

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG TÁI SINH CỦA SÉT HỮU CƠ CHỐNG NHÔM TRONG QUÁ TRÌNH XỬ LÝ PHẨM XANH TRỰC TIẾP DB - 53

Nguyễn Thị Ánh Tuyết

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Tóm tắt

Sau khi biến tính bentonite bằng benzyl hexadecyl dimetyl amoni clorua (BHDDMA) và ion kim loại nhôm, vật liệu có khả năng hấp phụ chất hữu cơ rất cao. Nếu thải trực tiếp ra môi trường, chính loại vật liệu trên gây ô nhiễm môi trường thứ cấp. Với nghiên cứu này, tác giả tiến hành nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu sét hữu cơ chống nhôm bằng phương pháp oxi hóa với tác nhân xúc tác H_2O_2 30% ở điều kiện thường, phản ứng được tiến hành theo mô phỏng của thiết bị phản ứng gián đoạn. Kết quả của nghiên cứu cho thấy rằng vật liệu sét hữu cơ chống nhôm có khả năng hấp phụ tốt hợp chất DB - 53, ngay cả khi tái sinh lần thứ 4 vẫn cho khả năng hấp phụ DB - 53 rất tốt.

Từ khóa: Sét hữu cơ chống nhôm; Vật liệu tái sinh; Phổ hồng ngoại.

Abstract

Research on regeneration ability of organic Al - pillared clays in the direct treatment with Blue DB - 53

After Bentonite being combined with benzyl hexadecyl dimethyl ammonium chloride (BHDDMA) and Aluminum metal ion, this material has great ability to adsorb organic matter. If it is discharged directly into the environment, it causes the secondary environmental pollution environment. This study researched on the regeneration ability of organic Al - pillared clays by oxidation method with 30% H_2O_2 catalyst under normal conditions, the reaction is conducted according to the simulation of interrupt reaction equipment. The results of the study showed that organic Al - pillared clays material has good adsorption capacity of DB - 53 compound, even when the 4th regeneration still gives good absorption capacity of DB - 53.

Keywords: Organic Al - pillared clays; Regeneration material; Infrared spectroscopy.

1. Mở đầu

Trong vài năm trở lại đây, mối quan tâm ngày càng tăng do lượng nước thải của ngành công nghiệp ngày càng lớn có chứa các chất hữu cơ độc hại, tác động tiêu cực đến hệ sinh thái và nhân loại. Hàng loạt phương pháp được đưa ra để loại bỏ các chất gây ô nhiễm môi trường thứ cấp trong đó có phương pháp oxi hóa có sử dụng chất xúc tác.

Nhóm tác giả [1] đã nghiên cứu sử dụng TiO_2 để tái sinh sét hữu cơ với bước

sóng ngắn ($\lambda > 254$ nm) xử lý được 99% 2 - clophenol hấp phụ bị phân hủy trong thời gian 160 phút. Năm 2002, Nhóm tác giả [2] đã nghiên cứu sử dụng H_2O_2 tái sinh sét chống sắt trong quá trình xử lý loại bỏ 4 - nitrophenol rất tốt với tỉ lệ 3 mol H_2O_2 /1 mol 4 - nitrophenol. Năm 2003, Nhóm tác giả [3] đã nghiên cứu đánh giá hiệu suất của chất xúc tác hidro peroxit tới quá trình hấp thụ nước thải chứa hợp chất phenol với kết quả loại bỏ 87,9% chất hữu cơ ở pH = 5, nhiệt độ 50°C trong thời gian

180 phút và đặc biệt cấu trúc của vật liệu không thay đổi.

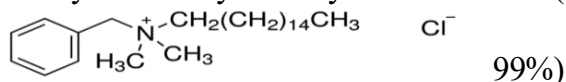
Tại Việt Nam, Nhóm tác giả [4] đã nghiên cứu đánh giá cho thấy hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO_2 tốt nhất trong phản ứng phân hủy axit organo 10.

