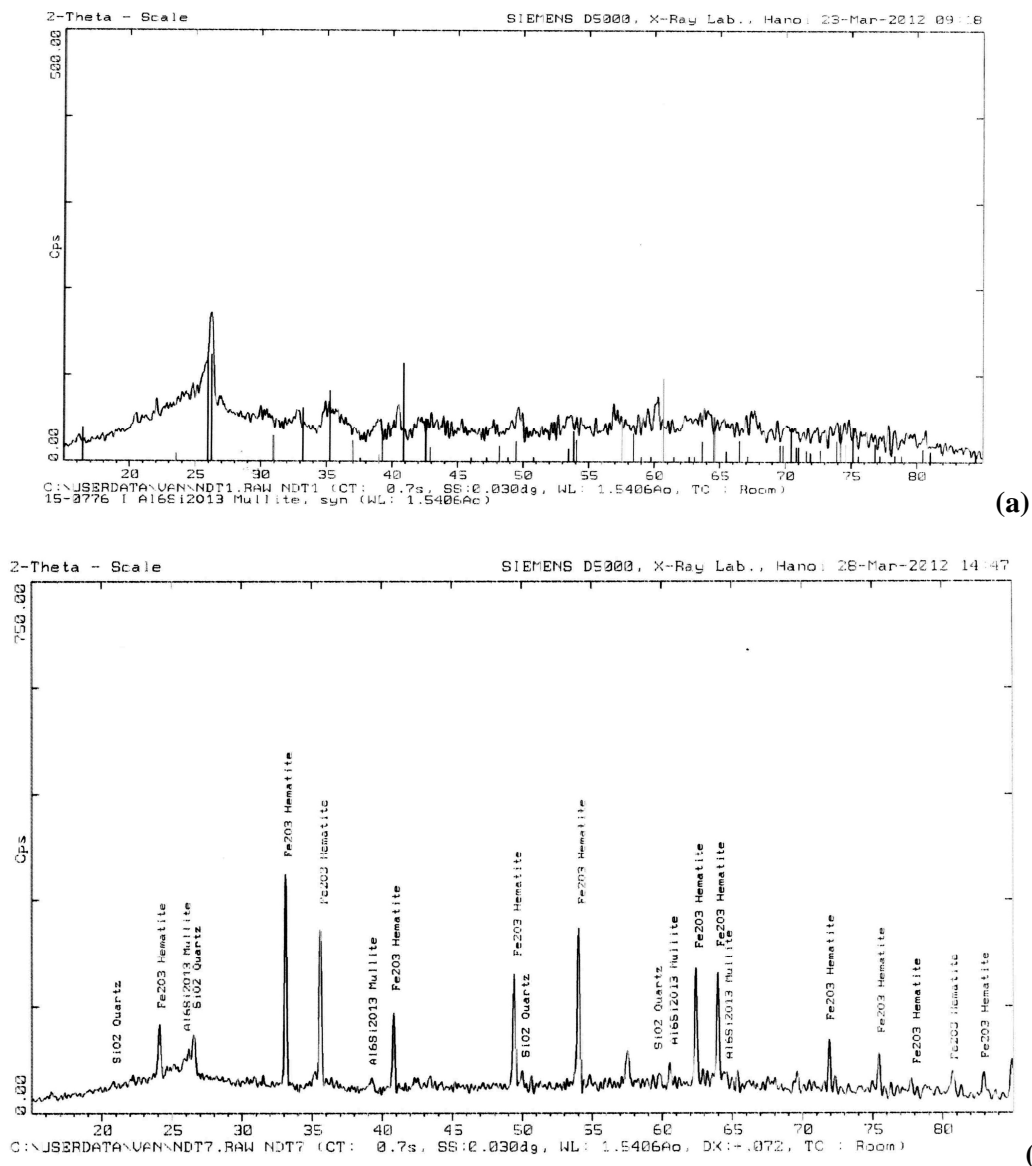
2.4. Quy trình xử lý

Bổ sung một hàm lượng xác định tro bay biến tính vào thiết bị phản ứng. Thêm tiếp 500 mL nước chứa phẩm nhuộm RB 181 (đã được điều chỉnh pH). Quá trình phản ứng bắt đầu khi bổ sung hydro peoxit. Tại thời điểm cần xác định hiệu quả xử lý, mẫu được lấy ra và xác định màu.

