



Review Article

Application of Ferrate in Industrial Wastewater Treatment

Do The Van, Vo Huu Cong*

Vietnam National University of Agriculture, Trau Quy, Gia Lam, Hanoi, Vietnam

Received 9th October 2024

Revised 24th November 2024; Accepted 24th February 2025

Abstract: This study focuses on reviewing the potential of ferrate in industrial wastewater treatment. Industrial wastewater from circuit boards and electronic production, specifically from metal plating, corrosion, and cleaning processes, contain a high level of heavy metals and very complex organic components with a wide range of pH. Coagulants for wastewater treatment such as Polyaluminium chlorite (PAC) and alum have a neutral pH and low efficiency of treating heavy metal and organic matter, especially with the increasingly strict regulations of discharge standards for industrial wastewater. Iron compounds have many different valences such as +2 (FeCl_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, ...), +3 (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, ...), +6 (Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 , CaFeO_4 , ...) which have the ability to oxidize and are strong coagulants in a wide pH range. It is important to optimize application ratio and conditions such as pH point of wastewater, reaction time, stirring speed and catalysts to achieve the desired effects in wastewater treatment using ferrate. This study provides an overview of the chemical properties and preparation methods of ferrate. In addition, this study also evaluates the basic oxidation capacity of ferrate for treating pollution indicators in wastewater.

Keywords: Ferrate, ferrate preparation method, ferrate analysis, ferrate for heavy metal treatment, ferrate for organic matter treatment.

* Corresponding author.

E-mail address: vhcong@vnua.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5256>

Ứng dụng vật liệu sắt trong xử lý ô nhiễm môi trường

Đỗ Thế Văn, Võ Hữu Công*

Học viện Nông nghiệp Việt Nam, Trâu Quỳ, Gia Lâm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 10 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 24 tháng 11 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 24 tháng 02 năm 2025

Tóm tắt: Nghiên cứu này đánh giá cơ sở khoa học, khả năng điều chế vật liệu sắt và ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp. Các công bố quốc tế được trích dẫn và tổng hợp theo các từ khóa ferrate, điều chế ferrate, ferrate xử lý kim loại nặng, ferrate xử lý chất hữu cơ, ferrate khử trùng nước thải. Nước thải công nghiệp sản xuất bản mạch, linh kiện điện tử mà cụ thể là nước thải phát sinh từ các quá trình mạ kim loại, ăn mòn, tẩy rửa có độ ô nhiễm kim loại nặng cao và các thành phần hữu cơ rất phức tạp với độ pH biến động mạnh từ axit đến kiềm. Các hoá chất keo tụ xử lý nước thải như Polyaluminium chlorite (PAC), phèn nhôm có dải pH hoạt động trong khoảng gần trung tính đến trung tính và hiệu quả xử lý kim loại nặng, chất hữu cơ chưa đáp ứng quy chuẩn xả thải đối với nước thải công nghiệp. Các hợp chất của sắt có nhiều hóa trị khác nhau như +2 (FeCl_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$,...), +3 (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,...), +6 (Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 , CaFeO_4 ,...) có khả năng ô xy hóa và là chất keo tụ mạnh với dải pH hoạt động rộng từ axit đến kiềm. Việc nghiên cứu điều chế và ứng dụng ferrate cho mục đích xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải cần chú ý về tỷ lệ bổ sung hóa chất và các điều kiện tối ưu như điểm pH của nước thải, thời gian phản ứng, tốc độ khuấy trộn và các chất xúc tác để đạt hiệu quả mong muốn. Nghiên cứu này cung cấp thông tin tổng quan về tính chất hóa học và các phương pháp điều chế ferrate, khả năng oxy hóa của ferrate để xử lý các chỉ tiêu ô nhiễm trong nước thải.

