

SỬ DỤNG QUY TRÌNH FENTON HÒA TAN BỤI ĐỒNG THAU: NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH HÒA TAN ĐỒNG

NGUYỄN VĂN PHƯƠNG*, NGUYỄN XUÂN TÒNG

Viện Khoa học Công nghệ & Quản Lý Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

*Tác giả liên hệ: nvphccb@gmail.com

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstih.v62i02.4775>

Tóm tắt. Bụi thải từ các cơ sở gia công đánh bóng đồng thau có hàm lượng đồng cao, có giá trị kinh tế cần phải thu hồi. Hòa tan đồng từ bụi thải trong gia công đồng thau dựa trên phản ứng Fenton là một giải pháp thủy luyện rất đáng quan tâm vì lợi ích kinh tế và môi trường. Phương pháp thiết kế thí nghiệm được sử dụng để xác định các thông số phù hợp bao gồm pH, hàm lượng Fe^{2+} , tốc độ khuấy và hàm lượng H_2O_2 cho quá trình hòa tan đồng từ bụi đồng thau. Các mô hình động học và các thông số động học cũng đã được xác định. Kết quả cho thấy hiệu suất hòa tan đồng đạt 97%, cùng với các hằng số vận tốc hòa tan lớn nhất trong quá trình phản ứng xảy ra tại pH 1, $[Fe^{2+}]$ 0,1M, tốc độ khuấy 60 vòng/phút, hàm lượng H_2O_2 1,8% với lưu lượng 1 mL/phút, trong 2 giờ khảo sát. Dữ liệu động học đã cho thấy có thể sử dụng mô hình động học bậc 1 để giải thích động học quá trình hòa tan đồng từ bụi đồng thau và cơ chế của quá trình được kiểm soát theo cơ chế phản ứng hóa học bề mặt. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy quá trình Fenton có thể sử dụng để hòa tan đồng từ bụi đồng thau làm cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo như điện phân thu hồi đồng kim loại hay sản xuất hóa chất.

Từ khóa: Quá trình Fenton, đồng, ngâm chiết, bụi đồng thau, thu hồi.

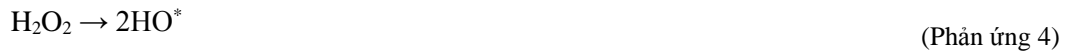
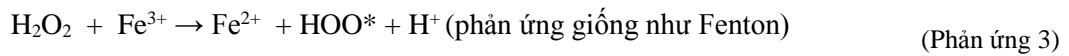
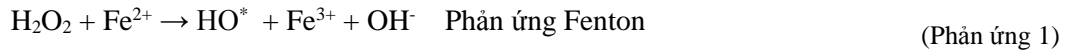
1. GIỚI THIỆU

Đồng (Cu) là kim loại màu quan trọng thứ hai (sau nhôm) và đang được sử dụng trong nhiều ngành từ xây dựng, máy móc đến điện tử và viễn thông [1]. Các chất thải chứa đồng có giá trị cao cần phải thu hồi theo cả quan điểm kinh tế và bảo vệ môi trường. Các phương pháp được sử dụng để thu hồi đồng chủ yếu dựa trên các quy trình cơ học, nhiệt luyện và thủy luyện. Các phương pháp thủy luyện chi phí ít hơn, dễ dự đoán và dễ kiểm soát hơn so với phương pháp xử lý khác [2]. Công nghệ thủy luyện (hòa tách hay ngâm chiết) lại cho thấy ưu điểm vượt trội khi tỷ lệ thu hồi cao, năng lượng tiêu thụ thấp, dung dịch sau thu hồi có thể sản xuất hóa chất (đồng sulfat) hay thu hồi đồng kim loại bằng phương pháp điện phân [3, 4].

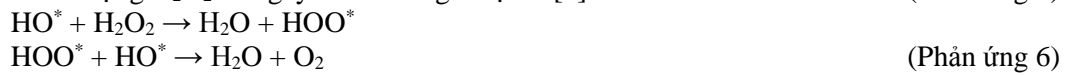
Các làng nghề gia công, đánh bóng, gia công kim loại đồng thau (bụi đánh bóng sản phẩm mỹ nghệ trong thờ cúng, van, co nối, T nối trong ngành nước) đã có từ lâu ở Gò Vấp, TpHCM và các tỉnh lân cận như các làng nghề ở Bến Lức - Long An, ở Long Định - Tiền Giang. Quá trình sản xuất gia công kim loại đồng thau dẫn đến các dòng thải như bụi, xỉ có hàm lượng đồng cao nhưng thu hồi bằng phương pháp nhiệt luyện gây ô nhiễm môi trường và hiệu suất thu hồi thấp do bụi quá mịn, dễ bị oxy hóa trong không khí; do đó, chiết xuất đồng, kẽm bằng các quá trình ngâm chiết có vẻ hiệu quả hơn. Các quy trình luyện kim thủy luyện cũng linh hoạt để xử lý các chất thải kim loại do dễ dàng kiểm soát các mức độ tạp chất khác nhau [5]. Nghiên cứu quá trình thủy luyện sử dụng Fe^{3+} để hòa tan đồng kim loại, trong đó, Fe^{3+} có xu hướng hoạt động như một chất oxy hóa đóng một vai trò rất quan trọng trong việc đẩy nhanh quá trình hòa tan đồng kim loại [2]. Tuy nhiên, theo nghiên cứu của Ferron, dung dịch sau ngâm chiết cho hàm lượng Fe tổng (~ 41 g/L) cao sẽ đặt ra những thách thức nhất định cần giải quyết về vấn đề làm tinh khiết Cu và môi trường [6]. Nghiên cứu sử dụng chất oxy hóa cũng đã được xem xét như sử dụng ngâm chiết tuần hoàn như hỗn hợp SO_2/O_2 trong quá trình ngâm chiết Cu [6], ngâm chiết trong với hệ $H_2O_2 - HCl$ [7], hay ngâm chiết chỉ sử dụng H_2O_2 [8], tuy nhiên hiệu quả hòa tan không như mong đợi.

