

Phân hủy phẩm nhuộm Reactive blue 182 bằng kỹ thuật Fenton dị thể sử dụng tro bay biến tính/H₂O₂

- **Đào Sỹ Đức**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HN

- **Vũ Thế Ninh**

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

(Bài nhận ngày 03 tháng 09 năm 2013, nhận đăng ngày 22 tháng 10 năm 2013)

TÓM TẮT

Quá trình Fenton dị thể với xúc tác tro bay biến tính bằng muối sắt (III) clorua được sử dụng để phân hủy phẩm màu Reactive Blue 182 (RB 182). Một số tính chất cơ bản của tro bay thô và tro bay biến tính được xác định thông qua các kỹ thuật SEM, EDX, và XRD. Ảnh hưởng của một số yếu tố quan trọng như hàm lượng xúc tác, pH và nồng độ hydro peoxit tới hiệu quả xử lý đã được nghiên cứu và thảo luận; đồng thời hằng số

tốc độ phân hủy RB 182 cũng được xác định. Các kết quả thực nghiệm cho thấy rằng kỹ thuật Fenton dị thể với tro bay biến tính phù hợp để loại bỏ phẩm nhuộm RB 182. Ở các điều kiện tối ưu bao gồm hàm lượng xúc tác (1 g/L), nồng độ hydro peoxit (3,92 mM), pH (3), quá trình loại bỏ RB 182 được chỉ ra là tuân theo động học bậc nhất với hiệu suất xử lý đạt xấp xỉ 90% sau 90 phút.

Từ khóa: Tro bay, Fenton dị thể, xúc tác, Reactive Blue 182.

MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam, dệt may là ngành công nghiệp mũi nhọn, giữ vị trí chiến lược quan trọng trong sự phát triển của nền kinh tế quốc dân. Tuy nhiên, do đặc thù của một ngành sản xuất phức tạp, sử dụng nhiều hóa chất, nguyên liệu (đặc biệt là các loại phẩm màu hữu cơ), ô nhiễm môi trường trong ngành này là điều không thể tránh khỏi. Xử lý nước thải dệt nhuộm đang là bài toán nan giải cho nhiều nhà môi trường trong và ngoài nước; 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 [1-4].

Do có thành phần hóa học đa dạng, 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, điện keo tụ, hấp phụ [5-7], màng; kỹ thuật sinh học yếm khí, hiếu khí [6, 8]; các kỹ thuật hóa học như ozon hóa, oxy hóa tiên tiến... [7, 9-14]. Trong thực tế, người ta cần áp dụng kết hợp các kỹ thuật trên một cách phù hợp. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, các kỹ thuật oxy hóa tiên tiến là sự lựa chọn duy nhất để xử lý hoặc tiền xử lý các loại phẩm màu hữu cơ bởi nhiều loại phẩm nhuộm gần như không/khó bị phân hủy, loại bỏ bởi các kỹ thuật sinh học, hóa lý thông thường [15] mặc dù vẫn tồn tại một số hạn chế nhất định như tạo ra một lượng bùn sau

xử lý, chi phí cao, dễ bị ảnh hưởng bởi nhiều ion lạ hoặc các sản phẩm trung gian... Nghiên cứu phát triển các hệ xúc tác Fenton dị thể trên cơ sở sử dụng các loại quặng tự nhiên hoặc các chất thải rắn công nghiệp như xỉ pirit, bùn đỏ, tro bay... có thể khắc phục được các nhược điểm của các kỹ thuật oxy hóa tiên tiến thông thường.

Trong công trình này, tro bay được biến tính và sử dụng với vai trò xúc tác Fenton dị thể trong mục tiêu phân hủy phẩm màu Reactive Blue 182 (RB 182), một loại phẩm màu sử dụng phổ biến ở miền Bắc Việt Nam, đặc biệt là ở các làng nghề như Dương Nội, Vạn Phúc (Hà Nội).