Từ khoá: Ferrate, phương pháp điều chế ferrate, phân tích ferrate, ferrate xử lý kim loại nặng, ferrate xử lý chất hữu cơ.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghiệp điện tử tại Việt Nam mà trong đó lĩnh vực sản xuất bản mạch điện tử đã tạo ra lượng lớn dung dịch FeCl_3 thải từ quá trình rửa, ăn mòn bề mặt gây áp lực lên việc xử lý dung dịch hoá chất nguy hại thải bỏ này. Bên cạnh đó, lượng nước thải phát sinh từ quá trình mạ kim loại như mạ niken, mạ đồng, mạ bạc, mạ vàng phát sinh lượng lớn nước thải từ các công đoạn hoạt hoá, ăn mòn, rửa axit, rửa kiềm và làm sạch bề mặt. Không những thế nhiều hoá chất độc hại cũng phát sinh từ công đoạn chụp quang hóa mạch in và công nghệ ăn mòn

bản đồng hiện ảnh mạch in. Các hoá chất sử dụng trong công nghệ sản xuất mạch in gồm nhiều loại như FeCl_2 , CuCl_2 , H_2SO_4 , HCl ,... và các dung môi hữu cơ khác, chủ yếu là các loại dung môi mạnh để tẩy dầu mỡ trên bản mạch in [1].

Tính chất của nước thải công nghiệp, nồng độ ô nhiễm kim loại nặng, ô nhiễm hữu cơ, các hợp chất xúc tác, chất tạo độ bóng, ethylenediaminetetraacetate (EDTA),... thay đổi và biến động mạnh và khác nhau tạo ra lượng nước thải với tính chất khác nhau gây áp lực lớn lên các công nghệ xử lý, hệ thống thiết bị xử lý nước thải nhằm đảm bảo quy chuẩn chất lượng sau xử lý.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: vhhong@vnua.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5256>

Kim loại nặng là chất gây ô nhiễm phổ biến trong nhiều loại nước thải công nghiệp. Trong đó, các kim loại nặng như đồng (Cu), niken (Ni) thường được phát hiện trong nước thải mạ kim loại và gây độc tính cao cho môi trường nước. Các kim loại này có nhiều trong nước thải công nghiệp, đặc biệt là trong nước thải mạ điện [2].

Các ion tạo phức như xyanua, pyrophosphate được sử dụng để giữ các ion kim loại như Ni(II) trong dung dịch. Phối tử hữu cơ như EDTA tạo thành các phức chất mạnh với các ion kim loại nặng và cũng thường được sử dụng trong các quy trình mạ xyanua công nghiệp cho cùng mục đích. Do đó, nước thải rửa chứa các ion kim loại, xyanua và EDTA [3]. Sự hiện diện của các tác nhân tạo phức như gây cản trở việc loại bỏ kim loại trong các phương pháp xử lý được áp dụng thông thường.

Bên cạnh lĩnh vực sản xuất bản mạch điện tử, các ngành công nghiệp sản xuất pin, sơn, giấy, chất màu, nhiên liệu, vật liệu ảnh, sản xuất thuốc nổ và gia công kim loại cũng thải ra một lượng lớn nước thải chứa kim loại nặng như Cu và Ni. Kim loại nặng là chất gây ô nhiễm chính trong môi trường do độc tính và mối đe dọa đối với sinh vật và con người ở nồng độ cao. Đồng cực kỳ độc vì nó không phân hủy sinh học và gây ung thư, tác động của việc tiếp xúc với Ni khác nhau từ kích ứng da đến tổn thương phổi, hệ thần kinh và niêm mạc [4].

Với mục tiêu nâng cao tỷ lệ nước thải được xử lý và xử lý triệt để các chỉ tiêu ô nhiễm trong nước thải đã đặt ra bài toán về việc nghiên cứu các sản phẩm hoá chất mới, nghiên cứu cải tiến các công nghệ hiện hành, phát triển các công nghệ mới, nghiên cứu tối ưu hóa quá trình xử lý, tận dụng và tuần hoàn các nguồn hoá chất, vật liệu hướng tới phát triển bền vững đang được các nhà khoa học, các nhà quản lý quan tâm chú trọng. Do đó, việc nghiên cứu áp dụng các công nghệ xử lý mới, tái sử dụng, tái chế tuần hoàn hoá chất thải, vật liệu thải phát sinh là vô cùng cần thiết.

