

PHÂN HỦY PHENOL TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG QUÁ TRÌNH NỘI ĐIỆN PHÂN TRÊN VẬT LIỆU Fe-C

Đến tòa soạn 20-11-2019

Đỗ Trà Hương, Đinh Thị Minh Hằng

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Nguyễn Văn Tú

Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Nguyễn Anh Tiên

Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

REMOVAL OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY INTERNAL MICROELECTROLYSIS ON THE Fe-C MATERIALS

Fe-C materials are made from powder Fe and graphite carbon powder, then determine the characteristics of surface morphology, structure, composition by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Materials Fe-C is used removal of phenol from aqueous solution by internal microelectrolysis. The results show that with optimal conditions for phenol decomposition is pH of 4, contact time of 12 hours, material weight of 2,5 g, shaking rate of 200 revolutions per minute (rpm), phenol removal efficiency is 91,54%, with the initial concentration is 102,90 mg/L. The results show that materials Fe-C can be applied to remove phenol from aqueous solution by internal microelectrolysis.

Keywords. *Internal microelectrolysis, Fe-C, Removal, phenol, Aqueous solution.*

1. MỞ ĐẦU

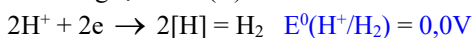
Trong những năm gần đây, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu và ứng dụng phương pháp nội điện phân vào quá trình tiền xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải công nghiệp. Phương pháp này được ứng dụng để xử lý các loại nước thải công nghiệp chứa các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học, có nồng độ chất ô nhiễm cao. Đối tượng nước thải có thể sử dụng phương pháp này là: nước thải dệt nhuộm, dược phẩm, công nghiệp giấy, công nghiệp sản xuất thuốc bảo vệ thực vật, công nghiệp sản xuất thuốc nổ, công nghiệp sơn mạ, công nghiệp lọc hóa dầu, công nghiệp sản xuất phân đạm và nước thải sinh hoạt, nước thải cốc hóa [1-10]. Nguyên lý của phương pháp nội điện phân: Hai vật liệu có thế điện cực khác nhau,

khi tiếp xúc tạo thành cặp vi điện cực, đối với hệ Fe-C, Fe-Cu sắt đóng vai trò anot, đồng hay cacbon là catot, tương tự như cặp vi pin trong ăn mòn kim loại. Với cặp vi pin có điện thế khoảng 1,2 V, dòng điện nhỏ cỡ μA xuất hiện, đóng vai trò tác nhân oxy hóa khử trong phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt điện cực. Do có nguyên lý như vậy, quá trình vi điện phân Fe-C, Fe-Cu còn gọi là quá trình nội điện phân (internal microelectrolysis). Từ đó cho thấy, có thể hòa tan sắt không cần sử dụng dòng điện ngoài, bằng cách thiết lập các cặp vi pin dưới dạng vật liệu tổ hợp **Fe-C hay Fe-Cu**, đây là ưu thế quan trọng trong kỹ thuật nội điện phân tiền xử lý nước thải [1-10]. Các phản ứng xảy ra trong quá trình nội điện phân như sau:

Phản ứng tại anot (Fe):



Phản ứng tại catot (C):



Nếu trong dung dịch có mặt các chất hữu cơ: RX (hợp chất clo hữu cơ), RNO_2 (hợp chất nitro vòng thơm), đây là các thành phần có khả năng nhận electron từ trên bề mặt anot (Fe kim loại), chúng bị khử theo phản ứng loại clo và amin hóa. Khi đó chất ô nhiễm sẽ chuyển thành các sản phẩm không độc hoặc ít độc hơn, dễ phân hủy bằng sinh học hơn

Để nâng cao hiệu quả xử lý nước thải cốc hóa có chứa phenol trong bài báo này chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như pH, thời gian xử lý, khối lượng vật liệu Fe-C, tốc độ lắc, nồng độ đến hiệu suất phân hủy phenol của vật liệu Fe-C trong môi trường nước.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Chế tạo vật liệu

Hóa chất: Bột Fe kích thước nhỏ hơn $50\mu\text{m}$, tinh khiết 99,9 % (PA, Trung Quốc), Bột graphit, kích thước hạt nhỏ $50\mu\text{m}$, tinh khiết 99,95 % (PA, Trung Quốc), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (PA, Trung Quốc).