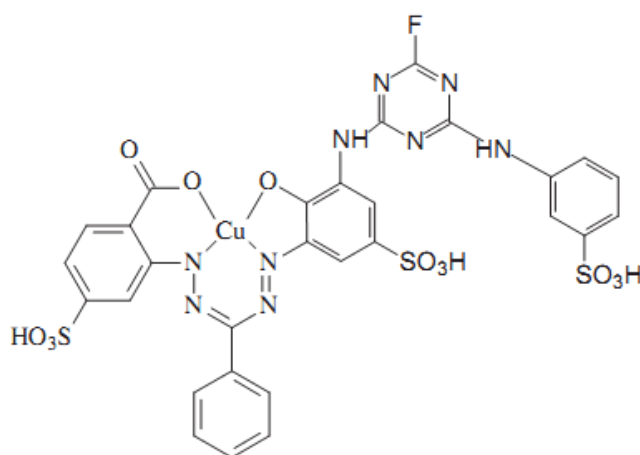
VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và tro bay

Phẩm nhuộm RB 182 có cấu trúc như trên Hình 1, được cung cấp bởi Ciba Specialty Chemicals Inc và được lấy tại làng nghề Dệt nhuộm Dương Nội (Hà Đông, Hà Nội).

Dung dịch hydro peoxit (30%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thuộc loại tinh khiết phân tích.

Tro bay được lấy tại Nhà máy Nhiệt điện Uông Bí, tỉnh Quảng Ninh.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của phẩm nhuộm Reactive Blue 182 [16]

Quy trình biến tính tro bay

Hòa tan 3,38 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 20 ml nước cất. Hỗn hợp vừa chuẩn bị được khuấy, gia nhiệt ở 100°C (tới khi nước bay hoàn toàn) trên máy khuấy từ ở tốc độ 120 vòng/phút sau khi được bổ sung 10 g tro bay. Xúc tác thu được là sản phẩm sau khi nung hỗn hợp đã được cô cạn ở 500°C trong 4 giờ.

Phân tích, xác định các đặc trưng vật liệu

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu được chụp 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 đồng thời 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 $15-85^\circ$, phim lọc Ni và tại khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên sử dụng máy D8-Advance, Bruker, Đức tại các điều kiện đo cơ bản giống trường hợp ghi trên Siemens D5000, góc quét thay đổi từ $20-70^\circ$.

Quy trình xử lý

Bổ sung một lượng xác định tro bay đã biến tính vào thiết bị phản ứng. Thêm tiếp 500 mL nước chứa phẩm nhuộm RB 182 (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 để phân tích.

Các phương pháp phân tích

Hàm lượng RB 182 trong nước được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 609 nm (bước sóng hấp thụ đặc trưng của phẩm nhuộm). Hiệu quả xử lý màu (H, %) được xác định theo công thức:

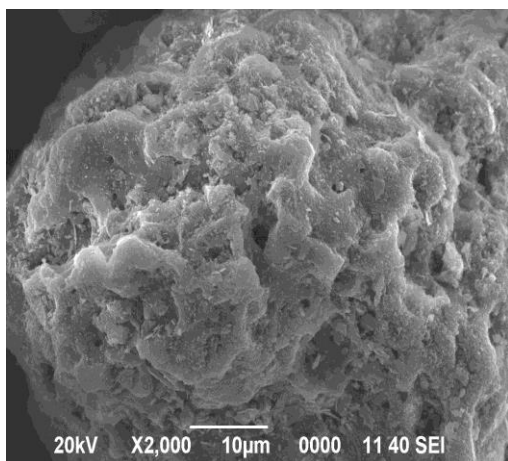
$$H(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$$

Trong đó C_o và C_t tương ứng là hàm lượng RB 182 trong nước ở thời điểm ban đầu và sau khi xử lý t phút.