Với nhiều phương pháp tái sinh vật liệu sét chống hữu cơ đã được nghiên cứu ở trên. Trong đó, phương pháp sử dụng tác nhân hóa học hoặc tác nhân có sự phụ trợ của ánh sáng hoặc nhiệt trong quá trình tái sinh. Các tác nhân ở trên giúp quá trình tái sinh đạt hiệu quả nhanh hơn trong thời gian không quá dài. Trong bài báo này, tác giả tiến hành tái sinh bằng phương pháp oxi hóa, với tác nhân oxi hóa H_2O_2 30% ở điều kiện thường. Phản ứng được tiến hành theo mô phỏng của thiết bị phản ứng gián đoạn.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Bentonit sử dụng trong nghiên cứu này được sản xuất ở Thanh Hóa. Benzyl hexadecyl dimetyl amoni clorua (



mua từ Sigma - Aldrich. Các hoá chất khác như DB - 53 (95%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 98%), axit sunfuric (H_2SO_4 98%), dung dịch đệm amoni ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), nhôm clorua (AlCl_3), natri hidroxit (NaOH) và Hydropeoxit 30% (H_2O_2) đều mua từ Trung Quốc.

2.2. Chế tạo vật liệu tái sinh

Điều chế dung dịch chống: Lấy 50 ml dung dịch AlCl_3 vào cốc điều nhiệt ở 65°C trong vòng một giờ. Nhỏ từ từ 100 ml dung dịch NaOH vào với tốc độ 0,5 ml/phút. Dung dịch được già hóa tại nhiệt độ phòng trong 18 giờ để nguội [5].

Quy trình tổng hợp vật liệu sét hữu cơ chống nhôm [6]:

Cho 10g sét vào nước tạo huyền phù.

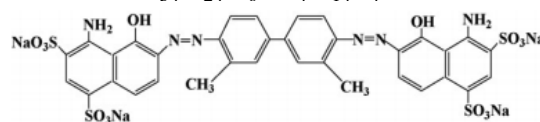
Nhỏ từ từ dung dịch chống nhôm vào huyền phù với tốc độ 2 ml/phút. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ phòng trong 12 giờ và giữ qua đêm. Lọc rửa bằng nước để loại hết ion Cl^- . Làm khô ở 80°C . Nung 400°C trong thời gian 3 giờ. Nghiền nhỏ, thu được sét chống nhôm.

Điều chế sét hữu cơ chống nhôm: Hòa tan 1 gam sét chống nhôm vào 50 ml H_2O_2 trong cốc chịu nhiệt. Điều chỉnh hỗn hợp thu được ở $\text{pH} = 9$, gia nhiệt ở 65°C trong 2 giờ. Tiếp đó, hòa tan muối benzyl hexadecyl dimetyl amoni clorua với lượng xác định trong ancol etylic 98 %, thu được hỗn hợp. Nhỏ từ từ hỗn hợp này vào huyền phù của sét chống nhôm, tiến hành phản ứng ở 65°C trong 3 giờ. Ngừng cấp nhiệt và để già hóa qua đêm ở nhiệt độ phòng. Lọc, rửa bằng nước nóng ở 45 - 55°C cho tới khi loại bỏ hoàn toàn ion Cl^- . Sấy khô và nghiền mịn ta thu được sét hữu cơ chống nhôm.

Điều chế vật liệu tái sinh: Lấy 10 g vật liệu đã bão hòa hấp phụ, được lọc và sấy ở 65°C , nghiền mịn cho vào cốc, thêm nước tới thể tích 500 ml, tiến hành khuấy với tốc độ 400 vòng/phút trong thời gian 2 giờ. Thêm lượng H_2O_2 theo tỉ lệ thích hợp [2]. Tiến hành lọc, thu hồi vật liệu, sấy và nghiền mịn. Xác định cấu trúc đặc trưng của vật liệu bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR). Có thể nghiên cứu khả năng tái sinh nhiều lần theo phương pháp trên.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ DB - 53 (Direct blue 53)

Phẩm xanh trực tiếp DB - 53 (Direct blue 53) thuộc loại hợp chất phenol có công thức $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$



Nghiên cứu

Quá trình hấp phụ được tiến hành theo phương thức gián đoạn. Lấy 100 ml DB - 53 nồng độ từ 0 đến 1000 mg/l cho vào bình nón dung tích 250 ml, sau đó thêm 0,1 g vật liệu hấp phụ và khuấy liên tục trong một thời gian xác định để đạt cân bằng hấp phụ. Nồng độ DB - 53 được xác định đối với phần nước lọc.