Một số doanh nghiệp sử dụng sắt FeCl_3 sử dụng để ăn mòn đồng trên bản mạch trong quá trình sản xuất. Dung dịch FeCl_3 thải bỏ từ quá trình này đang gây áp lực đối với các công trình,

công nghệ xử lý nước thải, chất thải nguy hại hiện có. Nhận thấy, FeCl_3 có khả năng tham gia vào các phản ứng hóa học, hiện tượng hóa lý khác nhau, đặc biệt FeCl_3 một chất keo tụ hữu ích có khả năng keo tụ xử lý nước thải [5]. Từ đó, có thể nghiên cứu sử dụng FeCl_3 làm nguồn nguyên liệu để tái chế, phát triển các sản phẩm hóa chất phục vụ việc xử lý nước thải tại chính cơ sở phát sinh cũng như các công trình xử lý nước thải thuộc các đơn vị khác.

Trong tự nhiên, sắt tồn tại ở các trạng thái oxy hóa phổ biến là +2 Fe(II) và +3 Fe(III). Các muối kali và natri của sắt có trạng thái oxy hóa cao hơn từ +4 đến +6 đã được nghiên cứu và tổng hợp trong phòng thí nghiệm. Ví dụ về các muối này bao gồm Na_2FeO_3 , Na_4FeO_4 , K_3FeO_4 , K_2FeO_4 , Na_2FeO_4 , CaFeO_4 . Trong dãy hóa trị cao của sắt, ferrate (VI) ($\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$) đã thu hút được sự quan tâm lớn nhất vì vai trò của nó là chất oxy hóa mạnh trong nhiều ứng dụng hóa học và kỹ thuật. Ferrate (VI) cũng cho thấy nhiều hứa hẹn trong việc tổng hợp hóa học xanh, quá trình oxy hóa không sử dụng clo để xử lý chất ô nhiễm. Ferrate có thể hoạt động như chất khử, chất oxy hóa, vật liệu hấp phụ và chất đông tụ mạnh, có hiệu quả cao trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm nước khác nhau [6].

Các kỹ thuật xử lý nước thải mới được coi là thân thiện với môi trường và dựa trên các dạng sắt hóa trị cao, cụ thể là ferrate (FeO_4^{2-} , Fe(VI), FeO_4^{3-} , Fe(V) và FeO_4^{4-} Fe(IV)), đặc biệt được quan tâm do bản chất lành tính của chúng [7]. Ferrate có khả năng oxy hóa cao và khi chuyển đổi (khử) thành Fe(III) có tác dụng keo tụ và không độc hại. Ferrate có thể oxy hóa các hợp chất hữu cơ, do đó có thể ứng dụng ferrate để xử lý loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong nước thải [8].

Các đặc tính quan trọng của ferrate (VI) như khả năng keo tụ và oxy hóa mạnh có thể được ứng dụng vào xử lý các hợp chất kim loại(II)-CN trong dung dịch nước. Tiwari (2016) đã thực hiện nghiên cứu xử lý nước thải của ngành công nghiệp mạ điện chứa cả hợp chất xyanua Cu(II) cũng như Ni(II). Quá trình phân hủy xyanua cùng với việc loại bỏ đồng thời Cu(II) hoặc Ni(II) đã được thực hiện trong các hoạt động phản ứng theo mẻ mô phỏng [9].

Các đặc tính độc đáo khiến ferrate (VI) trở thành một hóa chất thân thiện với môi trường, có chức năng kép kết hợp quá trình oxy hóa và đông tụ. Việc sử dụng ferrate (VI) làm thuốc thử hóa học để xử lý nước và nước thải đã được nhiều tác giả khác nhau đánh giá cao [10].