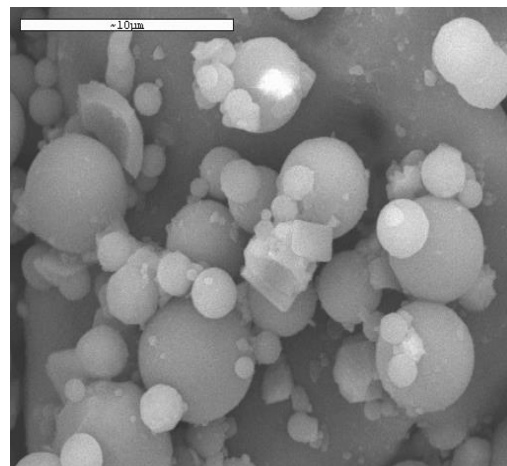
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**Phân tích đặc tính tro bay trước và sau khi biến tính**

Trong nghiên cứu này, đặc tính của tro bay trước và sau biến tính được tập trung phân tích trên ảnh SEM (Hình 2) và phổ EDX (Hình 3).

Ảnh SEM của mẫu tro bay trước biến tính (Hình 2a) và tro bay sau biến tính (Hình 2b) cho thấy quá trình biến tính cải thiện đáng kể đặc tính bề mặt của tro bay; sản phẩm sau biến tính có cấu trúc xốp với nhiều hốc trống, điều này tạo điều kiện thuận lợi cho các quá trình hấp phụ, xúc tác.

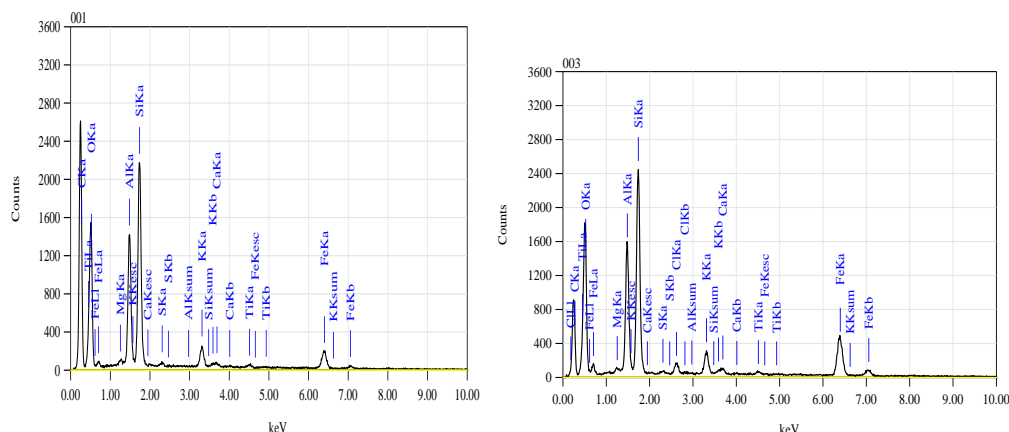


(a)



(b)

Hình 2. Ảnh SEM của mẫu tro bay trước biến (a) và sau biến tính (b)



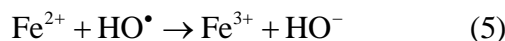
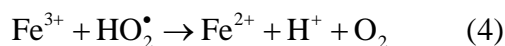
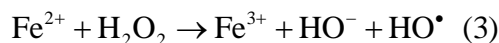
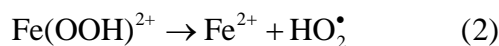
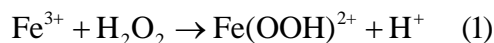
Hình 3. Phổ EDX của mẫu tro bay trước biến tính (a) và sau biến tính (b)

Mục tiêu của việc biến tính tro bay trong nghiên cứu này là gắn được các tiểu phân sắt vào cấu trúc tro bay và tồn tại dưới dạng Fe₂O₃ (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 3a và Hình 3b. Những phân tích chi tiết hơn cho thấy hàm lượng sắt tăng lên đáng kể sau quá trình biến tính, từ 3,35 % lên 12,27%. Sắt tồn tại trong cấu trúc của sản phẩm sau biến tính hoàn toàn dưới dạng Fe₂O₃, điều này được khẳng định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro bay sau biến tính (Hình 4b). Giản đồ trên Hình 4b cũng xuất hiện các vạch phản xạ đặc trưng của mullite (Al₆Si₂O₁₃) và của các hạt quartz (SiO₂); trong khi đó giản đồ này của tro bay trước biến tính (Hình 4a) chỉ ghi nhận sự hiện diện các phản xạ khoáng mullite (Al₆Si₂O₁₃), có nhiều nhiều nền và gần như không ghi nhận sự xuất hiện của sắt trong cấu trúc.