2.4. Phương pháp phân tích

Đặc trưng vật liệu hấp phụ được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X ghi trên máy ADVANCE - Bruker, phổ hồng ngoại đo trên máy Nicolet Magna - IR Spectrometer, phương pháp phân tích nhiệt đo trên máy Shimadzu DTA - 50H. Nồng độ DB - 53 được xác định bằng phương pháp so màu trên máy UV - VIS Novaspec II.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu sét hữu cơ chống nhôm

Bảng 1. Kết quả khảo sát tỉ lệ $H_2O_2/1$ gam VL và thời gian phân hủy DB - 53

Tỉ lệ $V_{H_2O_2}/1g$ VL	Thời gian phân hủy hết DB - 53 (giờ)	% DB - 53 bị phân hủy
1:1	128	65%
3:1	58,75	68%
6:1	49	90%
9:1	80	70%

Từ bảng trên, tác giả nhận thấy tỉ lệ $H_2O_2/1$ gam VL là 6:1 có kết quả phân hủy DB - 53 tốt nhất. Trong các lần tái sinh tiếp theo, thêm tỉ lệ $H_2O_2/1$ gam VL là 6:1.

b) Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu

Trong nghiên cứu này, tác giả tiến hành tái sinh vật liệu 4 lần, sau mỗi lần tái sinh xác định đặc trưng của vật liệu bằng phương pháp phổ IR và sử dụng vật liệu tái sinh (VLTS) hấp phụ DB - 53 theo

Sau khi chế tạo thành công sét hữu cơ chống nhôm với kết quả [7]:

- Khảo sát thông số bề mặt đặc trưng của sét hữu cơ chống nhôm có khoảng cách lớp là 17\AA , xuất hiện các nhóm chức amin bậc 4 trên vật liệu hấp phụ.

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ DB - 53 của sét hữu cơ chống nhôm.

+ pH tối ưu: 2

+ Thời gian hấp phụ: 100 phút

- Dung lượng hấp phụ cực đại: 714 mg/g.

3.2. Khảo sát khả năng tái sinh của sét hữu cơ chống nhôm

a) Khảo sát tỉ lệ $H_2O_2/1$ gam Vật liệu (VL)

Theo quy trình 2.2, tác giả tiến hành khảo sát tỉ lệ $H_2O_2/1$ gam VL thay đổi từ 1:1; 3:1; 6:1; 9:1 để phân hủy hết lượng DB - 53.

mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Phương trình hấp phụ có dạng:

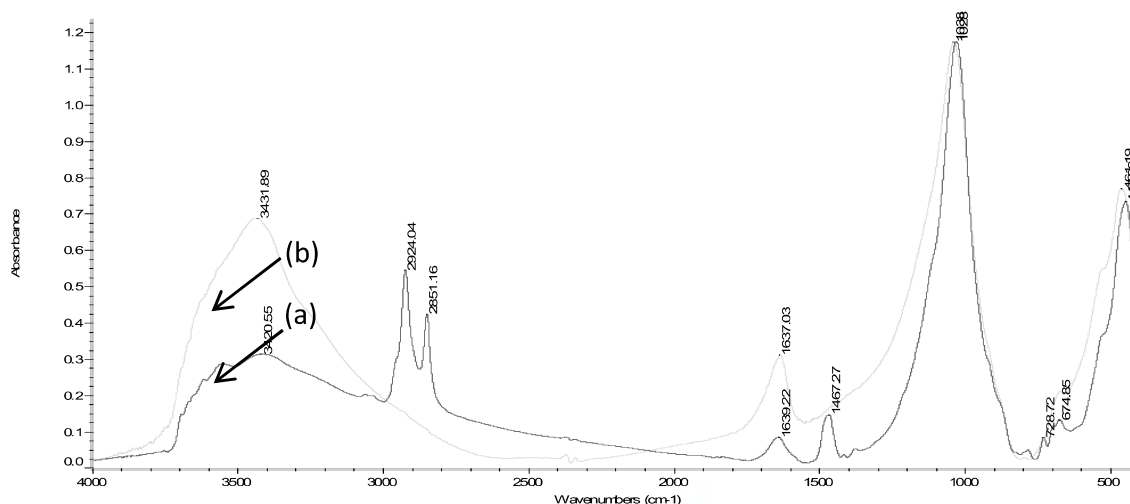
$$q = q_{max} \cdot \frac{K_a \cdot C_f}{1 + K_a \cdot C_f}$$