Quá trình Fenton dựa trên việc tạo ra các gốc hydroxyl hoạt hóa bằng sự kết hợp của peroxit (chủ yếu là hydro peroxit) và các ion sắt trong điều kiện axit. Các gốc hydroxyl có thể cho một điện tử với bất kỳ chất nào có trong dung dịch để tạo thành anion và cũng có thể lấy một điện tử để bù đắp cho nguyên tử bị thiếu của chúng [9]. Gốc tự do hydroxyl là chất oxy hóa mạnh với thế oxy hóa 2,80 V so với ôzôn (2,07 V) và clo (1,36 V) [14], và có thể oxy hóa dễ dàng kẽm (-0,76 V) và đồng (0,34 V) [8]. Các phản ứng trong quá trình bao gồm:

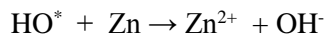
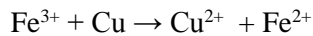
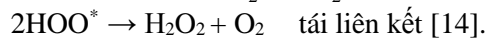
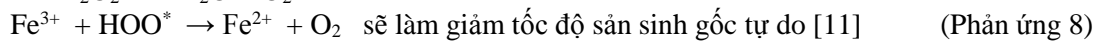
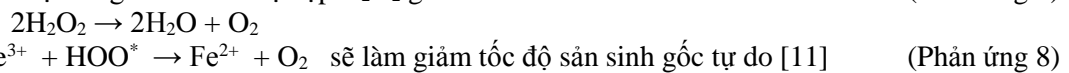
SỬ DỤNG QUY TRÌNH FENTON HÒA TAN BỤI ĐỒNG THAU...



Hàm lượng H_2O_2 cao gây thất thoát gốc tự do [9]: (Phản ứng 5)



Việc tăng nhanh tốc độ nạp H_2O_2 giảm hình thành HO^* (Phản ứng 7)



Các ion sắt ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình Fenton, nếu không có ion sắt, các gốc hydroxyl không được hình thành. Nồng độ của các ion sắt có tác dụng khử kim loại cả làm tăng hình thành các gốc hydroxyl nhưng bên cạnh đó, cũng tạo ra hiện tượng keo tụ, kết tủa là giảm hiệu suất khử [10]. Do đó, các thông số (pH, H_2O_2 , tốc độ khuấy, và Fe^{2+}) có lẽ là những yếu tố quan trọng vì không chỉ là điều kiện tạo hiệu quả chung của phản ứng mà còn cả chi phí. Các thông số tối ưu chỉ có thể xác định bằng các nghiên cứu thực nghiệm bao gồm xác định hiệu suất thu hồi và tốc độ phản ứng hòa tan dựa trên các mô hình toán động học [11, 10]. Nghiên cứu động học hóa học có thể hỗ trợ kiểm soát các điều kiện phản ứng và nâng cao tốc độ phản ứng chính, đồng thời làm giảm hoặc làm chậm tốc độ các phản ứng phụ, qua đó lựa chọn các điều kiện vận hành phù hợp nhất [12]. Nghiên cứu động học của quá trình Fenton để hiểu đúng hơn vai trò của các yếu tố khác nhau trong đó, làm rõ thêm cơ chế phản ứng của nó, đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình phản ứng [13].

Tuy nhiên, nghiên cứu sử dụng phương pháp Fenton phổ biến vẫn sử dụng trong xử lý chất hữu cơ bền trong nước thải, nước ngầm [14]. Trong khi, các nghiên cứu sử dụng ngâm chiết đồng kim loại trong bụi đồng thau vẫn còn thiếu thông tin. Hơn nữa, thành phần không đồng nhất của phản ứng ngâm chiết và sự phức tạp của các chất trung gian được hình thành trong quá trình oxy hóa Fenton, hầu như không thể thực hiện một nghiên cứu động học chi tiết với từng phản ứng riêng lẻ [15]. Do đó, mục đích của nghiên cứu nhằm xác định các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hòa tan đồng và động học quá trình hòa tan đồng trong bụi đồng thau bằng hệ Fenton đã được thực hiện. Các yếu tố như pH, hàm lượng Fe^{2+} , tốc độ khuấy, hàm lượng H_2O_2 để hòa tan bụi đồng thau đã được khảo sát. Sự phù hợp của các mô hình và các giá trị thông số động học đã được xác định. Các mô hình động học thích hợp bao gồm mô hình động học bậc 1 (1) và mô hình động học cải biên tích hợp của Dickinson và Heal (5) sẽ được lựa chọn để giải thích cơ chế hòa tan đồng từ bụi đồng thau dựa trên các kết quả thực nghiệm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Phương pháp thu mẫu

Bụi đồng thau được sử dụng làm nguyên liệu trong nghiên cứu này được lấy từ các cơ sở gia công đánh bóng lư, van, co, nối T ở một làng nghề thuộc huyện Bến Lức, tỉnh Long an, vào tháng 10 năm 2021. Mẫu thu từ 20 bao chứa bụi đồng thau, mỗi bao 0,5 kg. Trộn đều lấy mẫu đại diện. Mẫu được chứa trong túi PE (poly etylen). Mẫu sau khi thu, qua rây 2 mm để loại bỏ các sợi dây lẫn trong bụi đồng thau. Lưu giữ nơi khô ráo trong phòng thí nghiệm để sử dụng cho các nghiên cứu. Thành phần Cu, Zn, Fe được xác định.

2.2 Phương pháp phân tích

Phá mẫu đồng thau: bụi đồng thau, 1,000g đã được cho phản ứng trong ~5 mL axit nitric đậm đặc (70%) trong tủ hút. Sau khi hòa tan hoàn toàn đồng thau, dung dịch axit thu được pha loãng trong bình định mức 100 mL và được dùng để xác định Cu, Zn, Fe bằng ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry).

2.3 Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Hóa chất sử dụng gồm: FeSO₄ 7H₂O, H₂O₂ 30%, NaOH, HNO₃ đậm đặc (loại tinh khiết phân tích) và ống chuẩn Na₂S₂O₃ 5H₂O 0,1M đều được sản xuất bởi hãng Merck (Đức) và Trung Quốc. Nước sử dụng trong quá trình thí nghiệm được lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF (Thermo Scientific – USA).

2.4 Bố trí thí nghiệm

Mô hình thí nghiệm được mô phỏng theo nghiên cứu Popescu et al, [2]. Các thí nghiệm được thực hiện trong cốc 1000 mL phản ứng được khuấy ở nhiệt độ phòng (28 - 31°C). Trong mỗi thí nghiệm, 900 mL dung dịch FeSO₄ ở các nồng độ khác nhau đã được đưa vào trong cốc phản ứng. Hệ thống khuấy Jatest có kích thước cánh khuấy 25 mm x 65 mm được sử dụng. Khi đạt đến tốc độ khuấy cài đặt, 30 gam mẫu bụi đồng thau được thêm vào cốc phản ứng. Lượng H₂O₂ cung cấp liên tục với tốc độ 1 mL/phút bằng bơm nhu động nhằm làm giảm sự phân hủy của H₂O₂ thành oxy và nước hay do phản ứng kết hợp của các gốc hydroxyl làm giảm hiệu suất hình thành các gốc hydroxyl [10]. Duy trì pH ban đầu (theo cài đặt) không đổi trong suốt quá trình bằng cách cung cấp dung dịch axit sulfuric đậm đặc. Tại các khoảng thời gian cụ thể (10; 20; 30; 40; 60; 120 phút), 5 mL mẫu được lấy ra. Tất cả các mẫu được phân tích xác định hàm lượng Cu²⁺ hòa tan. Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