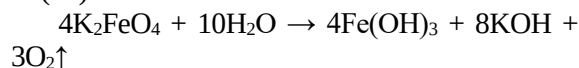
2. Giới thiệu về ferrate

Ferrate (VI) là anion vô cơ với công thức hóa học FeO_4^{2-} . Ferrate (VI) có tính nhạy sáng, tạo nên màu tím trong các hợp chất và dung dịch chứa nó. Mặc dù được coi là một base yếu, dung dịch có nồng độ ferrate (VI) lớn là chất ăn mòn và ổn định ở độ pH cao. Ferrate (VI) màu tím sẫm đặc trưng tương ứng với quang phổ khả kiến giữa 500 và 800 nm và giá trị quang phổ hấp thụ phân tử cực đại ở bước sóng 510 nm trong điều kiện pH 10 [11].

Ferrate (VI) là chất oxy mạnh quả trong phạm vi pH rộng, với thế oxy hóa khử có tính axit và bazơ cao lần lượt là +2,20 V và +0,70 V khi so sánh với các chất oxy hóa khác như clo

(1,36 V), hypoclorit (1,48 V), clo dioxit (0,95 V), hydro peroxide (1,78 V), oxy hòa tan (1,23 V) và permanganat (+ 1,68 V) [7, 12]. Do yếu tố này có một trong những thế oxy hóa khử tích cực nhất, ferrate (VI) tạo ra một hóa chất thân thiện với môi trường lý tưởng để xử lý nước và nước thải [13].

Nhược điểm của ferrate (VI) là không bền ở môi trường pH trung tính hoặc pH thấp. Trong môi trường pH < 6, ferrate rất không ổn định và bị khử nhanh (trong vòng vài phút). Ngược lại, ở độ pH cao > 9, ferrate ổn định hơn về mặt hóa học và tồn tại lâu hơn nhiều trong dung dịch. Trong điều kiện axit, ferrate có thể oxy hóa cao dẫn đến phản ứng oxy hóa khử nhanh với nước dẫn đến tạo thành oxy và khử ferrate thành Fe(III).



Quá trình khử tạo ra một số hợp chất trung gian chứa sắt ở số oxy hóa +5 và +4. Những anion này còn phản ứng mạnh mẽ hơn cả ferrate (VI). Ferrate bền hơn trong môi trường kiềm, tồn tại trong khoảng 8 đến 9 tiếng ở pH 8 hoặc 9.

Bảng 1. Thế oxy hóa của một số chất oxy hóa/ chất khử trùng được sử dụng trong xử lý nước và nước thải [7]

Chất oxy hoá/ Chất khử trùng	Phương trình phản ứng	Thế oxy hoá E° , V
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,482
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_2^-$	0,841
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_2 \text{ Gonzalez-Merchan (2016)} + \text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	0,954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	1,39
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
Hydro peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	0,88
Oxy hòa tan	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0,4
Permanganat	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,588
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Ferrate (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,2
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,7

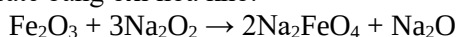
3. Một số phương pháp tổng hợp ferrate

Có ba phương pháp chính thường được triển khai để tổng hợp muối natri và kali của Fe(VI) (Na_2FeO_4 và K_2FeO_4) là phương pháp oxy hóa khô, oxy hóa ướt và điện hóa [14].

Về cơ bản, sắt III (Fe^{3+}) được oxy hóa thành hóa trị cao (Fe^{4+} đến Fe^{6+}) bằng cách sử dụng nhiệt, điện hoặc hóa chất oxy hóa. Tất cả các phản ứng oxy hóa này phải diễn ra trong môi trường ăn mòn, vì ferrate tổng hợp chỉ ổn định ở độ pH cao. Sản phẩm cuối cùng của tất cả các quy trình tổng hợp này là vật liệu ferrate được trộn với dung dịch ăn mòn hoặc các hóa chất khác được sử dụng trong quá trình oxy hóa. Để có sản phẩm ferrate (VI) tinh khiết cao, hỗn hợp phải được xử lý thêm để tách ferrate (VI) khỏi dung dịch tổng hợp.