q: Dung lượng hấp phụ tại thời điểm khảo sát

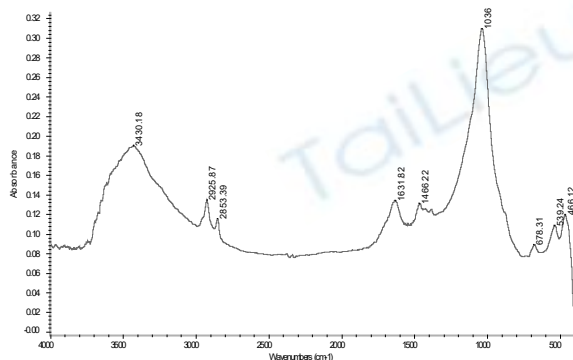
q_{max} : Dung lượng hấp phụ cực đại

C_f : Nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ

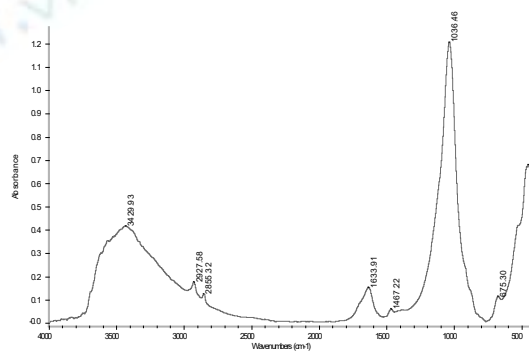
K_a : Hằng số



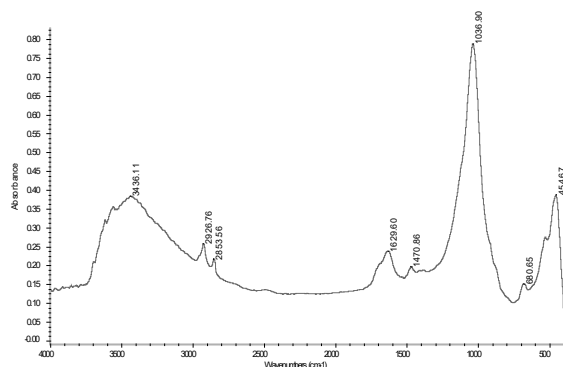
Hình 1: Phổ IR của bentonit (a) và sét hữu cơ chống nhôm (b)



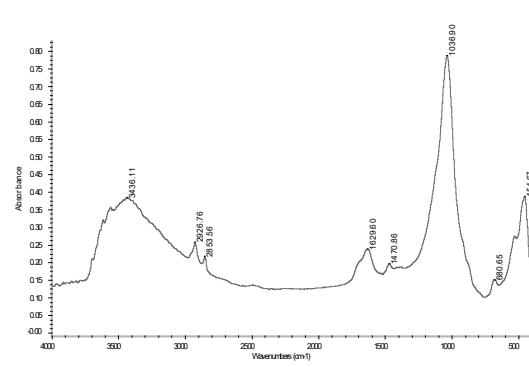
Hình 2: Phổ IR của VLTS 1



Hình 3: Phổ IR của VLTS 2



Hình 4: Phổ IR của VLTS 3



Hình 5: Phổ IR của VLTS 4

Kết quả thực nghiệm trên cho thấy, các peak dao động, đặc trưng cho BHDDMA gắn vào vật liệu vẫn còn đặc trưng cho dao động -CH₃ và -CH₂ trong anky (2853 - 2925 cm⁻¹) và -CN trong amin bậc 4 (1466 - 1470 cm⁻¹) sau 4 lần tái sinh. Ngoài ra còn các pic khác đặc trưng cho bentonit như: đám phổ biến dạng Si - O trong tứ diện SiO₄ (420 - 470

cm⁻¹), đám phổ đặc trưng cho liên kết Al - O trong bát diện Al₂O₃ nằm trong vùng 815 cm⁻¹, nhóm OH⁻ trong mạng lưới nằm trong vùng 3436 - 3440 cm⁻¹ [8]. Sau 4 lần tái sinh vật liệu chất hữu cơ BHDDMA được chèn vào bentonit không bị mất đi.