Chuẩn bị mẫu: Mẫu vật liệu nội điện phân Fe-C được chế tạo như sau: Trộn hỗn hợp theo tỷ lệ về khối lượng 95 % Fe, 3 % graphit, 2% phụ gia kết dính bentonit. Vật liệu được ép thành khối, sấy ở $80 - 105^\circ\text{C}$ trong 2h, sau đó tiến hành nung kết khối ở $500 - 600^\circ\text{C}$, trong thời gian 4 h. Để nguội tự nhiên. Vật liệu sau đó được bảo quản trong bình hút ẩm (desiccator) để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

2.2. Khảo sát cấu trúc, thành phần, tính chất vật lý, đặc điểm bề mặt vật liệu Fe-C

Vật liệu Fe-C sau khi chế tạo được xác định đặc điểm bề mặt, thành phần bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng (EDS) (trên máy SEM-EDS, JSM 6610 LA - JEOL, Nhật Bản), các phép đo được tiến hành tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự. Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (trên máy Bruker, D5000), phép đo được tiến hành tại Khoa Hóa học - Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

2.3. Nghiên cứu phân hủy phenol

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy phenol được tiến hành khảo sát là: pH dung dịch, thời gian, khối lượng Fe-C, nồng độ phenol ban đầu ở nhiệt độ phòng, tốc độ lắc.

Ảnh hưởng của pH được thực hiện bằng cách cho 2,5 g vật liệu nội điện phân Fe-C vào bình tam giác chứa 100 mL dung dịch phenol có nồng độ ban đầu 100 mg/L, pH thay đổi từ 3-8, Tiến hành rung siêu âm 10 phút, lắc trên máy lắc với thời gian 12h, tốc độ lắc 200 vòng/phút. Dung dịch pH được điều chỉnh bằng các dung dịch HNO_3 và NaOH 0,1M.

Ảnh hưởng của thời gian phân hủy phenol được thực hiện bằng cách cho 2,5 g vật liệu nội điện phân Fe-C vào bình tam giác chứa 100 mL dung dịch phenol có nồng độ ban đầu 100 mg/L, ở pH bằng 4. Tiến hành rung siêu âm 10 phút sau đó lắc trong thời gian 2, 4, 6, 8, 10, 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút.

Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe-C được thực hiện bằng cách cho vào mỗi bình tam giác có dung tích 250 mL các khối lượng khác nhau của vật liệu lần lượt là: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 g. Cho tiếp vào mỗi bình tam giác trên 100 mL dung dịch phenol có nồng độ ban đầu 100 mg/L, ở pH bằng 4. Tiến hành rung siêu âm 10 phút, lắc 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút.

Ảnh hưởng của tốc độ lắc được thực hiện bằng cách đưa 2,5 g vật liệu vào bình tam giác chứa 100 mL dung dịch phenol có nồng độ ban đầu 100 mg/L có dung tích 250 mL, ở pH bằng 4. Tiến hành rung siêu âm 10 phút, lắc trong thời gian 12 giờ, tốc độ lắc thay đổi từ 150, 200, 250 vòng /phút).

Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của phenol được thực hiện bằng cách thay đổi nồng độ từ 51,13 đến 308,31 mg/L, giá trị pH bằng 4. Tiến hành rung siêu âm 10 phút, lắc 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút.

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng ($25^\circ\text{C} \pm 0,5$). Sau đó xác định lại nồng độ của phenol trong dung dịch. Nồng độ của phenol trước và sau khi xử lý bằng vật liệu Fe-C được xác định bằng phương pháp HPLC, thực hiện trên máy Hitachi UH5300 tại Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

Hiệu suất phân hủy phenol được tính theo công thức:

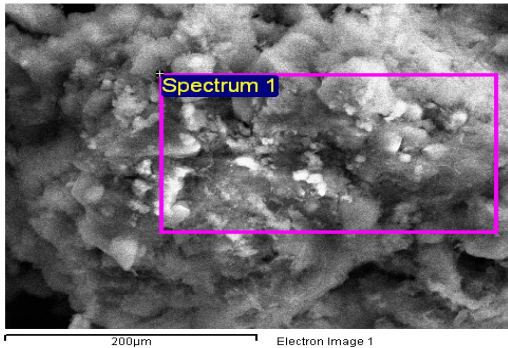
$$H \% = \frac{(C_0 - C_{cb})}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ dung dịch phenol ban đầu trước khi phân hủy (mg/L), C_{cb} là nồng độ dung dịch phenol sau khi phân hủy (mg/L), H là hiệu suất hấp phụ (%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

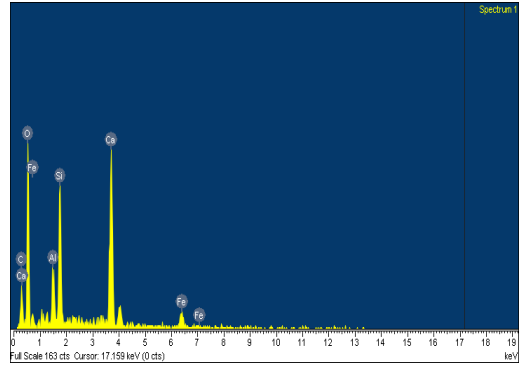
3.1. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý của vật liệu Fe-C

Kết quả phân tích ảnh SEM-EDS được chỉ ra ở trên hình 1,2 và bảng 1. Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy cấu trúc các hạt bột Fe, C được phân bố tương đối đồng đều trên bề mặt, kích thước nhỏ hơn $50\mu\text{m}$. Kết quả phân tích EDS (bảng 1) cho thấy, thành phần nguyên tố chính của vật liệu là Fe, C, O; ngoài ra có một số nguyên tố tạp chất khác như Si, Al, Ca. Sự xuất hiện của O trong kết quả phân tích cho thấy trong quá trình bảo quản mẫu bị oxi hóa nhiều trên bề mặt. Còn các các nguyên tố tạp chất khác (Si, Al, Ca) xuất hiện là do có trong thành phần chất phụ gia kết dính bentonit.



Hình 1: Ảnh SEM của vật liệu Fe-C

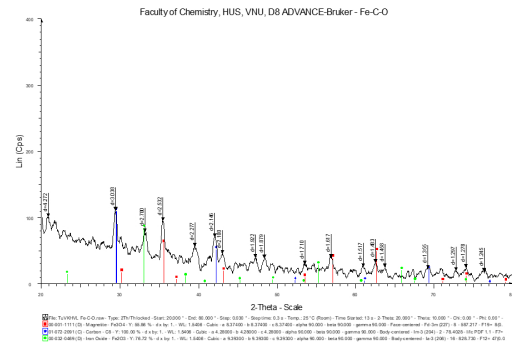
Kết quả phân tích XRD (hình 3) cho thấy Fe trong mẫu Fe-C bị oxi hóa nhiều, có xuất hiện cấu trúc của Fe_3O_4 và Fe_2O_3 trên bề mặt vật liệu. Có thể nhận thấy các pic của các oxit này tương ứng với các đỉnh ở $2\theta = 45,5^\circ$; $2\theta = 63^\circ$ của Fe_3O_4 , $2\theta = 36^\circ$ của Fe_2O_3 và $2\theta = 34,5^\circ$ của Fe xuất hiện ở cường độ thấp hơn.



Hình 2: Phổ EDS của vật liệu Fe-C

Bảng 1: Kết quả phân tích các nguyên tố

Nguyên tố	% khối lượng	% Nguyên tử
C K	14,59	23,57
O K	50,16	60,86
Al K	1,89	1,36
Si K	5,47	3,78
Ca K	5,40	2,61
Fe K	22,48	7,81
Totals	100,00	100,00