3.1. Điều chế ferrate bằng quá trình oxy hóa khô

Phương pháp điều chế ferrate bằng phương pháp oxy hóa khô được mô tả trong nghiên cứu của Karim và cs năm 2020. Natri ferrate thu được bằng cách nung hỗn hợp sắt (III) oxit và kali peroxide ở 350-370 °C, hoặc bằng cách oxy hóa oxit sắt bằng natri peroxide ở 370 °C trong điều kiện dòng oxy khô liên tục theo tỷ lệ 4:1, tạo ra natri ferrate. Sản phẩm của phản ứng này tạo ra muối ferrate. Dung dịch ferrate có màu đỏ tím chứa ion tứ diện FeO_4^{2-} . Tỷ lệ thu hồi ferrate không cao hơn 55% trong phương pháp này. Phương trình hóa học thể hiện phản ứng điều chế ferrate bằng oxy hóa khô:

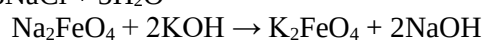
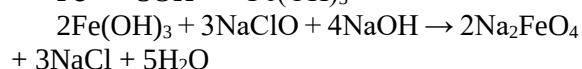
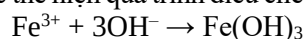


Phương pháp oxy hóa khô để tổng hợp ferrate là một phương pháp có rủi ro cao vì có thể dẫn đến nổ ở nhiệt độ cao [15]. Năng suất ferrate (VI) thấp hơn 50% ở nhiệt độ trên 370 °C. Điều này được coi là một quá trình không kinh tế vì mức tiêu thụ năng lượng cao và chi phí sử dụng natri peroxide.

3.2. Điều chế ferrate bằng quá trình oxy hóa ướt

Jiang (2014) đã thực hiện nghiên cứu điều chế ferrate theo phương pháp oxy hóa ướt [16]. Tác giả nhận định rằng phương pháp hoá học ướt

liên quan đến quá trình oxy hóa dung dịch chứa Fe(III) để tạo thành dung dịch ferrate (VI) trong điều kiện kiềm mạnh. Vì dung dịch ferrate (VI) sẽ bị phân hủy nhanh chóng nên cần phải thực hiện các quy trình kết tủa, rửa và sấy tiếp theo để thu được sản phẩm rắn ổn định. Phương trình hoá học thể hiện quá trình điều chế ferrate như sau [16]:



Nhiều nỗ lực đã được thực hiện để điều chế natri ferrate (VI) rắn, tuy nhiên, có những khó khăn trong việc cô lập bất kỳ sản phẩm rắn nào từ các dung dịch thu được, vì Na_2FeO_4 có độ hòa tan tương đối cao trong dung dịch NaOH bão hòa. Để tăng sản lượng ferrate (VI), kali hydroxit đã được sử dụng để thay thế natri hydroxit và do đó tránh được sự hình thành trung gian của natri ferrate (VI) trong quá trình chuẩn bị. Do đó, sản lượng kali ferrate (VI) tăng lên 75%. Sau đó, có thể tạo ra độ tinh khiết cao của sản phẩm rắn, lên đến 99%, bằng quy trình kết tủa, trong đó kali ferrate (VI) có thể được cô lập/kết tủa ra khỏi dung dịch KOH và bằng cách thực hiện một số bước hòa tan và kết tủa [16].

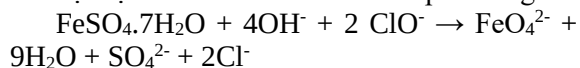
Độ tinh khiết và sản lượng của kali ferrate đều bị ảnh hưởng bởi các loại chất oxy hóa và tiền chất sắt được sử dụng để điều chế kali ferrate. Việc sử dụng hypoclorit (OCl^-) có thể cho sản lượng cao hơn và độ tinh khiết cao hơn so với việc sử dụng clo. Đối với nguồn sắt, ferric nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cũng có thể dẫn đến tốc độ tổng hợp nhanh hơn và sản lượng cao hơn ferric clorua [17].