Ba biến số khảo sát được cài đặt bao gồm thay đổi pH (1, 3 và 5, sử dụng axit sunfuric để điều chỉnh độ pH); thay đổi hàm lượng Fe²⁺ (0,025; 0,05 và 0,1 M); tốc độ khuấy (30, 60 và 120 vòng/phút) và hàm lượng H₂O₂ (0,9; 1,8 và 3,6 %). Các thông số tính toán bao gồm hiệu suất thu hồi đồng, các thông số động học bao gồm hằng số tốc độ k, hệ số tương quan R² được xác định. Tiêu chí lựa chọn các điều kiện phù hợp của quá trình dựa trên hiệu suất thu hồi và các thông số động học. Các mô hình động học bậc 1 và cải biên tích hợp đã được sử dụng trong nghiên cứu động học từ kết quả thực nghiệm [7, 17].

2.5 Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.5.1 Tính toán kết quả

Mô hình động học bậc 1: Mô hình này đặc trưng cho hệ đồng nhất, mặc dù không phải là mô hình cho các phản ứng hòa tan nhưng đã được sử dụng rộng rãi khi chấp nhận rằng các phản ứng xảy ra ở bề mặt kim loại hòa tan [2]

$$k_1 t = \ln(1 - X) \quad (1)$$

Với X là phần phản ứng hòa tan của đồng (0 < X < 1), k₁ là hằng số tốc độ bậc 1 t là thời gian phản ứng (phút)

$$X_{Cu} = \frac{Cu \text{ trong dung dịch, } g}{\text{Tổng Cu trong mẫu ban đầu, } g} \quad (2)$$

Mô hình lõi thu nhỏ (xem xét động học quá trình khuếch tán)

Cơ chế hòa tan của chất rắn dựa trên ba mô hình động học chính: mô hình phản ứng hóa học bề mặt, mô hình khuếch tán qua màng chất lỏng (hoặc qua lớp sản phẩm) và mô hình động học hỗn hợp chứa các thành phần phản ứng khuếch tán và phản ứng bề mặt, diễn ra đồng thời [7]. Trong đó, mô hình cải biên theo báo cáo Dickinson và Heal, là một biến thể mới của mô hình lõi thu nhỏ theo báo cáo của Dickinson & Heal [18]

$$k_{cb} t = \frac{1}{3} \ln(1 - X) + (1 - X)^{-\frac{1}{3}} - 1 \quad (3)$$

Trong đó: k_{cb} là hằng số tốc độ mô hình cải biên.

Áp dụng phương pháp thử - sai, để lựa chọn mô hình động học. Đánh giá mô hình căn cứ vào giá trị độ dốc và R² của phương trình đường thẳng V=k.t [4]. Trong nghiên cứu đã sử dụng mô hình động học bậc 1 và mô hình cải biên tích hợp để khảo sát cơ chế động học của quá trình hòa tan đồng trong bụi đồng thau.

2.5.2 Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Excel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần. SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương sai, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa các nghiệm thức với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test *post hoc* khi $Sig > 0,05$ hoặc Tamhane khi $Sig < 0,05$.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Thành phần của mạt đồng thau

Kết quả phân tích mẫu bụi đồng thau đồng thau được thu từ cơ sở gia công tại Huyện Bến Lức, Bảng 1, cho thấy hàm lượng Cu, Zn cao, cụ thể là 41% với Cu và 45% cho Zn. Kết quả cho thấy bụi đồng thau có chứa nhiều bông, vôi, có xử lý thu các mảnh đồng lớn.

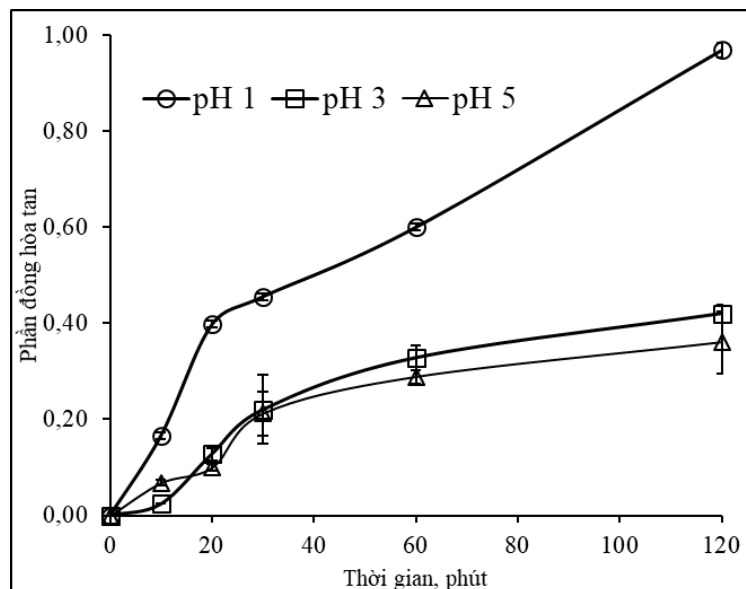
Bảng 1 Kết quả xác định hàm lượng bụi đồng thau

STT	Các thông số	Kết quả	SD
1	Hàm lượng Cu, %	41	2
2	Hàm lượng kẽm, %	45	3
3	Hàm lượng sắt, %	5,5	0,9

Hàm lượng sắt trong mẫu cao cho thấy quá trình nấu đồng thau đã có phối trộn tạp chất sắt, điều này có thể nhằm mục đích giảm giá thành sản phẩm đồng thau. Chất lượng đồng thau trong nghiên cứu tương đương với các loại đồng thau đang lưu thông trên thị trường Việt Nam [19]. Kết quả cũng cho thấy mẫu bụi đồng thau có hàm lượng đồng rất cao, có giá trị cần phải thu hồi.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng pH lên quá trình động học hòa tan bụi đồng thau

Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến quá trình ngâm chiết đồng ra khỏi bụi đồng thau, Hình 1, cho thấy lượng đồng ngâm chiết ở pH 1 > pH 3 > pH 5 và sau 120 phút khảo sát. Hiệu suất hòa tan đồng lần lượt là 36, 42 và 97% tương ứng với pH 5, 3 và 1. Điều này có thể được lý giải khi ở pH cao, Fe^{2+} chuyển thành Fe^{3+} và kết tủa dưới dạng $Fe(OH)_3$ và bản thân Fe^{2+} cũng bị kết tủa, thoát ra khỏi chu trình ngâm chiết và điều này cũng góp phần tăng phân huỷ H_2O_2 thành O_2 và H_2O (Phản ứng 6) làm giảm hiệu quả của quá trình. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Vasquez-Medrano và cộng sự [11]. Nhưng nếu mức pH thấp, sắt tạo phức bền với H_2O_2 , chất này vô hiệu hóa chất xúc tác sắt và làm giảm đáng kể hiệu suất oxy hóa [10]. Bên cạnh đó, theo nghiên cứu Vasquez-Medrano và cộng sự, khi môi trường phản ứng có $pH < 1,0$ thì tốc độ tạo ra các gốc HO^* bị hạn chế do tính chất điện li của các ion $[H_3O_2]^+$ được hình thành từ H_2O_2 [11] và tồn tại các dạng phức sắt $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ cũng làm giảm khả năng phản ứng giữa Fe^{2+} và H_2O_2 [12]. Khi pH tăng quá trình hòa tan Cu giảm, có thể lý giải do thiếu Fe^{2+} hoạt động, do hình thành các oxit sắt không hoạt động và kết tủa sắt hydroxit. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong báo cáo của Bustillo-Lecompte [12] và trong nghiên cứu của Azhdarpoor và cộng sự [10]. Ngoài ra, các nghiên cứu đã chỉ ra rằng tiềm năng oxy hóa của các gốc OH giảm khi tăng độ pH [10], tương tự như trong nghiên cứu của Bustillo-Lecompte cho rằng khả năng oxy hóa của *OH liên quan đến pH của dung dịch. Thế oxy hóa của *OH tăng lên và khả năng oxy hóa được tăng cường khi pH giảm [12]. pH đóng một vai trò quan trọng trong việc kiểm soát hoạt động của chất oxy hóa và chất nền, sự hình thành các dạng sắt và sự ổn định của H_2O_2 . pH cũng ảnh hưởng đến việc tạo ra các gốc hydroxyl và do đó, ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình oxy hóa [10]. Ngoài ra, trong môi trường pH thấp (~ 2), phản ứng Fenton và quang Fenton được ưa chuộng hơn và ổn định hơn do các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} hòa tan và hoạt động hơn [14]. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy ở pH 1, với các điều kiện đi kèm như Hình 1 cho hiệu suất hòa tan Cu cao nhất 97% sau 120 phút thực hiện phản ứng, Hình 1.



Hình 1 Ảnh hưởng của pH đến tỉ lệ Cu hòa tan (Bụi đồng thau 30g, $Fe^{2+} = 0,1M$, H_2O_2 1,8 % với lưu lượng 1mL/phút, $v=60$ v/p và $t = 120$ phút)

Bảng 2 Các thông số động học khi thay đổi pH

Mô hình kiểm soát	Bậc 1		Khuếch tán cải biên	
Các thông số	R^2	k_1	R^2	k_{cb}
pH 1	0,94	0,0285 ^c	0,82	0,00902
pH 3	0,92	0,0099 ^b	0,99	0,00074
pH 5	0,89	0,0074 ^a	0,98	0,00044

Các chữ cái khác nhau trong cùng 1 cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

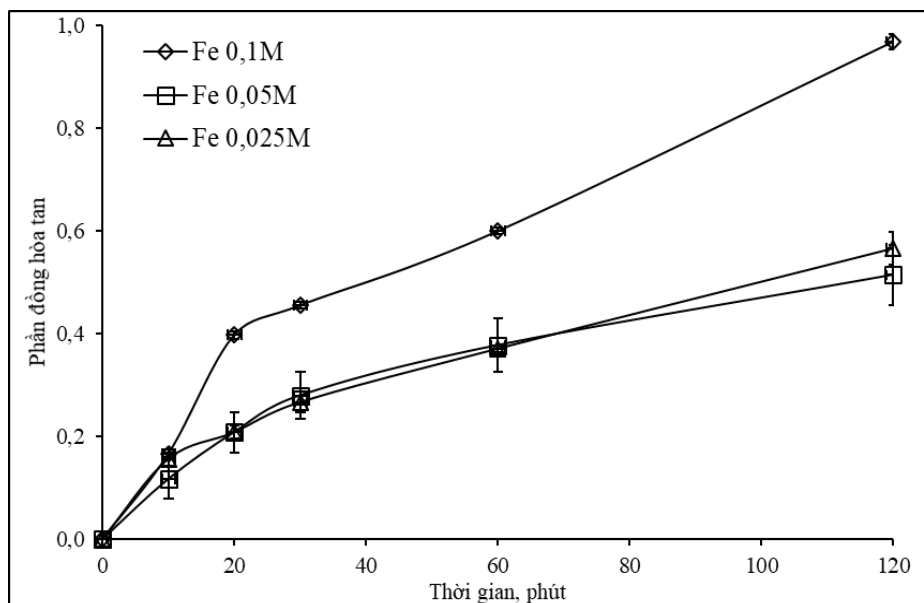
Kết quả tính toán các thông số động học được trình bày chi tiết trong Bảng 2. Kết quả cho thấy mô hình động học bậc 1 có R^2 dao động 0,89 – 0,94 được xem là phù hợp, với hằng số vận tốc k_1 tăng có ý nghĩa thống kê khi pH giảm, cụ thể, k_1 giảm lần lượt là 0,0285; 0,0099 và 0,0074 tương ứng với pH 1; 3; 5, Bảng 2. Với mô hình khuếch tán cải biên R^2 dao động 0,82 – 0,98 và hằng số k_{cb} cũng tăng có ý nghĩa thống kê khi pH giảm, cụ thể k_{cb} giảm lần lượt 0,00902; 0,00074; 0,00044 tương ứng với pH 1; 3; 5. Căn cứ vào mối tương quan R^2 thì mô hình bậc 1 phù hợp hơn để giải thích cơ chế động học của phản ứng hòa tan đồng ở pH 1. Điều này có thể lý giải do nồng độ Fe^{n+} cao, khi pH tăng sẽ có hiện tượng kết tủa làm cho đặc trưng quá trình đồng pha ít phù hợp hơn so với dị pha. Lý giải tương tự cũng đã được tìm thấy trong báo cáo của Mirzaei et al. [9]. Trong khi đó, mô hình khuếch tán cải biên thì phù hợp hơn cho trường hợp pH là 3 và 5. Kết quả tương tự cũng đã được tìm thấy trong báo cáo của Liu et al., cho rằng cơ chế động học là chuyển điện tử vào bên trong sẽ phù hợp hơn khi tăng pH [13] và ngược lại cơ chế được kiểm soát về mặt hóa học giảm dần [20].