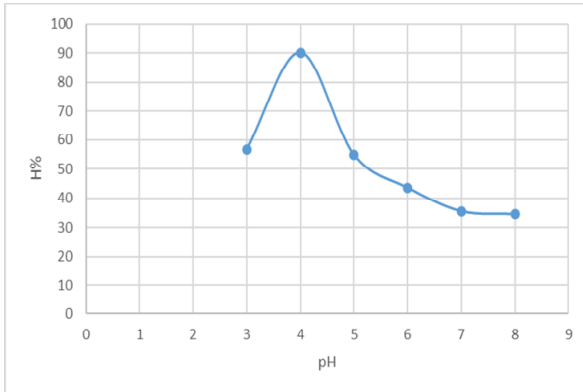
Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu Fe-C

3.2. Kết quả phân hủy phenol

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH thể hiện trong hình 4. Kết quả hình 4 cho thấy, với giá trị pH từ 3 đến 4, hiệu suất phân hủy phenol tăng dần đạt giá trị cao nhất 90,21 tại giá trị pH bằng 4. Khi giá trị pH tăng từ 5-7 thì hiệu suất phân hủy phenol lại giảm. Điều này có thể giải thích trong quá trình phân hủy phenol bao gồm các quá trình: quá trình phân hủy do tác động của vật liệu nội điện phân, quá trình hấp phụ,

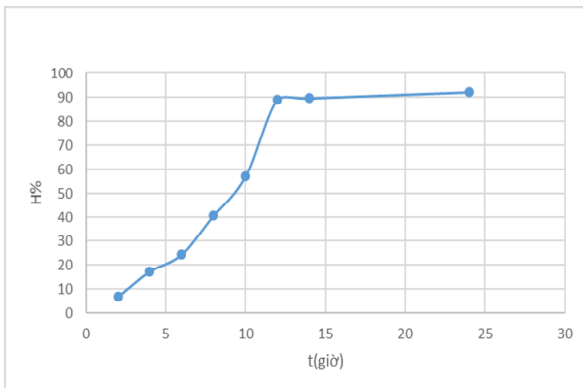
keo tụ cùng sắt hydroxit sinh ra. Ở giá trị pH thấp ($pH < 4$), quá trình phân hủy phenol tăng, tuy nhiên quá trình keo tụ lại giảm, do vậy hiệu suất phân hủy phenol chưa cao. Ở pH cao ($pH > 4$), quá trình phân hủy phenol giảm, tuy nhiên quá trình keo tụ tăng, do vậy hiệu suất phân hủy phenol cũng giảm dần. Vì vậy, pH bằng 4 có hiệu suất phân hủy phenol cực đại và chúng tôi chọn giá trị pH này cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý phenol bằng vật liệu Fe-C

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian

Kết quả được trình bày trên hình 5.



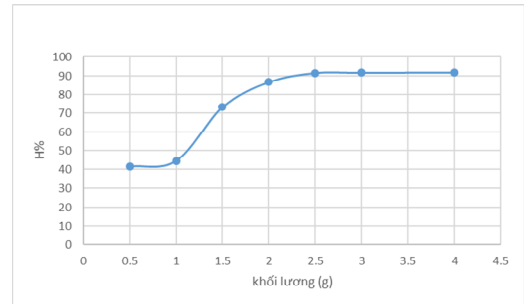
Hình 5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý phenol bằng vật liệu Fe-C

Kết quả hình 5 cho thấy, khi tăng thời gian từ 2 đến 12 giờ hiệu suất phân hủy phenol tăng đạt giá trị cực đại 88,88%. Trong khoảng thời gian từ 12 đến 22 giờ, hiệu suất phân hủy phenol tăng chậm và gần như ổn định. Vì vậy, chúng tôi chọn 12

giờ là thời gian tối ưu để phân hủy phenol của vật liệu nội điện phân Fe-C.

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Kết quả được trình bày ở hình 6.

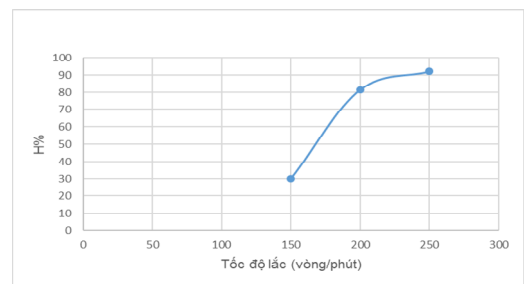


Hình 6: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của khối lượng vật liệu Fe-C đến hiệu suất xử lý phenol

Kết quả từ hình 6 cho thấy, khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,5 đến 2,5g thì hiệu suất phân hủy phenol tăng đạt giá trị cực đại 91,67%. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 2,5 đến 4 g thì hiệu suất phân hủy phenol tăng không đáng kể, gần như ổn định. Vì vậy, chúng tôi chọn khối lượng vật liệu 2,5g là khối lượng vật liệu tối ưu để phân hủy phenol của vật liệu nội điện phân Fe-C.

