

## Nghiên cứu tổng hợp vật liệu polysunfat sắt (PFS), ứng dụng cho quá trình keo tụ

Quản Thị Thu Trang\*, Lê Hà Giang, Phạm Văn Lâm

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 22-01-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

### Abstract

Polyferric sulfate (PFS) coagulant was prepared by hydrolysis co-polymerization from ferrous sulfate. In this paper, the role of major parameters, including ratio  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ , temperature of polymerization and ratio  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$  were investigated. The structure and morphology analysis were carried out by using FT-IR spectra, Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Finally, the coagulation efficiency of PFS in treating kaolin suspension and humic acid was evaluated.

**Keywords.** Polyferric sulphate (PFS), coagulation.

### 1. MỞ ĐẦU

Keo tụ là phương pháp quan trọng được sử dụng rộng rãi trong quá trình xử lý nước, đặc biệt là đối với việc loại bỏ các cặn rắn lơ lửng trong nước. Các chất keo tụ đóng một vai trò quan trọng trong trung hòa điện tích bề mặt của các hạt lơ lửng hoặc hệ thống keo, phá vỡ cân bằng của hệ thống huyền phù tạo điều kiện cho các hạt nhỏ kết tập thành tập hợp hạt lớn hơn sau đó lắng dưới tác dụng của trọng lực. Cho đến nay, một số chất keo tụ thông thường đã được sử dụng như  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ..., tuy nhiên chúng có nhược điểm là phản ứng thủy phân xảy ra nhanh chóng và không kiểm soát được, dẫn đến sự hình thành của các hợp chất nhôm, sắt khác nhau trong dung dịch. Các hợp chất này lại có thể bị ảnh hưởng bởi các điều kiện môi trường như là bản chất và nhiệt độ của nước, pH, liều lượng của chất kết tủa... Hơn nữa, các bông cặn tạo ra không đủ lớn và với trọng lượng nhỏ, do đó hiệu quả xử lý nước thấp [1].

Nhóm vật liệu được tổng hợp trên cơ sở các polyme vô cơ như poly nhôm clorua (PAC), poly sắt clorua (PFC)... và đặc biệt là poly sắt sunfat (PFS) hiện đang được quan tâm khá nhiều trong thời gian gần đây [1-3]. Poly sắt sunfat (PFS) được chuẩn bị bằng cách trung hòa một phần của các muối vô cơ ví dụ  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Trong suốt quá trình thủy phân, một số phản ứng trùng hợp xảy ra và kết quả là hình thành nhiều dạng polyme sắt khác nhau. Bằng cách kiểm soát tốt mức độ thủy phân của các muối polyme có thể duy trì được sự ổn định keo tụ với

hiệu quả cao [4]. PFS có khả năng đạt được hiệu quả keo tụ trong một dải rộng của nhiệt độ và pH. Đặc biệt, chúng có trọng lượng phân tử cao, kích thước phân tử công kênh [5], do đó thuận lợi cho việc kết dính các cặn rắn lơ lửng trong nước và kéo chúng xuống dưới tác dụng của trọng lực. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu cho rằng nước uống được xử lý bằng PFS là an toàn cho con người và thân thiện với môi trường [6].

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về vật liệu PFS hầu như là không có. Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu poly sắt sunfat (PFS) bằng phương pháp thủy phân - tiền trùng hợp dựa trên tiền chất là  $\text{FeSO}_4$  và bước đầu khảo sát khả năng keo tụ của sản phẩm.

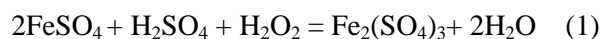
### 2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng đều là hóa chất tinh khiết của Merck, bao gồm:  $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

#### 2.1. Cơ chế của quá trình tổng hợp polyferric sunfat (PFS)

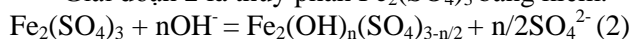
Quá trình tổng hợp PFS có thể được chia ra làm ba giai đoạn:

Giai đoạn 1 là quá trình oxi hóa Fe(II) thành Fe(III) sử dụng tác nhân  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong môi trường axit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98 %).