Bảng 2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ DB - 53 của VLTS

VLTS	q max (mg/g)	R ²	% hấp phụ so với VL ban đầu
Ban đầu	714	0,9993	
VLTS 1	385	0,9939	54%
VLTS 2	370	0,994	51,82%
VLTS 3	357	0,977	50%
VLTS 4	385	0,95	54%

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá tốt khả năng hấp phụ DB - 53 của vật liệu sau các lần tái sinh với dung lượng hấp phụ cực đại rất cao, tỉ lệ % hấp phụ DB - 53 so với vật liệu ban đầu $\geq 50\%$.

4. Kết luận

Vật liệu sét hữu cơ chống nhôm có khả năng hấp phụ tốt hợp chất DB - 53, ngay cả khi tái sinh lần thứ 4 vẫn cho khả năng hấp phụ DB - 53 rất tốt. Đặc biệt, trên phổ hồng ngoại vẫn còn các dao động đặc trưng cho liên kết hữu cơ trong amin bậc 4 BHDDMA, cho thấy khả năng tồn tại BHDDMA sau khi tái sinh bằng phương pháp oxi hóa. Từ kết quả trên mở ra hướng sử dụng nguồn nguyên liệu bentonite sẵn có tại Việt Nam để tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ và xử lý tốt hợp chất DB - 53 cũng như các chất hữu cơ gây ô nhiễm nguồn nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. István Ilisz and András Dombi, Károly Mogyorósi, András Farkas, and Imre Dékány (2002). *TiO₂ - Based Photocatalytic Degradation of 2 - Chlorophenol Adsorbed on Hydrophobic Clay*. *Environ. Sci. Technol*, 36 (16), trang 3618 - 3624.

[2]. L. Chirchi, A. Ghorbel (2002). *Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4 - nitrophenol degradation by H₂O₂*. *Applied Clay Science*, số 21, trang 271 - 276.

[3]. Cezar Catrinescu, Carmen Teodosiu, Matei Macoveanu, Jocelyne Miehe-Brendle!, Ronan Le Dred (2003).

Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research* 37, trang 1154 - 1160.

[4]. Nguyễn Văn Dũng, Phạm Thúy Loan, Đào Văn Lượng, Cao Thế Hà (2006). *Nghiên cứu điều chế vật liệu xúc tác quang hóa TiO₂ từ sa khoáng Ilmenite*. Phần III: Đánh giá hoạt tính quang hóa xúc tác của TiO₂ trong phản ứng quang phân hủy Axit orange 10. *Tạp chí phát triển KH&CN*, Tập 9, số 1, trang 25 - 31.

[5]. Barbara Witthuhn, Peter Klauth, Erwin Klumpp, Hans - Dieter Narres, Holger Martinius (2005). *Sorption and biodegradation of 2,4 - dichlorophenol in the presence of organoclays*. *Applied Clay Science*, Số 28, tr. 55 - 66.

[6]. M.Sergio, M. Musso, J. Medina and W. Diano (2006). *Aluminum - Pillaring of a Montmorillonitic Clay: Textural Properties as a Function of the starting Mineral Particle size*. <http://www.azom.com/oars.asp>.

[7]. Nguyễn Thị Ánh Tuyết (2016). *Tổng hợp vật liệu sét hữu cơ chống nhôm để xử lý DB - 53 trong nguồn nước ô nhiễm*. *Tạp chí Khoa học Tài nguyên và Môi trường*, Số 13, trang 12 - 18.

[8]. Nguyễn Đình Triệu (1999). *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*. NXB Đại học quốc gia Hà Nội, 1999.

BBT nhận bài: 28/02/2019; Phản biện xong: 12/3/2019