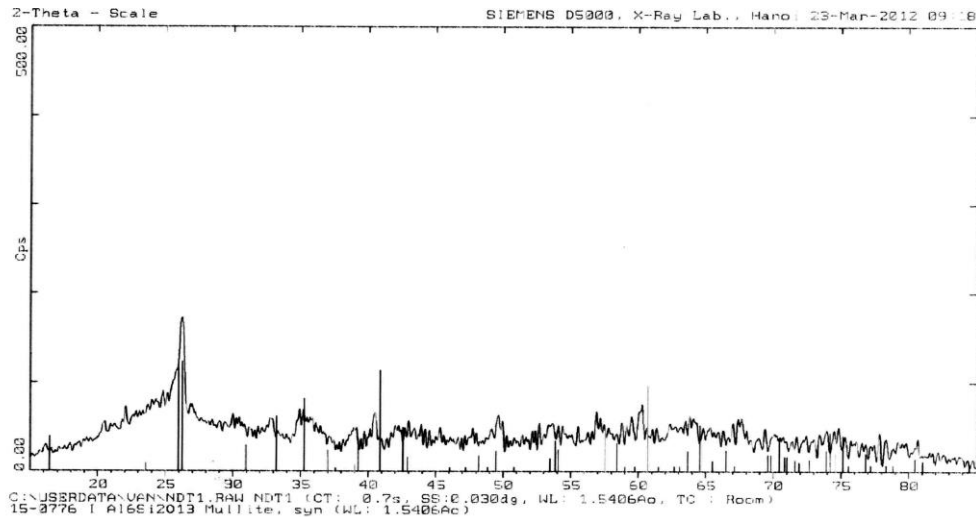
Ảnh hưởng của hàm lượng tro bay

Trong quá trình Fenton dị thể, hàm lượng xúc tác là một yếu tố ảnh hưởng mạnh tới hiệu suất xử lý. Ảnh hưởng của hàm lượng tro bay được khảo sát tại các giá trị 0,6; 0,8; 1; 1,2 và 1,4 g/l, trong 110 phút và hàm lượng H₂O₂ là 3,92 mM, pH 3.

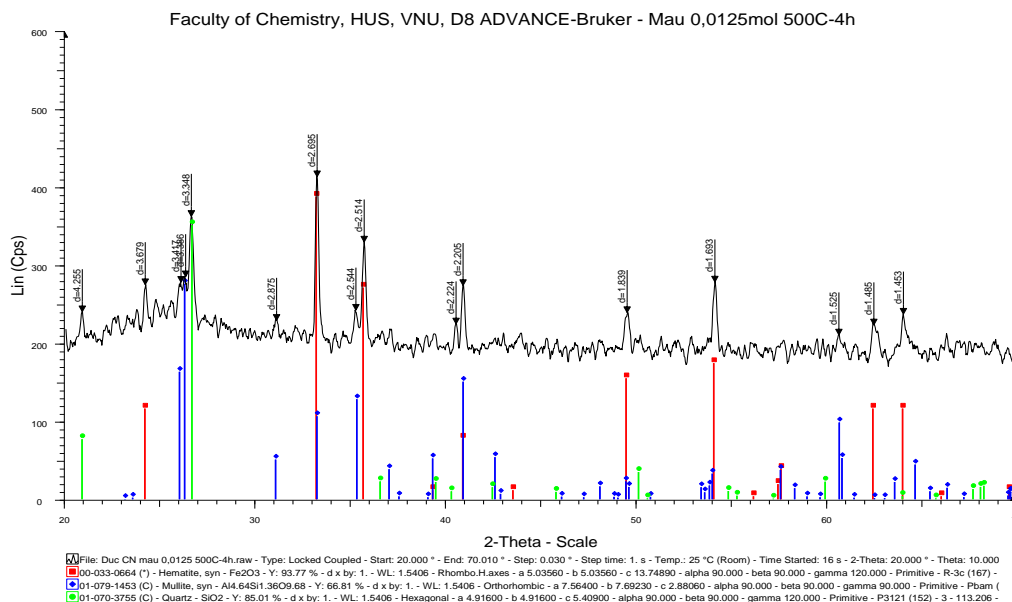
Từ những kết quả thực nghiệm trên Hình 5 có thể thấy khi hàm lượng xúc tác tăng thì hiệu suất phân hủy RB 182 có xu hướng tăng. Tuy nhiên, điều này chỉ thể hiện rõ khi hàm lượng xúc tác và thời gian xử lý chưa vượt quá 1 g/l. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác lên trên 1 g/l, hiệu suất xử lý có xu hướng giảm. Hiệu quả xử lý thay đổi không đáng kể sau khoảng 90 phút xử lý. 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 1 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 1 g/l; thời gian xử lý phù hợp khoảng 90 phút, khi đó hiệu suất phân hủy RB182 đạt xấp xỉ 90%.