Một số nghiên cứu công bố trước đây sử dụng tác nhân oxi hóa là  $O_3$ ,  $HNO_3$ . Tuy nhiên, chúng đều có nhược điểm là không kinh tế, nhiệt độ phản ứng cao và thời gian phản ứng dài [1]. Trong nghiên cứu này tác nhân oxi hóa được sử dụng là  $H_2O_2$  (30 %). Sử dụng  $H_2O_2$  có ưu điểm là nhiệt độ phản ứng thấp (cỡ 50 °C), dễ dàng điều chỉnh quá trình và đây là hóa chất thông dụng, sẵn có và rẻ tiền.

Giai đoạn 2 là thủy phân  $Fe_2(SO_4)_3$  bằng kiềm.



Giai đoạn 3 là quá trình trùng hợp tạo thành polyme sắt.



## 2.2. Tổng hợp poly sắt sunfat (PFS)

Dung dịch  $FeSO_4$  được chuẩn bị bằng cách hòa tan  $FeSO_4 \cdot 9H_2O$  trong nước cất.  $H_2SO_4$  đặc (98 %) đồng thời được cho vào ngay từ đầu nhằm ngăn chặn quá trình oxi hóa Fe(II) thành Fe(III) do  $O_2$  hòa tan trong nước. Dung dịch được khuấy gia nhiệt trên máy khuấy từ, nhiệt độ dung dịch được duy trì ở 40 °C. Dung dịch  $H_2O_2$  (30 %) được thêm từ từ trong khi khuấy liên tục sao cho nhiệt độ của dung dịch phản ứng không vượt quá 50 °C, thời gian khuấy là 2 giờ.

Sau đó, một lượng cần thiết của dung dịch  $NaHCO_3$  0,5 N được nhỏ giọt từ từ vào dung dịch phản ứng, thời gian nhỏ giọt là khoảng 30 phút, nhiệt độ là 50 °C. Cuối cùng hỗn hợp phản ứng được tiếp tục khuấy trong 2 giờ tại các nhiệt độ khảo sát. Sản phẩm thu được ở dạng dung dịch màu đỏ nâu, được đem đi đông khô, thu được khối rắn màu vàng.

### 2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ $FeSO_4:H_2SO_4$

Tỉ lệ  $FeSO_4:H_2SO_4$  được khảo sát theo các tỉ lệ 1:1, 2:1 và 2,5:1. Nhiệt độ cho cả hai quá trình thủy phân và polyme hóa là 50 °C. Tỉ lệ  $[OH]/[Fe]$  là 0,375. Các mẫu được kí hiệu lần lượt là M1, M2 và M3.

### 2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ polyme hóa

Nhiệt độ của quá trình polyme hóa được khảo sát tại các nhiệt độ 50, 70 và 90 °C, được kí hiệu lần lượt là M2, M6 và M7. Tỉ lệ  $FeSO_4:H_2SO_4$  được lựa chọn là 2:1. Nhiệt độ quá trình thủy phân là 50 °C. Tỉ lệ  $[OH]/[Fe]$  là 0,375.

### 2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ $[OH]/[Fe]$

Tỉ lệ  $[OH]/[Fe]$  được khảo sát theo các tỉ lệ 0,15; 0,375 và 0,5 được kí hiệu lần lượt là M8, M2 và M9.

Nhiệt độ phản ứng cho cả hai quá trình thủy phân và polyme hóa là 50 °C. Tỉ lệ  $FeSO_4:H_2SO_4$  là 2:1.

## 2.3. Các phương pháp đặc trưng của vật liệu

Đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8-Quest Bruker (Đức), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị phân giải cao Hitachi 7500 và phổ hồng ngoại (FTIR) trên thiết bị IRAffinity-1S.