Các thông số tiếp tục được lựa chọn dựa trên vận tốc ngâm chiết thu hồi đồng từ bụi đồng thau bao gồm Fe^{2+} 0,1M, H_2O_2 1,8% cung cấp liên tục với tốc độ 1 mL/phút, tốc độ khuấy 60 vòng/phút và pH 1 là tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng hàm lượng Fe^{2+} lên quá trình hòa tan bụi đồng thau

Các thí nghiệm tiếp tục được tiến hành với ở pH 1, tốc độ khuấy 60 vòng/phút, H_2O_2 1,8 % cung cấp liên tục với lưu lượng 1 mL/phút, hàm lượng Fe^{2+} được thay đổi ở các giá trị 0,025; 0,05; 0,1M. Kết quả nghiên cứu, Hình 2, cho thấy sau 2 giờ thí nghiệm lượng đồng hòa tan tăng lần lượt là 57, 51 và 97% tương ứng với các nồng độ ion Fe thay đổi. Kết quả đã cho thấy rằng hiệu quả ngâm chiết đồng tăng mạnh ở hàm lượng ion sắt là 0,1M, điều này có thể được lý giải ở pH 1, hàm lượng Fe^{2+} tỉ lệ thuận với sự hình thành gốc tự do OH^* . Kết quả và lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Giwa và cộng sự [21]. Tuy nhiên, việc tăng tiếp nồng độ sắt không thể thực hiện do có hiện tượng kết tủa và tích lũy cao lượng

ion sắt trong dung dịch. Nhận định tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Azhdarpoor, et al., cho rằng, nồng độ cao của ion Fe^{2+} có thể phản ứng với các gốc OH^* được tạo ra như một chất làm mất gốc tự do (phản ứng 2) và việc sử dụng Fe^{2+} cao sẽ tăng nhiễm bẩn dung dịch ngâm chiết [10]. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy ở hàm lượng $Fe^{2+} = 0,1M$, với các điều kiện đi kèm như Hình 2 cho hiệu suất hòa tan Cu cao nhất 97% sau 120 phút thực hiện phản ứng, Hình 2.



Hình 2 Ảnh hưởng của hàm lượng Fe^{2+} đến tỉ lệ Cu hòa tan theo thời gian (Điều kiện thí nghiệm bụi đồng thau 30g, pH = 1, H_2O_2 1,8 g/L với lưu lượng 1mL/phút, $v=60$ v/p và $t = 120$ phút)

Kết quả tính toán các thông số động học được trình bày chi tiết trong Bảng 3. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi hàm lượng Fe^{2+} tăng, với mô hình động học bậc 1 đều có mối tương quan cao R^2 dao động 0,94 – 0,98, tốc độ phản ứng tăng ứng với các hằng số vận tốc lần lượt là 0,0065; 0,0057 và 0,0285 tương ứng với hàm lượng Fe^{2+} là 0,025; 0,05 và 0,1 M. Với mô hình khuếch tán cải biên thì cũng cho thấy hằng số vận tốc tăng và mối tương quan R^2 dao động 0,82 – 0,99 với các giá trị k_{cb} lần lượt là 36.10^{-5} ; 28.10^{-5} và 902.10^{-5} tương ứng với hàm lượng Fe^{2+} là 0,025; 0,05 và 0,1 M. Giá trị hằng số vận tốc k_1 , k_{cb} ứng với Fe^{2+} 0,025M và 0,05 M có giảm nhẹ ở cả hai mô hình. Điều này có thể do việc tăng hàm lượng Fe^{2+} vừa cùng sản sinh nhóm OH^* (phản ứng 1) cũng vừa làm giảm hiệu quả H_2O_2 (phản ứng 3 và 8). Kết quả cũng phù hợp với phân tích tính đồng nhất trên SPSS cho thấy sự khác biệt là không có ý nghĩa thống kê, Bảng 3. Nhưng khi hàm lượng Fe^{2+} tiếp tục tăng lên 0,1M thì tốc độ ngâm chiết đồng tăng mạnh có ý nghĩa, có thể do lượng Fe^{2+} có trong dung dịch làm giảm hiệu quả mất Fe^{3+} (phản ứng 8). Nghiên cứu cho thấy hàm lượng Fe^{2+} tỉ lệ thuận với vận tốc phản ứng. Kết luận tương tự cũng được tìm thấy trong báo cáo của Bustillo-Lecompte cho rằng tốc độ phản ứng phụ thuộc vào liều lượng sắt [12]. Mô hình bậc 1 và mô hình khuếch tán cải biên đều phù hợp để giải thích động học quá trình hòa tan đồng trong bụi đồng thau. Khảo sát dừng lại ở hàm lượng Fe^{2+} 0,1M để tránh nhiễm bẩn quá nhiều dung dịch đồng ngâm chiết và hơn nữa, là tránh tăng nồng độ tổng chất rắn hòa tan cao có thể gây khó khăn cho các bước xử lý tiếp theo [11].

Các thông số tiếp tục được lựa chọn dựa trên vận tốc ngâm chiết đồng từ bụi đồng thau bao gồm pH 1, H_2O_2 1,8% cung cấp liên tục với tốc độ 1 mL/phút, tốc độ khuấy 60 vòng/phút và hàm lượng Fe^{2+} 0,1M là tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

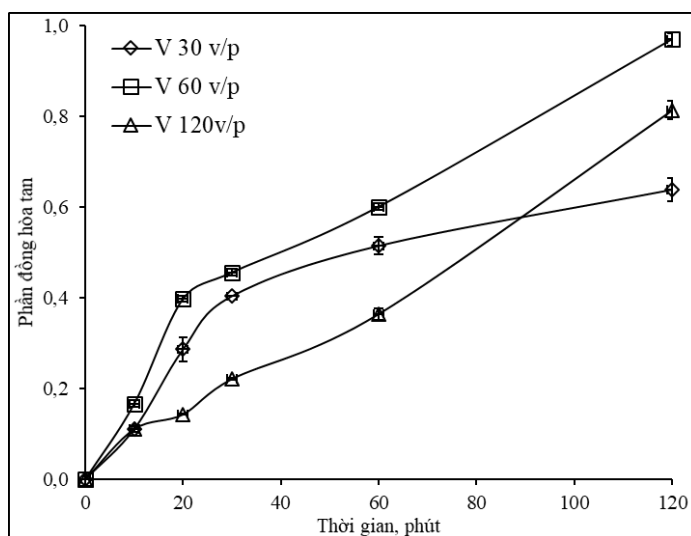
Bảng 3 Các thông số động học khi thay đổi hàm lượng Fe^{2+}