3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ lắc

Kết quả ảnh hưởng của tốc độ lắc đến hiệu suất phân hủy phenol được thể hiện trên hình 7.



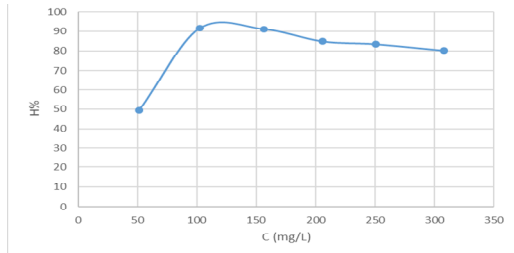
Hình 7: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng tốc độ lắc đến hiệu suất xử lý phenol của vật liệu Fe-C

Kết quả từ hình 7 cho thấy khi tăng tốc độ lắc thì hiệu suất phân hủy phenol cũng tăng. Điều này có thể được giải thích như sau: quá trình lắc sẽ ảnh hưởng tới việc cung cấp O_2 cho phản ứng hòa tan Fe, do vậy tốc độ lắc càng lớn thì

hiệu suất quá trình phân hủy phenol càng lớn sau đó **dần đạt tới giá trị** ổn định. Do đó, chúng tôi chọn tốc độ lắc 200 vòng/phút để phân hủy phenol của vật liệu nội điện phân Fe-C.

3.2.5. Ảnh hưởng nồng độ đầu của phenol

Kết quả được trình bày ở hình 8.

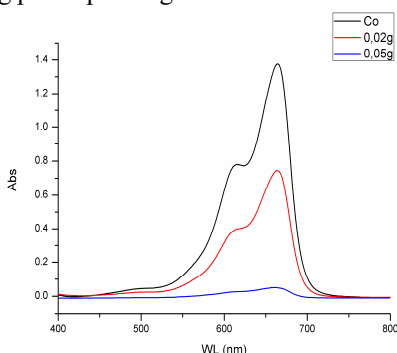


Hình 8: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ vật liệu Fe-C đến khả năng xử lý phenol

Kết quả từ hình 8 cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát, khi nồng độ tăng từ 51,13 đến 156,29 mg/L thì hiệu suất phân hủy Phenol tăng nhanh, nhưng trong khoảng nồng độ từ 156,29 đến 308,31 mg/L thì hiệu suất phân hủy Phenol giảm dần và ổn định. Tại giá trị nồng độ Phenol bằng 102,90 thì hiệu suất phân hủy đạt giá trị lớn nhất 91,54%. Phenol đã bị phân hủy gần như hoàn toàn.

3.2.5. Phân tích nồng độ phenol bằng HPLC

Kết quả phân tích dung dịch phenol nồng độ ban đầu là 102,90 mg/L bằng phương pháp HPLC khi không có và có 1,0; 2,5 g vật liệu nội điện phân Fe-C sau thời gian lắc 12 giờ, pH bằng 4, tốc độ lắc 200 vòng/phút được thể hiện trên hình 9. Kết quả phân tích HPLC cho thấy phenol đã bị phân hủy gần như hoàn toàn khi sử dụng khối lượng vật liệu là 2,5 g, thời gian lắc 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút ở pH bằng 4.



Hình 9: Các đường HPLC của mẫu dung dịch chứa phenol theo thời gian xử lý.

- Đường 1 : Mẫu phenol ban đầu (102,90 mg/L).

- Đường 2: Mẫu phenol có 1,0 g vật liệu Fe-C, thời gian lắc 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút, ở pH bằng 4.