## 2.4. Thí nghiệm keo tụ của vật liệu

Thí nghiệm keo tụ được tiến hành thực nghiệm trong cốc thủy tinh 1 lít và sử dụng máy khuấy IKA-RW 20 Digital.

Dung dịch nước mô phỏng nước bề mặt được chuẩn bị như sau: 5 mg axit humic được hòa tan vào dung dịch NaOH 0,1 mol/L. Thêm thêm 1 g cao lanh và nước máy thành 1 lít khuấy trộn trong 12 giờ sau đó để qua đêm. Đặc trưng của dung dịch nước thử nghiệm được tóm tắt trong bảng 1. Độ pH của dung dịch thử nghiệm được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,1 M và  $H_2SO_4$  0,1 M trước và sau khi thêm PFS.

Sau khi thêm vật liệu, mẫu thử được khuấy nhanh 2 phút ở tốc độ 300 vòng/phút, khuấy chậm 20 phút ở tốc độ 50 vòng/phút, rồi để lắng 30 phút. Sau khi lắng, hút nước trong ở trên bề mặt và đem đi đo độ đục. Để đo độ màu, mẫu dung dịch thu được lọc qua giấy lọc 0,45  $\mu m$  trước khi đo. Độ đục và độ màu được đo trên máy UV-Vis HACH DR 6000, pH được đo bằng Mettler Toledo MP220.

Bảng 1: Đặc điểm của dung dịch nước thử

Độ đục (NTU)	Độ màu (Pt-Co)	pH	Nhiệt độ (°C)
437	31	7,3	20-25

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

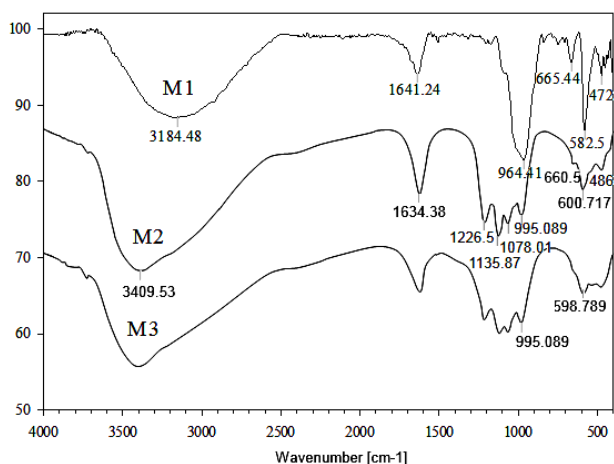
### 3.1. Đặc trưng cấu trúc và hình thái học của vật liệu

#### 3.1.1. Đặc trưng hồng ngoại (FTIR)

Phổ hấp thụ hồng ngoại FT-IR được sử dụng để kiểm tra sự tương tác hóa học giữa các thành phần cũng như các cấu trúc hóa học trong các vật liệu. Các liên kết xuất hiện trong phổ FTIR cần quan tâm nhất là các liên kết với -OH của phân tử nước hoặc liên kết bắc cầu hydroxyl hoặc -O. Các liên kết thường được quan sát là Fe-OH-Fe, Fe-OH.

#### 3.1.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ $FeSO_4:H_2SO_4$

Phổ hồng ngoại của các mẫu vật liệu với tỉ lệ  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  khác nhau được đưa trên hình 1. Với mẫu vật liệu có tỉ lệ  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  là 2:1 (M2) xuất hiện phổ hấp thụ ở khoảng  $3409$  và  $1634\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết  $-\text{OH}$  nước hấp thụ. Dải hấp thụ ở vùng  $1080\div 1130\text{ cm}^{-1}$  được cho là dao động của liên kết  $\text{SO}_4^{2-}$ , thể hiện rõ trong hai pic hấp thụ mạnh tại  $1078$  và  $1135\text{ cm}^{-1}$ . Các pic tại  $1226$  và  $486\text{ cm}^{-1}$  được quy kết cho dao động của liên kết  $\text{HSO}_4^-$  [7].