Mô hình kiểm soát	Bậc 1		Khuếch tán cải biên	
	R^2	k_1	R^2	k_{cb}
Fe^{2+} 0,025M	0,98	0,0065 ^a	0,96	0,00036 ^a
Fe^{2+} 0,05M	0,94	0,0057 ^a	0,99	0,00028 ^a
Fe^{2+} 0,1M	0,94	0,0285 ^b	0,82	0,00902 ^b

Các chữ cái ^{a,b} khác nhau trên cùng 1 cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

3.4. Khảo sát ảnh hưởng tốc độ khuấy lên quá trình hòa tan bụi đồng thau

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ khuấy (30, 60 và 120 v/p) đến quá trình hòa tan đồng trong điều kiện thí nghiệm bụi đồng thau 30g, pH = 1, H₂O₂ 1,8 g/L = 1mL/phút, [Fe²⁺] 0,1 M và t = 120 phút được trình bày trong Hình 5. Kết quả cho thấy khi tốc độ khuấy thay đổi 30, 60, 120 vòng/phút, sau 2 giờ hiệu suất đồng ngâm chiết được lần lượt là 64, 97 và 81%. Kết quả cho thấy trường hợp tốc độ khuấy chậm 30 vòng/phút thì hiệu suất hòa tan Cu rất thấp, hiệu suất tăng mạnh 97 %, khi tăng tốc độ khuấy lên 60 vòng/phút nhưng khi tiếp tục tăng tốc độ khuấy thì hiệu suất lại giảm. Điều này có thể được lý giải khi tăng tốc độ khuấy sẽ tăng quá trình thoát O₂, tạo điều kiện cho phản ứng 4 xảy ra, phản ứng phân hủy H₂O₂ thuận lợi và làm giảm hiệu suất hình thành OH^{*}. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong báo cáo của Sokić và cộng sự [20]. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy ở tốc độ khuấy 60 v/p, [Fe²⁺] 0,1M, pH 1, bụi đồng thau 30 g, H₂O₂ 1,8 % với lưu lượng 1mL/phút cho hiệu suất hòa tan Cu cao nhất 97% sau 120 phút thực hiện phản ứng, Hình 3.



Hình 3 Ảnh hưởng của vận tốc khuấy đến tỉ lệ Cu hòa tan theo thời gian (Điều kiện thí nghiệm bụi đồng thau 30g, pH = 1, H₂O₂ 1,8 g/L với lưu lượng 1mL/phút, [Fe²⁺] 0,1 M và t = 120 phút)

Kết quả tính toán các thông số động học quá trình hòa tan đồng khi thay đổi tốc độ khuấy được trình bày trong Bảng 4. Kết quả cho thấy khi tăng tốc độ khuấy, với mô hình động học bậc 1 thì mối tương quan R² dao động 0,91 - 0,94, hằng số vận tốc bậc 1 (k₁) thay đổi lần lượt là 82.10⁻⁴; 285.10⁻⁴ và 137.10⁻⁴. Kết quả cho thấy mô hình động học bậc 1 phù hợp để giải thích cơ chế quá trình hòa tan đồng, quá trình được kiểm soát bằng phản ứng hóa học bề mặt. Khi đó tốc độ khuấy chỉ có thể làm tăng vận tốc phản ứng đến một giới hạn nào đó thì không tăng được nữa. Lý giải tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Zhou và cộng sự [22]. Do đó, khi tăng tốc độ khuấy lên 120 vòng/phút thì tốc độ hòa tan đồng lại giảm, điều này có thể lý giải tốc độ khuấy đã tăng quá trình giải phóng O₂ trong dung dịch, thúc đẩy phản ứng 6, 8 và 9 làm giảm hiệu quả quá trình.

Với mô hình khuếch tán cải biên thì cũng cho thấy hằng số vận tốc tăng, giảm tương tự và mối tương quan R² cũng giảm lần lượt 0,99; 0,82 và 0,83 tương ứng với hằng số k_{cb} là 5,6.10⁻⁴; 90,2.10⁻⁴ và 15,8.10⁻⁴, Bảng 4. Điều này có thể được lý giải do khi vận tốc khuấy tăng từ 30 lên 60 vòng/phút tốc độ phản ứng được kiểm soát chủ yếu bằng quá trình khuếch tán nhưng khi tiếp tục tăng tốc độ khuấy lên 120 vòng/phút quá trình lại có thể diễn ra theo các phản ứng 6, 8, 9 làm giảm tốc độ quá trình.

Nhìn chung, khi thay đổi tốc độ khuấy, đối với mô hình động học bậc 1, được kiểm soát bởi cơ chế phản ứng hóa học bề mặt là phù hợp hơn để giải thích cơ chế của quá trình hòa tan đồng từ bụi đồng thau. Phân tích sự khác biệt các giá trị trung bình của hằng số vận tốc k₁ và k_{cb} cho thấy các giá trị sai khác là có ý nghĩa thống kê khi thay đổi tốc độ khuấy, Bảng 4. Các thông số tiếp tục được lựa chọn dựa trên vận tốc ngâm chiết thu hồi đồng từ bụi đồng thau bao gồm pH 1, Fe²⁺ 0,1M, H₂O₂ 1,8% cung cấp liên tục với tốc độ 1 mL/phút, tốc độ khuấy 60 vòng/phút là tối ưu cho các khảo sát tiếp theo.

SỬ DỤNG QUY TRÌNH FENTON HÒA TAN BỤI ĐỒNG THAU...

Bảng 4 Các thông số động học khi thay đổi tốc độ khuấy, các chữ cái khác nhau trên cùng 1 cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