(a)



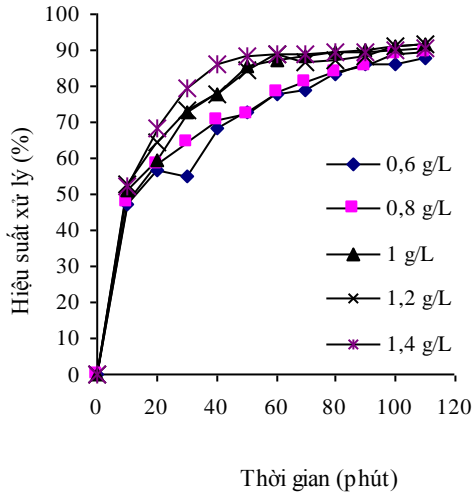
(b)

Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro bay trước (a) và sau (b) biến tính

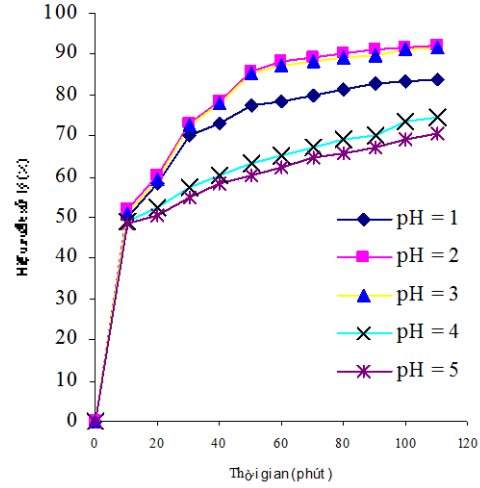
Ảnh hưởng của pH

pH là một trong những yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất tới hiệu suất phân hủy chất hữu cơ của các kỹ thuật oxy hóa tiên tiến [1, 3]. 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 1; 2; 3; 4 và 5 với hàm lượng H_2O_2 (3,92 mM) và tro bay (1 g/l). Kết quả nghiên cứu trong 110 phút được thể hiện trên Hình 6.

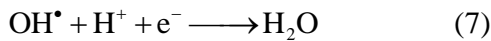
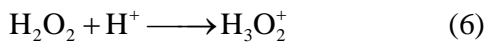


Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác



Hình 6. Ảnh hưởng của pH

Kết quả thực nghiệm trên hình 6 cho thấy quá trình xử lý diễn ra thuận lợi ở môi trường pH 2-3; sự khác biệt về hiệu quả xử lý khi tiến hành ở pH 2 và pH 3 là không đáng kể. Ở các giá trị pH khác, hiệu quả xử lý có giá trị thấp hơn, đặc biệt là ở các vùng pH > 3. Ở pH thấp (dưới 2), các phản ứng (4) và (1) diễn ra với tốc độ chậm vì lý do hydro peoxit có thể bền hóa do tồn tại ở dạng solvat hóa ($H_3O_2^+$); ion oxinoux khi được hình thành sẽ làm giảm khả năng phản ứng với các ion sắt. Bên cạnh đó, khi tiến hành ở pH thấp hơn 2, các gốc tự do hydroxyl có thể bị tiêu thụ bởi chính các ion H^+ [19]:

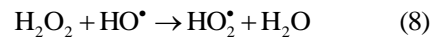


Ở pH > 4, hydro peoxit bị phân hủy khá nhanh và đây là lý do chính dẫn tới giảm hiệu suất của quá trình xử lý [19].

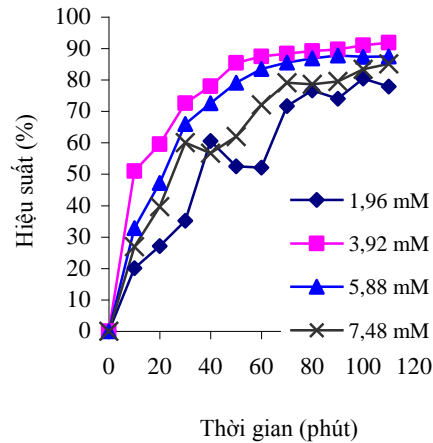
Ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit

Hình 7 thể hiện ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit tới hiệu suất phân hủy RB 182. Có thể nhận thấy tại các điều kiện nghiên cứu (pH 3, hàm lượng xúc tác 1 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 60 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]:



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



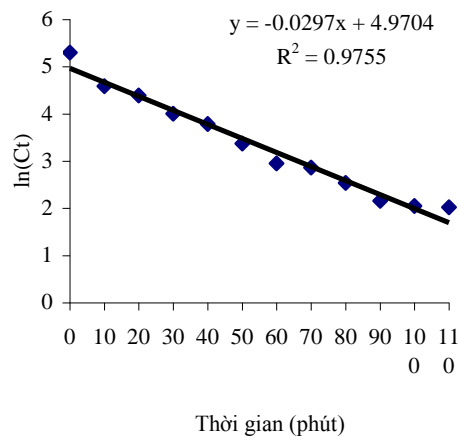
Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit

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:

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

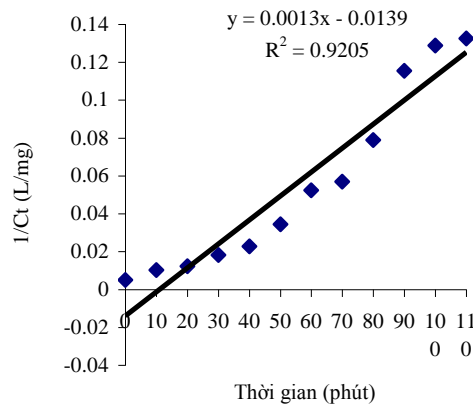
$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt \quad (\text{bậc hai})$$



(a)

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, bậc hai tương ứng được thể hiện trên Hình 8a và Hình 8b. Căn cứ trên những kết quả thực nghiệm này có thể nhận thấy quá trình phân hủy phẩm nhuộm RB 182 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 (0,9755) lớn hơn so với bậc hai (0,9205)). Hằng số tốc độ phân hủy RB 182 xác định được bằng thực nghiệm là $0,0297 \text{ phút}^{-1}$.



(b)

Hình 8. Xác định hằng số tốc độ phân hủy Reactive Blue 182 theo động học bậc 1 (a), bậc 2 (b)

KẾT LUẬN

Việc biến tính tro bay bằng muối sắt (III) clorua có thể cải thiện nhiều đặc tính của tro bay. Sản phẩm sau biến tính có thể ứng dụng với vai trò xúc tác Fenton dị thể trong mục tiêu phân hủy phẩm màu Reactive Blue 182. Nghiên cứu chỉ ra một số điều kiện phù hợp cho quá trình phân hủy Reactive Blue 182, cụ thể về hàm lượng xúc tác, hàm lượng hydro peoxit, pH và thời gian phản

ứng tương ứng là 1 g/L; 3,92 mM; 2-3 và 90 phút. Ở điều kiện phù hợp, hiệu suất xử lý màu đạt xấp xỉ 90% với hằng số tốc độ $0,0297 \text{ phút}^{-1}$ ($R^2 = 0,9755$).