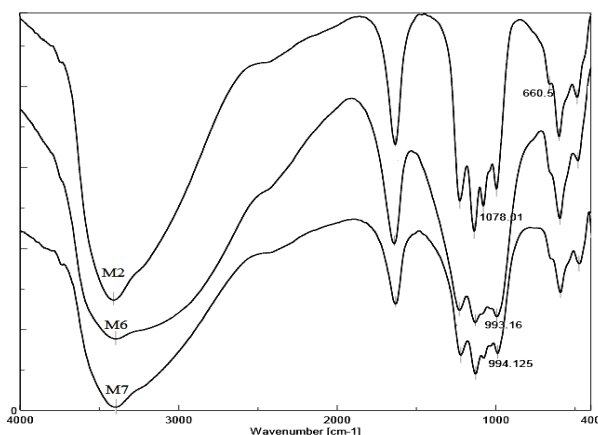
Hình 1: Phổ hồng ngoại của mẫu có tỉ lệ  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  là 2,5:1 (M3), 2:1 (M2) và 1:1 (M1)

Với vật liệu M3, trên phổ hồng ngoại cũng xuất hiện các dải phổ tương tự như mẫu M2. Tuy nhiên, ở vật liệu M2 xuất hiện các pic được gán cho dao động của liên kết  $\text{Fe-OH}$  tại  $995$ ,  $660$  và  $600\text{ cm}^{-1}$ , còn vật liệu M3 chỉ xuất hiện hai pic tại  $993$  và  $600\text{ cm}^{-1}$ . Bên cạnh đó cường độ pic của vật liệu M3 cũng thấp hơn và không sắc nhọn bằng các pic của vật liệu M2.

Phổ hồng ngoại của vật liệu M1 không thấy xuất hiện các dải phổ đặc trưng cho liên kết  $\text{HSO}_4^-$  và  $\text{SO}_4^{2-}$ . Theo Ingrid Bucscanu khi tỉ lệ  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{FeSO}_4$  lớn, axit dư trong dung dịch sẽ ngăn chặn  $\text{OH}^-$  tạo liên kết với  $\text{Fe(III)}$  [8]. Do đó hiệu suất phản ứng trùng hợp giảm.

### 3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ polyme hóa

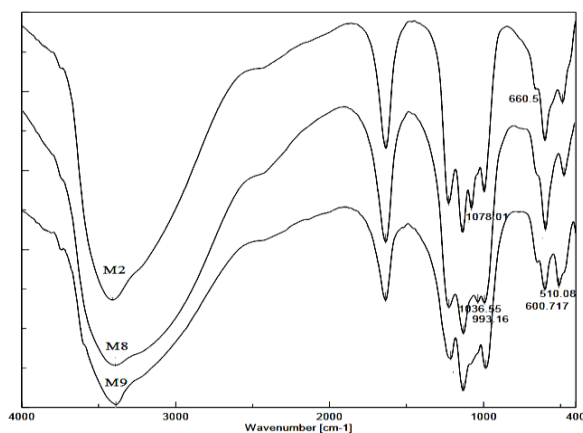
Trên phổ hồng ngoại của mẫu M2, M6 và M7 đều xuất hiện các dải phổ tương tự như nhau (hình 2). Tuy nhiên với mẫu M6, M7 không xuất hiện pic tại  $660\text{ cm}^{-1}$  được gán cho dao động của liên kết  $\text{Fe-OH}$  và pic tại  $1078\text{ cm}^{-1}$  gán cho dao động của liên kết  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Hình 2: Phổ hồng ngoại của các mẫu có nhiệt độ polyme hóa lần lượt là  $50^\circ\text{C}$  (M2),  $70^\circ\text{C}$  (M6) và  $90^\circ\text{C}$  (M7)

### 3.1.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$

So với mẫu M2, phổ hồng ngoại của mẫu M8 (hình 3) không xuất hiện pic của  $\text{Fe-OH}$  tại vị trí  $660\text{ cm}^{-1}$ , còn pic tại  $993\text{ cm}^{-1}$  thì có cường độ thấp hơn rất nhiều. Nguyên nhân là giảm tỉ lệ  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$  xuống 0,15 sẽ làm giảm quá trình thủy phân muối sắt (III) sunfat.