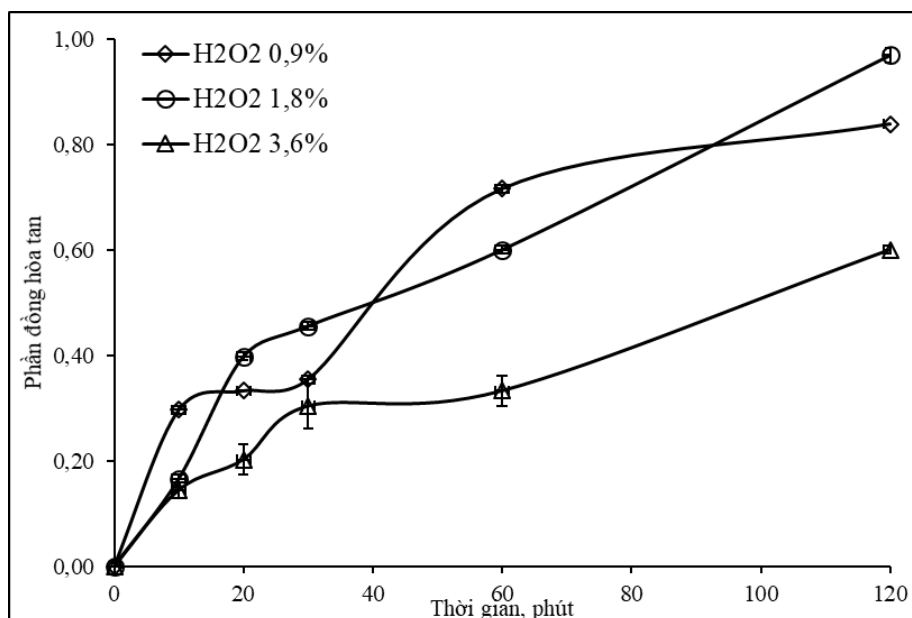
Mô hình kiểm soát	Bậc 1		Khuếch tán cải biên	
Các thông số	R ²	k ₁	R ²	k _{cb}
V 30 vòng/phút	0,91	0,0082 ^a	0,99	0,00056 ^a
V 60 vòng/phút	0,94	0,0285 ^c	0,82	0,00902 ^c
V 120 vòng/phút	0,94	0,0137 ^b	0,83	0,00158 ^b

Các chữ cái ^{a,b} khác nhau trên cùng 1 cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

3.5. Khảo sát ảnh hưởng hàm lượng H₂O₂ lên quá trình hòa tan bụi đồng thau

Các thí nghiệm được tiến hành với ở pH 1, Fe²⁺ 0,1M, tốc độ khuấy 60 vòng/phút, lưu lượng H₂O₂ là 1 mL/phút với các hàm lượng 0,9; 1,8 và 3,6 %, kết quả được trình bày trong Hình 4. Kết quả cho thấy sau 2 giờ thí nghiệm, hiệu suất đồng hòa tan lần lượt là 84, 97 và 60 %. Kết quả cho thấy hàm lượng H₂O₂ 0,9 % thì hiệu suất hòa tan Cu thấp, khi tăng lên 1,8% thì hiệu suất tăng lên 97%, có thể do sự gia tăng số lượng các gốc hydroxyl (phản ứng 1) [10]. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng thì hiệu suất lại giảm mạnh còn 60 %. Điều này có thể lý giải: việc tăng nhanh hàm lượng nạp H₂O₂ làm thất thoát gốc tự do dựa theo các phương trình 4, 5 và 7, làm giảm sản sinh gốc tự do, gián tiếp làm giảm hiệu suất phản ứng. Lý giải tương tự cũng có trong các nghiên cứu trước đó cho rằng lượng H₂O₂ phân hủy sẽ tăng mạnh khi H₂O₂ tăng [11, 9, 10]. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy ở hàm lượng H₂O₂ 1,8 % với lưu lượng 1mL/phút với các điều kiện đi kèm như Hình 4 cho hiệu suất hòa tan Cu cao nhất 97% sau 120 phút thực hiện phản ứng, Hình 4.

Kết quả nghiên cứu tính toán các thông số động học được trình bày trong Bảng 5. Kết quả cho thấy khi nạp với lưu lượng 1 mL/phút ở các hàm lượng H₂O₂ 0,9; 1,8 và 3,6%, với mô hình động học bậc 1 thì mối tương quan, lần lượt là 0,96; 0,94; 0,96 và hằng số vận tốc lần lượt là 151.10⁻⁴; 285.10⁻⁴ và 70.10⁻⁴. Với mô hình khuếch tán cải biên thì cũng cho thấy hằng số vận tốc tăng, sau đó giảm tương tự và mối tương quan R² cũng lần lượt 0,96; 0,82 và 0,91. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Sokić, và cộng sự cho rằng cơ chế phản ứng bề mặt hóa học [20]. Phân tích sự khác biệt các giá trị trung bình của hằng số vận tốc k₁ và k_{cb} cho thấy các giá trị sai khác là có ý nghĩa thống kê khi thay đổi hàm lượng H₂O₂, Bảng 5.



Hình 4 Ảnh hưởng của hàm lượng H₂O₂ với lưu lượng 1 mL/phút đến tỉ lệ Cu hòa tan (bụi đồng thau 50g, pH = 1, Fe²⁺ 0,1M, v = 60 v/p và t = 120 phút)

Bảng 5 Các thông số động học khi thay đổi hàm lượng H₂O₂ nạp vào 1mL/phút

Mô hình kiểm soát	Bậc 1		Khuếch tán cải biên	
Các thông số	R ²	k ₁	R ²	k _{cb}
H ₂ O ₂ 0,9%	0,96	0,0151 ^b	0,96	0,00202 ^b
H ₂ O ₂ 1,8%	0,94	0,0285 ^c	0,82	0,00902 ^c
H ₂ O ₂ 3,6%	0,96	0,0070 ^a	0,91	0,00042 ^a