Việc lựa chọn dung môi hữu cơ sử dụng thích hợp để rửa sản phẩm ferrate thô yêu cầu dung môi phải không hòa tan kali ferrate và chức năng của chúng là loại bỏ các tạp chất như hàm lượng ẩm, KNO_3 , KCl , KOH và các tạp chất khác. Trong bước tinh chế, n-pentane hoặc benzen có thể được sử dụng để thay thế hàm lượng ẩm trong kali ferrate thô. Methanol hoặc ethanol được sử dụng để hòa tan hydroxide, clorua, nitrat và các tạp chất khác. Diethyl ether có thể đẩy nhanh quá trình sấy khô sản phẩm thô. Việc sử dụng dung môi trơ để loại bỏ độ ẩm khỏi

sản phẩm thô là rất quan trọng. Nếu không, ferrate sẽ dễ dàng bị khử thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mất đi độ tinh khiết của nó [18].

Trong nghiên cứu của tác giả Wei và cs (2015) [17], n-pentane, thay vì benzen, được sử dụng do độc tính thấp hơn và giá thành rẻ hơn. Nhược điểm của việc sử dụng n-pentane là nhiệt độ sôi thấp hơn (36,1 °C) so với benzen (80 °C). Thực tế này hàm ý rằng lượng n-pentane bị thất thoát nhiều hơn nếu thiết bị ở quy mô thí điểm hoặc quy mô đầy đủ được thiết lập cho quá trình tinh chế này, trừ khi đó là một quy trình khép kín. Metanol được chọn thay vì etanol vì giá thành rẻ hơn và hiệu quả cao hơn trong việc loại bỏ hydroxit, clorua, nitrat và các tạp chất khác. Tỷ lệ giá của metanol và etanol là khoảng 1/4 và nhiệt độ sôi tương ứng của chúng là 64,7 và 78,4 °C. Diethyl ether sẽ được sử dụng để tăng tốc độ khử ẩm của sản phẩm thô.

Điều chế ferrate bằng phương pháp oxi hoá ướt từ nguồn $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ được Maghraoui và cs (2012) mô tả như sau: trộn sắt sunfat ngâm nước $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và thuốc tẩy clo cô đặc trong môi trường kiềm [19]. Khuấy hỗn hợp trong một giờ ở nhiệt độ từ 50 °C đến 55 °C theo phản ứng:

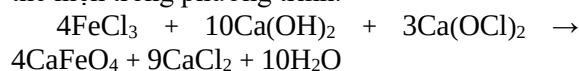


Thu hồi Na_2FeO_4 bằng cách lọc chân không. Pha này được sấy khô trong lò ở 120 °C trong 12 giờ sau đó cho vào bình hút ẩm [19].

Trong nghiên cứu của Sharma và cộng sự 2015, vật liệu oxit sắt(III) hoặc muối của chúng (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) được oxy hóa bằng hypoclorit (OCl^-) trong dung dịch có tính kiềm cao, được điều chế bằng cách sử dụng NaOH ; thu được Na_2FeO_4 có độ hòa tan cao trong quy trình này. Muối K_2FeO_4 ít hòa tan hơn nhiều, có độ tinh khiết cao (98%) của $\text{Fe}(\text{VI})$, được kết tủa từ dung dịch Na_2FeO_4 bằng cách thêm KOH . Việc sử dụng ozon thay vì OCl^- cũng có thể tạo ra Na_2FeO_4 , mặc dù năng suất thấp hơn [14].