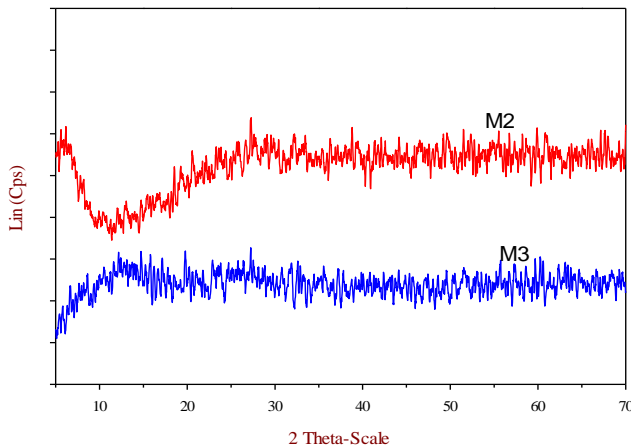
Hình 3: Phổ hồng ngoại của các mẫu có tỉ lệ  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$  lần lượt là 0,15 (M2); 0,375 (M8) và 0,5 (M9)

Tăng tỉ lệ  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$  lên 0,375; 0,5 ở mẫu M2, M9, phổ hồng ngoại của cả hai mẫu vật liệu (hình 3) đều xuất hiện các pic được coi là đặc trưng cho liên kết  $\text{Fe-OH}$  tại vùng  $600$ ,  $660$  và  $995\text{ cm}^{-1}$  ( $985\text{ cm}^{-1}$ -M9). Các pic của mẫu M9 có cường độ thấp hơn so với mẫu M2 và không xuất hiện pic tại  $1078\text{ cm}^{-1}$  của  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 3.1.5. Đặc trưng XRD và SEM

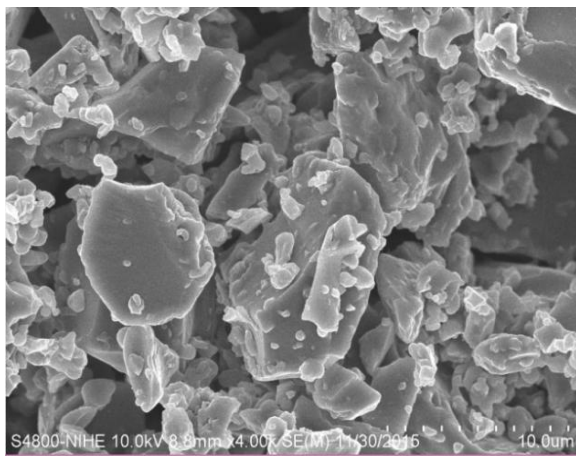
Trên giản đồ XRD (hình 4) của cả hai mẫu vật liệu M2 và M3 đều không xác định được các pic đặc

trung nào, cho thấy vật liệu PFS rắn chủ yếu ở dạng cấu trúc vô định hình với dấu vết nhỏ của tinh thể [1]. Ảnh SEM của vật liệu cho ta thấy rõ về hình thái học của vật liệu.



Hình 4: Phổ XRD của vật liệu M2, M3

Hình 5 là ảnh chụp SEM của vật liệu PFS. Vật liệu PFS được hình thành một cách ngẫu nhiên với nhiều kích cỡ và hình dạng khác nhau [1, 9]. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả của XRD và các nghiên cứu đã công bố trên thế giới.