- Đường 3: Mẫu phenol có 2,5 g vật liệu Fe-C, thời gian lắc 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút, ở pH bằng 4.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được mẫu vật liệu nội điện phân Fe/C đi từ nguyên liệu bột Fe và bột graphit. Vật liệu sau khi chế tạo được xác định đặc điểm bề mặt, cấu trúc, thành phần bằng phương pháp phổ hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán năng lượng (EDS).

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân hủy phenol như: pH, thời gian, khối lượng vật liệu Fe-C, nồng độ đầu phenol, tốc độ lắc đến hiệu suất phân hủy phenol. Kết quả cho thấy tại giá trị pH bằng 4, thời gian lắc 12 giờ, tốc độ lắc 200 vòng/phút, khối lượng vật liệu Fe-C là 2,5 g, ở nhiệt độ phòng ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$), nồng độ phenol ban đầu bằng 102,90 mg/L thì hiệu suất phân hủy phenol là 91,54%. Từ các kết quả trên cho thấy, vật liệu Fe-C chế tạo có thể được áp dụng vào trong thực tế để xử lý nước thải công nghiệp trong môi trường nước trước khi xử lý bằng phương pháp sinh học.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài Khoa học và Công nghệ Cấp bộ, mã số B2019-TNA-10

5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Do Tra Huong, Nguyen Van Tu, Nguyen Anh Tien, Hoang Minh Hao, Nguyen Phuong Chi, "Removal of methylene blue from aqueous solutions by internal microelectrolysis on the Fe-C materials", *Vietnam Journal of Chemistry*, Vol 57, No 2E12, pp 63-68 (2019).

2. Mengmeng Kang, Qingguo Chen, Jingjing Li, Mei Liu, Yisong Weng, "Preparation and study of a new type of Fe-C microelectrolysis filler in oil-bearing ballast water treatment", *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04480> (2019).

3. Xiaoying Zheng MengqiJin, Xiang Zhou, Wei Chen, DanLu, YuanZhang, Xiaoyao Shao, “Enhanced removal mechanism of iron carbon micro-electrolysis constructed wetland on C, N, and P in salty permitted effluent of wastewater treatment plant”, *Science of the Total Environment*, **649**, pp 21-30 (2019).
4. Longlong Zhang, Qinyan Yue, Kunlun Yang, Pin Zhao, Baoyu Gao, “Analysis of extracellular polymeric substances (EPS) and ciprofloxacin-degrading microbial community in the combined Fe-C microelectrolysis - UBAF process for the elimination of high-level ciprofloxacin”, *Chemosphere*, **193**, pp 645e654 (2018).
5. Yan Wang, Xianwei Wu, Ju Yi, Lijun Chen, Tianxiang Lan and Jie Dai, “Pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fe/C micro-electrolysis combined with H₂O₂ process”, *Water Science & Technology*, doi: 10.2166/wst..**244** (2018).
6. Weiwei Ma, Yuxing Han, ChunyanXu, Hongjun Han, Wencheng Ma, Hao Zhu Kun Li,Dexin Wang, “Enhanced degradation of phenolic compounds in coal gasification wastewater by a novel integration of micro-electrolysis with biological reactor (MEBR) under the micro-oxygen condition”, *Bioresource Technology*, **251**, pp 303-310 (2018).
7. Mingyou Liua, Lu Wang, Xianying Xiaoa, Zhibin He, “Fe/C micro electrolysis and Fenton oxidation process for the removal of recalcitrant colored pollutants from mid-stage pulping effluent”, *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 3(3), pp 118-122 (2018).
8. Qinhong Ji, Salma Tabassum, Sufia Hena, Claudia G. Silva, Guangxin Yu, Zhenjia Zhang. “A review on the coal gasification wastewater treatment technologies: past, present and future outlook”, *Journal of Cleaner Production*, **126**, 38-55 (2016).
9. Qian Zhao, Yu Liu. “State of the art of biological processes for coal gasification wastewater treatment”. *Biotechnology Advances*, **3**, 1064 –1072 (2016).
10. Lili Xu, Jun Wang, Xiaohui Zhang, Deyin Hou, Yang Yu, “Development of a novel integrated membrane system incorporatedwith an activated coke adsorption unit for advanced coal gasification wastewater treatment”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **484**, 99–107 (2015).