2.5. Các phương pháp phân tích

Hàm lượng Reactive Blue 181 trong nước được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 609,5 nm (bước sóng hấp thụ đặc trưng của phẩm nhuộm, được xác định bằng thực nghiệm). Hiệu quả xử lý màu (H, %) được xác định theo công thức:

Mục tiêu chính của việc nghiên cứu, biến tính tro bay với mục tiêu sử dụng làm xúc tác Fenton dị thể trong phân hủy phẩm màu là gắn được các tiểu phân sắt vào cấu trúc tro bay và tồn tại dưới dạng Fe_2O_3 (hematit). Thành phần hóa học của mẫu tro bay trước và sau biến tính được các định thông qua phổ EDX; kết quả tương ứng được thể hiện trên hình 2, a và hình 2, b. Những phân tích chi tiết hơn cho thấy hàm lượng sắt tăng lên đáng kể sau quá trình biến tính, từ 3,35 % lên 20,70 %. Sắt tồn tại trong cấu trúc của sản phẩm sau biến tính hoàn toàn dưới dạng Fe_2O_3 , điều này được khẳng định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro bay sau biến tính (hình 3, b). Giản đồ trên hình 3 a cũng xuất hiện các vạch phản xạ đặc trưng của mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) và của các hạt quartz (SiO_2); trong khi đó giản đồ này của tro bay trước biến tính (hình 3, a) chỉ ghi nhận sự hiện diện các phản xạ khoáng **mullit** ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), có nhiều nhiễu nền và không ghi nhận sự xuất hiện của sắt trong cấu trúc.

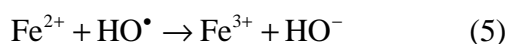
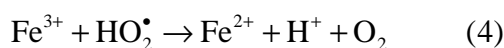
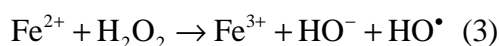
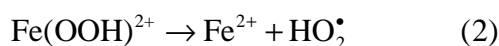
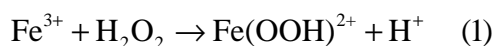


Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro bay trước biến tính (a) và sau biến tính (b)

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng tro bay

Trong quá trình Fenton dị thể, hàm lượng xúc tác là một yếu tố ảnh hưởng mạnh tới hiệu suất xử lí. Ảnh hưởng của hàm lượng tro bay được khảo sát tại các giá trị 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g/L, trong 150 phút và hàm lượng H₂O₂ (3,92 mM), pH 3.

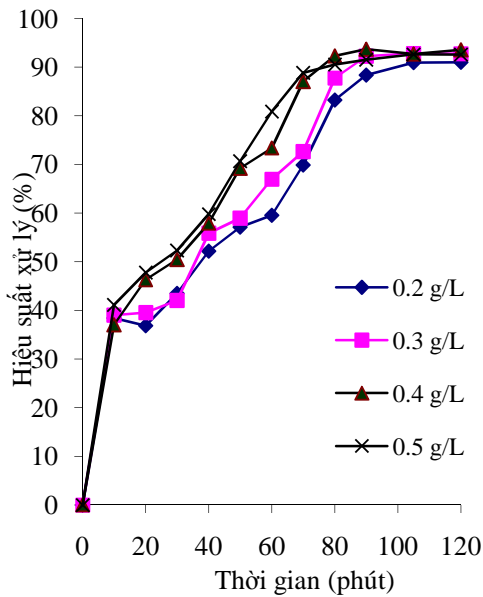
Từ những kết quả thực nghiệm trên hình 4 có thể thấy khi hàm lượng xúc tác tăng thì hiệu suất phân hủy Reactive Blue 181 có xu hướng tăng. Tuy nhiên, điều này chỉ thể hiện rõ khi hàm lượng xúc tác và thời gian xử lí chưa vượt quá 0,4 g/L và 90 phút. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác lên trên 0,4 g/L, hiệu suất xử lí không những tăng không đáng kể, thậm chí còn có xu hướng giảm (0,5 g/L). Hiệu quả xử lí gần như không thay đổi sau khoảng 90 phút xử lí ở mọi hàm lượng xúc tác. Ảnh hưởng của hàm lượng tro bay có thể giải thích do tương quan giữa tốc độ của các phản ứng cơ bản sau [17, 18]:



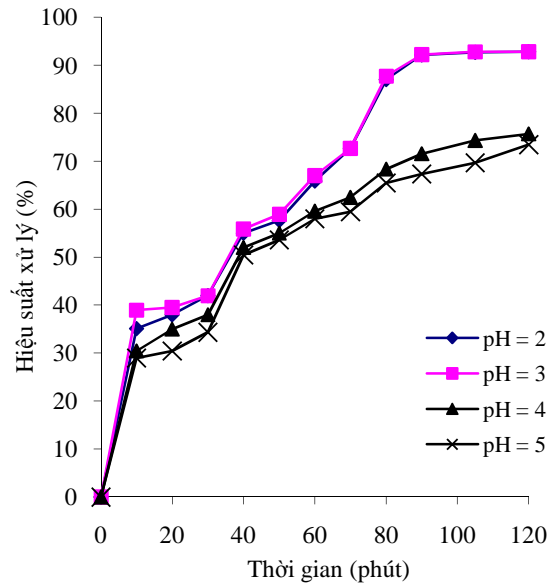
Khi hàm lượng tro bay lớn hơn 0,4 g/L, việc tiêu thụ một phần gốc tự do hydroxyl (HO[•]) theo phản ứng (5) là nguyên nhân trực tiếp dẫn tới việc giảm hiệu suất. Với những kết quả trên có thể kết luận hàm lượng xúc tác phù hợp là 0,4 g/L.

3.3. Ảnh hưởng của pH

pH là một trong những yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất tới hiệu suất phân hủy chất hữu cơ của các kĩ thuật oxy hóa tiên tiến. Thông thường, các quá trình Fenton đồng thể, dị thể đều diễn ra thuận lợi trong môi trường axit. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH được tiến hành tại các giá trị 2; 3; 4 và 5 tại giá trị hàm lượng H₂O₂ (3,92 mM) và tro bay (0,4 g/L). Kết quả nghiên cứu trong 150 phút được thể hiện trên hình 5.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác



Hình 5. Ảnh hưởng của pH

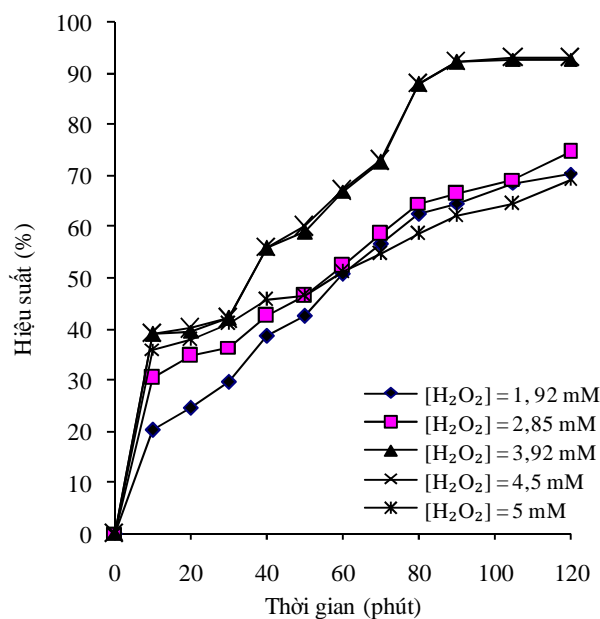
Kết quả thực nghiệm trên hình 5 cho thấy, môi trường axit có lợi cho quá trình hình thành gốc tự do hydroxyl, minh chứng là hiệu quả xử lý có xu hướng giảm khi tăng pH. Ở đây ghi nhận sự khác nhau không nhiều về hiệu quả phân hủy Reactive Blue 181 ở từng cặp pH 2, pH 3; pH 4, pH 5 nhưng sự chênh lệch về hiệu suất cực đại là khá cao (trên 90 % và xấp xỉ 60 %). Giá trị pH phù hợp được xác định là 3; thời gian phù hợp là 90 phút; khi đó hiệu quả loại bỏ phẩm nhuộm đạt 92,21 %.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit

Hình 6 thể hiện ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit tới hiệu suất phân hủy Reactive Blue 181. Có thể nhận thấy tại các điều kiện nghiên cứu (pH 3, hàm lượng xúc tác 0,4 g/L), khi tăng hàm lượng hydro peoxit từ 1,96 mM tới 3,92 mM, hiệu suất có xu hướng tăng nhanh và tăng mạnh trong khoảng 90 phút đầu; sau đó tăng chậm, không đáng kể. Tuy nhiên, khi hàm lượng hydro peoxit tăng lớn hơn 3,92 mM thì hiệu quả xử lý không những không tiếp tục tăng mà còn có chiều hướng giảm. Việc giảm hiệu suất khi hàm lượng hydro peoxit lớn có thể giải thích là do gốc tự do hydroxyl bị tiêu thụ một phần theo phương trình [12, 17, 19, 20]:



Hàm lượng hydro peoxit phù hợp là 3,92 mM.



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit

3.5. Động học của quá trình xử lý

Nhiều nghiên cứu cho thấy các quá trình Fenton đồng thể và dị thể ứng dụng trong phân hủy các hợp chất hữu cơ thường tuân theo động học bậc nhất. Nghiên cứu của S. Karthikeyan và cộng sự (2011) lại cho thấy quá trình Fenton đồng thể tuân theo động học bậc nhất, còn Fenton dị thể tuân theo động học bậc hai [18]. Trong bài báo này, động học của quá trình xử lý (phân tích, tính toán ở điều kiện tối ưu) được kiểm tra với cả hai mô hình động học, bậc nhất và bậc hai.

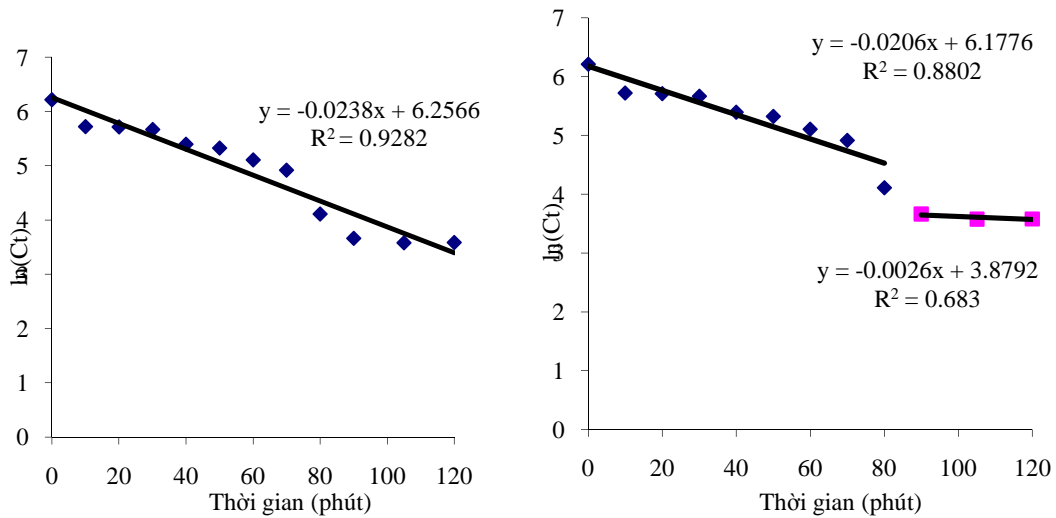
Nếu quá trình tuân theo động học bậc nhất, bậc hai, động học của quá trình tương ứng được biểu diễn bởi các biểu thức:

$$\ln C_t = \ln C_o - kt \quad (\text{bậc nhất})$$

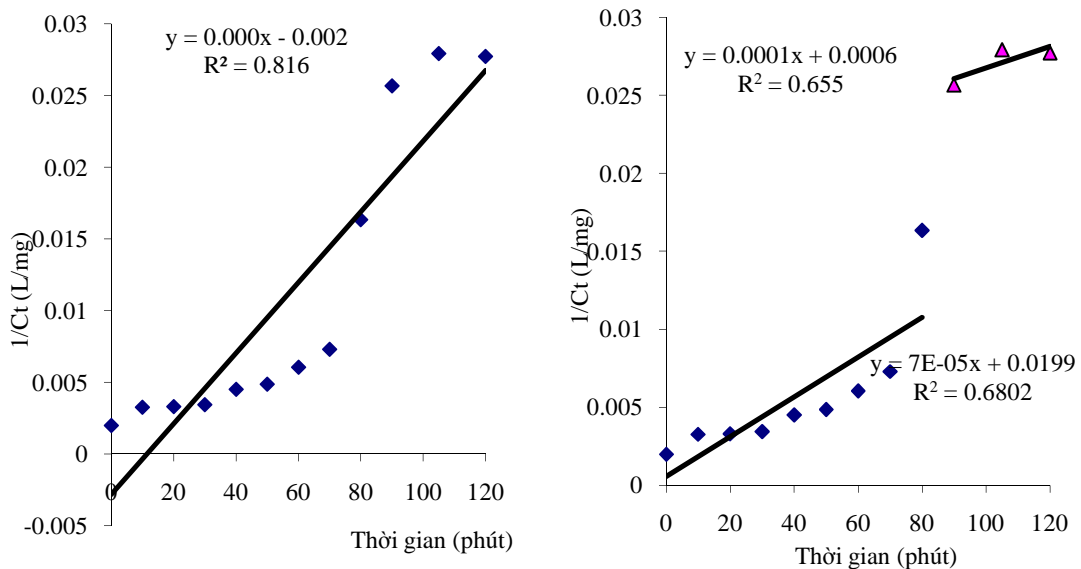
$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt \quad (\text{bậc hai})$$

trong đó C_o và C_t tương ứng là nồng độ phẩm màu tại thời điểm trước xử lý và sau khi xử lý t phút; k là hằng số tốc độ phản ứng (phút^{-1}).

Kết quả khảo sát động học bậc nhất được thể hiện trên hình 7; động học bậc hai được thể hiện trên hình 8. Căn cứ trên những kết quả thực nghiệm này có thể nhận thấy quá trình phân hủy phẩm nhuộm Reactive Blue 181 bởi quá trình Fenton dị thể với tro bay biến tính tuân theo động học bậc nhất (do có hệ số tương quan R^2 lớn hơn so với bậc hai); $k_1 = 0,0238 \text{ phút}^{-1}$; $R^2 = 0,9282 \text{ phút}^{-1}$ so với $k_2 = 0,002 \text{ L.mg}^{-1}.\text{phút}^{-1}$; $R^2 = 0,816$.



Hình 7. Kết quả xác định hằng số tốc độ phân hủy Reactive Blue 181 (bậc một)



Hình 8. Kết quả xác định hằng số tốc độ phân hủy Reactive Blue 181 (bậc hai)

4. KẾT LUẬN

Việc biến tính tro bay bằng một quy trình đơn giản như trong nghiên cứu này có thể cải thiện nhiều đặc tính của sản phẩm. Kỹ thuật Fenton dị thể sử dụng tro bay biến tính có khả năng ứng dụng trong mục tiêu phân hủy phẩm màu RB 181. Nghiên cứu cho thấy, dưới các điều kiện phù hợp, cụ thể: hàm lượng xúc tác 0,4 g/L; pH 3; hàm lượng hydro peoxit 3,92 mM, thời gian xử lý 90 phút, hiệu suất phân hủy RB 181 đạt 92,21 %; quá trình phân hủy phẩm màu tuân theo động học bậc nhất với hằng số tốc độ $0,0238 \text{ phút}^{-1}$; $R^2 = 0,9282$.