Hình 5: Hình ảnh SEM của vật liệu M2

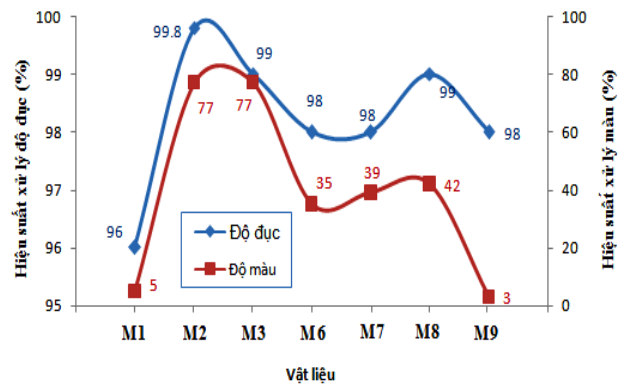
### 3.2. Thí nghiệm keo tụ của vật liệu

#### 3.2.1. Khảo sát khả năng xử lý độ đục và màu của vật liệu tổng hợp ở các điều kiện khác nhau

Các mẫu vật liệu được tổng hợp M1, M2, M3, M6, M7, M8 và M9 được đem thử nghiệm cùng một điều kiện thí nghiệm để so sánh khả năng loại bỏ độ đục và độ màu. Từ đó lựa chọn các thông số kỹ thuật cho quá trình tổng hợp vật liệu.

Tiến hành thí nghiệm keo tụ kết bông như đã mô tả trong phần 2.4 với tỉ lệ rắn/lỏng là 0,1 g vật liệu/lít

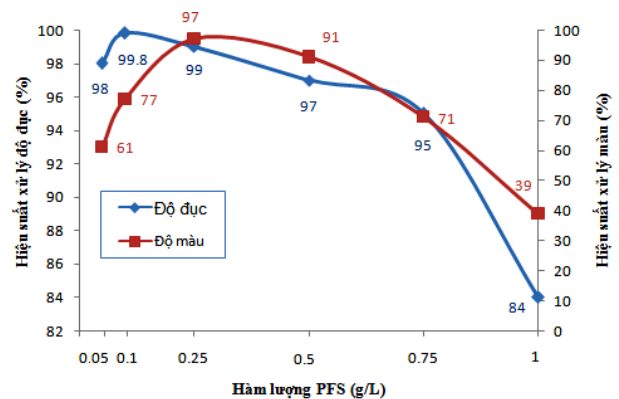
nước thử. Hình 6 đưa ra hiệu suất xử lý độ đục và độ màu của các vật liệu được tổng hợp tại các điều kiện khác nhau. Có thể nhận thấy khả năng xử lý độ đục của các vật liệu được tổng hợp đều đạt hiệu suất xử lý rất cao, đều trên 98 %. Hiệu suất xử lý độ đục cao nhất là vật liệu M2, đạt 99,8 %. Tuy nhiên, với khả năng loại bỏ màu thì có sự khác nhau rõ rệt về hiệu suất xử lý. Với các mẫu vật liệu M2, M3 hiệu suất xử lý màu đạt 77 %. Các mẫu M6, M7 và M8 đều có hiệu suất xử lý thấp hơn đáng kể, lần lượt là 35 %, 39 % và 42 %. Thấp nhất là M1, M9 chỉ đạt 5 và 3 %. Như vậy, mẫu M2 có hiệu quả xử lý độ đục và màu cao nhất. Cùng với các kết quả đo đặc trưng có thể lựa chọn điều kiện tối ưu cho việc tổng hợp PFS: tỉ lệ  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  là 2:1; nhiệt độ phản ứng cho cả hai quá trình thủy phân và polyme hóa là 50 °C; tỉ lệ  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$  là 0,375.



Hình 6: Hiệu suất xử lý độ đục và màu của các vật liệu được tổng hợp

#### 3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu đến khả năng xử lý độ đục và độ màu

Tiến hành thí nghiệm keo tụ kết bông với vật liệu M2 tại các tỉ lệ rắn/lỏng là 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 và 1g vật liệu/lít nước thử. Hình 7 cho thấy, hiệu suất xử lý độ đục và độ màu của các vật liệu được tổng hợp tại các tỉ lệ rắn/lỏng khác nhau.



Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu đến khả năng xử lý độ đục và độ màu

Liều lượng xử lý độ đục tối ưu là 0,1 g vật liệu/lít nước thử với hiệu suất loại bỏ 99,8 %, tuy nhiên hiệu suất xử lý màu thì chỉ đạt 77 %. Hiệu suất xử lý màu đạt cao nhất là 97 % ở liều lượng là 0,25 g/l, khi đó hiệu suất xử lý độ đục cũng đạt 99 %. Do vậy tỉ lệ rắn/lỏng tối ưu được lựa chọn cho xử lý độ đục và độ màu trên mẫu nước mô phỏng là 0,25 g vật liệu/lít.

#### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu poly sắt sunfat (PFS) được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân - tiền trùng hợp dựa trên tiền chất là  $\text{FeSO}_4$  với các điều kiện thí nghiệm đã được xác định như sau: tỉ lệ  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$  là 2:1; nhiệt độ phản ứng cho cả hai quá trình thủy phân và polime hóa là 50 °C; tỉ lệ  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$  là 0,375. Kết quả đo đạc cấu trúc cho thấy, vật liệu tạo ra có cấu trúc vô định hình, được hình thành một cách ngẫu nhiên với nhiều hình dạng và kích thước khác nhau.

Khả năng xử lý độ đục và độ màu của vật liệu PFS tổng hợp tại điều kiện thường cho thấy vật liệu có khả năng loại bỏ độ đục và độ màu cao. Với dung dịch nước thử chứa 1 g/l cao lanh và 5 mg/l axit humic, tỉ lệ rắn/lỏng tối ưu được lựa chọn là 0,25 g vật liệu/lít, hiệu quả loại bỏ độ đục và độ màu đạt lần lượt là 99 % và 97 %.

Các kết quả thu được khẳng định PFS được chế tạo bằng phương pháp thủy phân đồng trùng hợp là chất keo tụ có hiệu quả trong xử lý nước.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. I. Zouboulis, P. A. Moussas, F. Vasilakou. *Polyferric sulphate: Preparation, characterization*

*and application in coagulation experiments*, Journal of Hazardous Materials, **155**, 459-468 (2008).

2. Guoyuan Lei, Jun Ma, Xiaohong Guan, Ankun Song, Yuanjun Cui. *Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water*, Desalination, **247**, 518-529 (2009).
3. Shahin Ghafari, Hamidi Abdul Aziz, Mohammed J. K. Bashir. *The use of poly-aluminum chloride and alum for the treatment of partially stabilized leachate: A comparative study*, Desalination, **257**, 110-116 (2010).
4. Zhen Liang, Yanxin Wang, Yu Zhou, Hui Liu and Zhenbin Wu. *Hydrolysis and coagulation behavior of polyferric sulfate and ferric sulfate*, Water Sci. Technol., **59(6)**, 1129-35 (2009).
5. Q. Chang, H. Wang. *Preparation of PFS coagulant by sectionalized reactor*, J. Environ. Sci., **14(3)**, 345-350 (2002).
6. S. Hendrich, M. Fan, S. Sung, R. C. Brown, R. Semakaleng, G. Myers. *Toxicity evaluation of polymeric ferric sulphate*, Int. J. Environ. Technol. Man., **1**, 464-471 (2001).
7. Y. He, F. Li, J.-Q. Jiang and H. Wang. *Preparation and application of polyferric sunfate in drinking water treatment*, Proceedings of 12<sup>th</sup> International conference on Environmental Science and Technology, Greece, Rhodes (2011).
8. Ingrid Bucişcanu, Melinda Pruneanu, Vasilica Maier. *Novel ferric sunfate - based coagulations*, Scientific study & research, **9(2)**, 187-194 (2008).
9. Zipeng Xing, Dezhi Sun and Xiujuan Yua. *Treatment of antibiotic fermentation wastewater using the combined polyferric sulfate coagulation with Fenton-like oxidation*, Environmental Progress & Sustainable Energy, **29**, 42-31 (2010).

#### Liên hệ: **Quản Thị Thu Trang**

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: quanthurang5986@gmail.com.