Các chữ cái ^{a,b} khác nhau trên cùng 1 cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Các thông số hòa tan đồng từ bụi đồng thau dựa trên hằng số động học của các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy quá trình ngâm chiết ở khối lượng bụi đồng thau 30g, pH 1, Fe²⁺ 0,1M, tốc độ khuấy 60 vòng phút và hàm lượng H₂O₂ 1,8% với lưu lượng 1 mL/phút là tối ưu trong điều kiện thực nghiệm khảo sát. Mô hình động học bậc 1 là phù hợp để giải thích cơ chế hòa tan đồng trong bụi đồng thau và cơ chế kiểm soát tốc độ theo cơ chế phản ứng hóa học bề mặt.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy thí nghiệm tiến hành ở pH 1, [Fe²⁺] 0,1M, tốc độ khuấy 60 vòng/phút, hàm lượng H₂O₂ 1,8% với lưu lượng 1 mL/phút cho hiệu suất hòa tan đồng cao nhất đạt 97 % sau 2 giờ khảo sát. Tại điều kiện thí nghiệm này mô hình động học bậc 1 và mô hình động học cải biên tích hợp phù hợp để mô tả quá trình động học hòa tan bụi đồng thau để thu hồi đồng, trong đó mô hình động học bậc 1 là phù hợp hơn. Cơ chế kiểm soát quá trình động học là cơ chế phản ứng hóa học bề mặt. Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ Fenton có thể sử dụng để hòa tan thu hồi đồng từ bụi đồng thau của các cơ sở gia công đồng thau làm cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo như điện phân thu hồi đồng kim loại, sản xuất hóa chất.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn nhóm sinh viên ĐHMT 13, Viện KHCN & QL Môi trường, trường ĐHCN Tp Hồ Chí Minh đã hỗ trợ. Chúng tôi cũng xin cảm ơn các nhà khoa học đã phản biện, góp ý để chúng tôi hoàn thiện hơn bài viết của mình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Sethurajan and E. D. v. Hullebusch, "Leaching and Selective Recovery of Cu from Printed Circuit Boards," *Metals*, 9(10), 1-12, 2019.
- [2] I. A. Popescu, T. Varga, A. Egedy, S. Fogarasi and P. Ilea, "Kinetic modelling of copper leaching process using FeCl₃ for recycling waste electrical and electronic equipments," *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, 1(1), 1-10, 2014.
- [3] J. Jandova, T. Stefanova and Niemczyk, "Recovery of Cu concentrates from waste galvanic copper sludge, Hydrometallurgy," *Hydrometallurgy*, 57(1), 77-84, 2000.
- [4] L. Zhi-xiong, Y. Zhou-lan, H. Hui-ping and C. Qi-yuan, "Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(1), 2822-2830, 2012.
- [5] A. Kilicarslan and M. N. Saridede, "Treatment of Industrial Brass Wastes for the Recovery of Copper and Zinc," *Separation Science and Technology*, 50, 286-291, 2015.
- [6] C. J. Ferron, "Leaching of secondary copper minerals using regenerated ferric sulphate," 2011.
- [7] S. J. Petrović, G. D. Bogdanović and M. M. Antonijević, "Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28, 1444-1455, 2018.
- [8] Å. Björkbacka, M. Yang, C. Gasparrini, C. Leygraf and M. Jonsson, "Kinetics and Mechanisms of Reactions between H₂O₂ and Copper and Copper Oxides," *Dalton Transactions*, 44(36), 2015.
- [9] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat and L. Yerushalmi, "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton- type processes-A review," *Chemosphere*, 174, 1-5, 2017.
- [10] M. J. Brandt, K. M. Johnson, A. J. Elphinston and D. D. Ratnayaka, "Specialized and Advanced Water Treatment Processes," in *Twort's Water Supply, Seventh Edition*, Butterworth-Heinemann, 2016, 444.

- [11] R. Vasquez-Medrano, D. Prato-Garcia and M. Vedrenne, "Chapter 4: Ferrioxalate-Mediated Processes," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, S. C. A. R. Ameta, Ed., Academic Press, 2018, 89-114.
- [12] A. Azhdarpoor, R. Hoseini and M. Dehghani, "Leaching Zn, Cd, Pb, and Cu from Wastewater Sludge Using Fenton Process," *Journal of Health Sciences & Surveillance System*, 3(4), 153-159, 2015.
- [13] C. F. Bustillo-Lecompte, *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*, London, United Kingdom: IntechOpen, 2020.
- [14] X. Liu, Y. Sang, H. Yin, A. Lin, Z. Guo and Z. Liu, "Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction," *MOJ Ecology & Environmental Science*, 3(1), 10-15, 2018.
- [15] Y. Chen, Y. Cheng, X. Guan, Y. Liu, J. Nie and C. Li, "A Rapid Fenton treatment of bio-treated dyeing and finishing wastewater at second-scale intervals: kinetics by stopped-flow technique and application in a full-scale plant," *Scientific Reports*, 2019.
- [16] H. Demir, C. Özmetin, M. Kocakerim, S. Yapıcı and M. Çopur, "Determination of a semi empirical kinetic model for dissolution of metallic copper particles in HNO₃ solutions," *Chemical Engineering and Processing*, 43, 1095-1100, 2004.
- [17] C. Dickinson and G. Heal, "Solid-liquid diffusion controlled rate equations," *Thermochimica Acta*, 340-341, 89-103, 1999.
- [18] Nhật Phát, "http://dongcongnghiep.com/", 2018. [Online]. Available: <http://dongcongnghiep.com/dong-thau-dong-vang-la-gi#:~:text=%C4%90%E1%BB%93ng%20Thau%201%C3%A0%20h%E1%BB%A3p%20kim,k%E1%BA%BDm%20t%E1%BB%AB%2045%25%20tr%E1%BB%9F%20xu%E1%BB%91ng..> [Accessed 9 1 2018].
- [19] M. Sokić, B. Marković, S. Stanković, Ž. Kamberović, N. Štrbac, V. Manojlović and N. Petronijević, "Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Hydrogen Peroxide in Sulfuric Acid," *Metals - Open Access Metallurgy Journal*, 9(11), 1-15, 2019.
- [20] A.-R. A. Giwa, I. A. Bello, A. B. Olabintan, O. S. Bello and T. A. Saleh, "Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue," *Heliyon*, 6, 1-7, 2020.
- [21] Y. Zhou, F. Gao, Y. Zhao and J. Lu, "Study on the extraction kinetics of phenolic compounds from petroleum refinery waste lye," *Journal of Saudi Chemical Society*, 1-4, 2011.
- P.-L. Fabre and O. Reynes, "Determination of Copper and Zinc in Brass: Two Basic Methods," *Journal of*
- [22] *Chemical Education*, 87(8), 836-837, 2010.

USING THE FENTON PROCESS TO DISSOLVE BRASS DUST: A KINETIC STUDY OF COPPER DISSOLUTION

NGUYEN VAN PHUONG, NGUYEN XUAN TONG

Institute of Science, Engineering & Environmental Management, Industrial University of Ho Chi Minh City

*Corresponding author: nvphccb@gmail.com

Abstract. Waste dust from brass polishing facilities, which has a high copper content, has economic value that needs to be recovered. Dissolution for copper from brass waste dust based on the Fenton process is one of the hydrometallurgical solutions of great interest because it has economic and environmental benefits. Experimental design method was used to determine suitable parameters including pH, Fe²⁺ content, stirring speed and H₂O₂ content for copper dissolution from brass dust was carried out. Kinetic models and kinetic parameters have also been determined. The results showed that the copper dissolving efficiency reached 97%, along with the largest dissolution rate constants during the reaction at pH 1, 0.1M [Fe²⁺], stirring speed 60 rpm, H₂O₂ content 1.8% with flow rate of 1 mL/min, in 2 hours survey. Kinetic data have shown that a first-order kinetic model can be used to explain the kinetics of copper dissolution from brass dust and that the mechanism of this process is controlled by the above surface chemical reaction. Research results have shown that the Fenton process can be used to dissolve copper from brass dust as a basis for further research such as electrolysis to recover metallic copper or chemical production.

Key words: Fenton process, copper, leaching, brass dust, recovery

Ngày gửi bài: 01/07/2022

Ngày chấp nhận đăng: 16/11/2022