Lời cảm ơn. Công trình được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính từ Bộ Khoa học và Công nghệ với đề tài mã số KC08.TN05/11-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đào Sỹ Đức, Nguyễn Đắc Vinh, Đỗ Thị Hồng Nhung, Hoàng Văn Hà, Đỗ Quang Trung - Nghiên cứu xử lý phẩm nhuộm Reactive Blue 161 bằng kỹ thuật oxy hóa tiên tiến sử dụng phản ứng Fenton, Tạp chí Hóa học **47** (2009) (2A) 48-53.
2. Yi L., Fu-Shen Z. - Catalytic oxidation of methyl orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash, Chemical Engineering Journal **158** (2010) 148-153.
3. Pereira M. C., Tavares C. M., Fabris J. D., Lago R. M., Murad E., Criscuolo P. S. - Characterization of a tropical soil and a waste from kaolin mining and their suitability as heterogeneous catalysts for Fenton and Fenton-like reactions, Clay Miner **42** (2007) 299-306.
4. Baoyou Shi, Guohong Li, Dongsheng Wang, Chenghong Feng, Hongxiao Tang - Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species, Journal of Hazardous Materials **143** (2007) 567-574.
5. Esther Forgacs, Tibor Cserhádi, Gyula Oros - Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environment International **30** (2004) 953 – 971.
6. Tak-Hyun Kim, Chulhwan Park, Jeongmok Yang, Sangyong Kim - Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, Journal of Hazardous Materials **B112** (2004) 95-103.
7. Yolanda Flores, Roberto Flores, Alberto Alvarez Gallegos - Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **281** (2008) 184-191.
8. Fulya, Tulay A. Ozbelge - Pre-ozonation of aqueous azo dye (Acid Red-151) followed by activated sludge process, Chemical Engineering Journal **123** (2006) 109-115.
9. Adel Al-kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan - Treatment of textile wastewater by Advanced oxidation processes - a review, Global Nest: the Int. J. **6** (2004), (3) 221-229.
10. Arturo A. Burbanoa, Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidana, Teri L. Richardson - Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, Water Research **39** (2005) 107-118.
11. Frank P. Van der Zee, Santiago Villaverde - Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - a short review of bioreactor studies, Water Research **39** (2005) 1425-1440.
12. Hassan, Hameed B. H. - Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4, Chemical Engineering Journal **171** (2011) (3) 912-918.
13. Idil Arslan-Alaton, Gokce Tureli, Tugba, Olmez-Hanci - Treatment of Azo Dye Production Wastewaters using Photo-Fenton-like Advanced Oxidation Processes: Optimization by Response Surface Methodology, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **202** (2009) (2-3) 142-153.
14. Idil Arslan-Alaton, Betul Hande Gursoy, Jens-Ejbye Schmidt - Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, Dyes and Pigments **78** (2008) 117-130.

15. Stanislaw Ledakowicz, Monika Solecka, Renata Zylla - Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology* **89** (2001) 175-184.
16. Aili Zhang, Nannan Wang, Jiti Zhou, Ping Jiang, Guangfei Liu - Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash, *Journal of Hazardous Materials* 201-202 (2012) 68-73.
17. Pradeep Shukla, Shaobin Wang, Hongqi Sun, Hua-Ming Ang, Moses Tadé - Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂, *Chemical Engineering Journal* **164** (2010) 255-260.
18. Karthikeyan S., Titus A., Gnanamani A., Mandal A. B., Sekaran G. - Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes, *Desalination* **281** (2011) 438-445.
19. Montserrat Pérez, Francesc Torrades, José A. García-Hortal, Xavier Domènech and José Peral - Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions, *Applied catalysis B: Environmental* **36** (2002) 63-74.
20. Qiu Liao, Jing Sun, Lian Gao - Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **345** (2009) 95-100.

ABSTRACT

REMOVAL OF REACTIVE BLUE 181 DYE BY HETEROGENEOUS FENTON TECHNIQUE USING MODIFIED FLY ASH/H₂O₂

Dao Sy Duc*, Trinh Thi Thanh Hao

Faculty of Chemistry, VNU Hanoi University of Science

*Email: ducds@vnu.edu.vn

In this paper, the catalysts were synthesized by modified fly ash by iron (III) nitrate and used as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of Reactive Blue 181 (RB181). Some properties of raw and modified fly ashes were characterized by SEM, EDX and XRD. Effects of some key operating parameters such as catalyst dose, pH, and hydrogen peroxide concentration on the treatment efficiency were studied and discussed. Kinetic rate constant of treatment process was also determined. The experimental results show that the heterogeneous Fenton technique using modified fly ash/H₂O₂ is a suitable method for removing RB 181 from aqueous solution. At the optimum conditions, more than 90 % of RB 181 was removed; the kinetics fitted well for pseudo first-order reaction.

Keywords: fly ash; heterogeneous Fenton catalyst; Reactive Blue 181; kinetic rate constant.