LỜI CẢM ƠN: Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Bộ Khoa học Công nghệ với Đề tài KC.08.TN05/11-15.

Degradation of reactive blue 182 dye by heterogeneous Fenton reaction using modified fly ash/H₂O₂

• **Dao Sy Duc**

University of Science, VNU HN

• **Vu The Ninh**

Institute of Materials Science

ABSTRACT

In this paper, Fe³⁺ was immobilized in fly ash using a thermal procedure. Fe³⁺-modified fly ash was used as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of Reactive Blue 182 (RB 182). Some properties of raw and modified fly ashes were characterized by SEM, EDX and XRD techniques. 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 182 from aqueous solution. At the optimum conditions includes catalyst dose of 1 g/l; hydrogen peroxide of 3,92 mM; pH 3; contact time for 90 minutes; approximately 90% of RB 182 was removed; the kinetics fitted well for pseudo first-order reaction.

Keywords: Fly ash; heterogeneous Fenton; catalyst; Reactive Blue 182.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D.S. Duc, Degradation of Reactive Blue 181 Dye by Heterogeneous Fenton Technique using Modified Fly Ash, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 4083-4086 (2013).
- [2]. D.S. Duc, N.V. Noi, D.Q. Trung, V.T. Quyen, V.T. Ninh, Adsorption of Basic Red 46 onto Activated Carbon, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 16, 169-173 (2012).
- [3]. 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, 2A, 48-53 (2009).
- [4]. L. Yi, Z. Fu-Shen, Catalytic oxidation of methyl orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 158, 148-153 (2010).
- [5]. B. Shi, G. Li, D. Wang, C. Feng, H. Tang, Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 567-574 (2007).
- [6]. E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review,

- Environment International*, 30, 953-971 (2004).
- [7]. Y. Flores, R. Flores, A.A. Gallegos, Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 184-191 (2008).
- [8]. Fulya, A. Tulay, Ozbelge, Pre-ozonation of aqueous azo dye (Acid Red-151) followed by activated sludge process, *Chemical Engineering Journal*, 123, 109-115 (2006).
- [9]. A. Al-kdasl, A. Idris, K. Saed, C.T. Guan, Treatment of textile wastewater by Advanced oxidation processes - a review, *Global Nest: the Int. J.*, 6, 221-229 (2004).
- [10]. A. Arturo, Burbanoa, D. Dionysiou, T.S. Makram, L.R. Teri, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Research*, 39, 107-118 (2005).
- [11]. F.P. Van der Zee, S. Villaverde, Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - a short review of bioreactor studies, *Water Research*, 39, 1425-1440 (2005).
- [12]. H.B.H. Hameed, Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4, *Chemical Engineering Journal* 171, 912-918, (2011).
- [13]. I. Arslan-Alaton, G. Tureli, T. 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, 2-3, 142-153 (2009).
- [14]. I. Arslan-Alaton, B.H. Gursoy, J.E. Schmidt, Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dyes and Pigments*, 78, 117-130, (2008).
- [15]. A. Zhang, N. Wang, J. Zhou, P. Jiang, G. Liu, Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 68-73 (2012).
- [16]. A. Sakalis, D. Ansorgova, M. Holcapek, P. Jandera, A. Voulgaropoulos, Analysis of sulphonated azodyes and their degradation products in aqueous solutions treated with a new electrochemical method, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84, 875-888 (2004).
- [17]. P. Shukla, S. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M. Tadé, Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂, *Chemical Engineering Journal*, 164, 255-260, (2010).
- [18]. S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281, 438-445 (2011).
- [19]. J.H. Sun, S.P. Sun, G.L. Wang, L.P. Qiao, Degradation of azo dye Amido Black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74, 647-652 (2007).