Nghiên cứu mới đây Ndzungu và cs (2024), đã đưa ra quy trình tổng hợp canxi ferrate (CaFeO_4) [13]. Trước tiên, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ được hoà trộn trong 500 mL nước và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được hoà trộn trong 250 mL nước. Sau đó, các dung dịch này được trộn lại, tiếp theo cho FeCl_3 vào hỗn

hợp. Tỷ lệ thể tích được sử dụng trong hỗn hợp là 1:5:10 (v:v:v), tương ứng với FeCl_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Bình phản ứng được giữ trong nước đá để tránh quá nhiệt ban đầu của phản ứng tỏa nhiệt. Sau đó, dung dịch thu được được chuyển vào 100 mL nước nóng được duy trì ở nhiệt độ từ 60 đến 90 °C. Sự hình thành CaFeO_4 được đẩy nhanh bằng cách khuấy liên tục hỗn hợp (350 vòng/phút) trong 15 phút. Quá trình tổng hợp canxi ferrate tiến hành theo lý thuyết, thể hiện trong phương trình:



3.3. Điều chế ferrate bằng phương pháp điện hoá

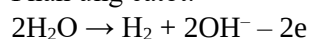
Bên cạnh 2 phương pháp điều chế ferrate là oxy hoá khô và ô xy hoá ướt thì ferrate còn thu được bằng phương pháp điện hóa.

Trong nghiên cứu điều chế ferrate bằng phương pháp điện hoá của Jiang (2002) [12] cho thấy mật độ dòng điện, thành phần anốt và loại và nồng độ chất điện phân được phát hiện ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất điều chế ferrate. Nguyên lý cơ bản để điều chế muối ferrate (VI) bằng phương pháp điện phân được thể hiện trong các phương trình dưới đây. Gang được sử dụng làm anốt, được hòa tan và sau đó bị oxy hóa để tạo thành K_2FeO_4 khi sử dụng KOH có nồng độ cao làm chất điện phân.

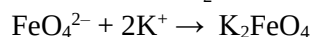
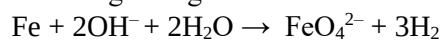
Phản ứng anốt:



Phản ứng catốt:



Phản ứng chung:



Mật độ dòng điện, thành phần của anốt và loại và nồng độ chất điện phân được phát hiện là ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả sản xuất ferrate. Năng suất sản xuất lớn nhất là 40% đạt được ở mật độ dòng điện là 3 mA/cm² và ở nhiệt độ chất điện phân là 30 °C. Hàm lượng cacbon cao hơn trong vật liệu anốt làm tăng hiệu suất dòng điện tạo ra ferrate. Hiệu suất dòng điện lớn hơn 70% đạt được trong quá trình chuẩn bị ferrate khi sử dụng thép bạc có hàm lượng cacbon là 0,90%.

Trong khi ở cùng điều kiện, hiệu suất dòng điện giảm xuống còn 12% khi sử dụng hợp kim có hàm lượng cacbon là 0,08%. Ngoài ra, dung dịch NaOH 14 M được phát hiện là chất điện phân tối ưu cho quá trình tổng hợp điện hóa các muối ferrate (VI) [12].

Theo Bouzek và cs (1999), dòng điện xoay chiều hình sin được sử dụng để điều chế ferrate bằng phương pháp điện hóa [20]. Các điện cực được sử dụng là sắt nguyên chất (99,95%), chất điện phân là dung dịch NaOH 14 M và nhiệt độ điện phân nằm trong khoảng từ 30 °C đến 60 °C. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất dòng điện tối đa để tạo ra ferrate là 43% trong các điều kiện nhất định (mật độ AC = 88 mA/cm², tần số AC = 50 Hz và nhiệt độ 40 °C) [20].

Trong nghiên cứu của Jang (2014), ferrate được điều chế bằng cách điện phân dung dịch muối sắt (III) [16]. Gang được sử dụng làm cực dương và được hòa tan rồi bị oxy hóa tạo thành Na₂FeO₄, NaOH đậm đặc được sử dụng làm chất điện phân. Về việc sử dụng điện cực anot, hai loại thiết lập đã được sử dụng: i) Anot trơ (ví dụ: Pt) có khả năng oxy hóa các ion Fe³⁺ hòa tan; và ii) Anot gốc sắt (ví dụ: gang, thép,...) đóng vai trò là nguồn sắt. Nguyên tắc cơ bản để thu được muối ferrate bằng phương pháp điện phân được thể hiện trong các phương trình phản ứng trình bày trên đây.

Trong nghiên cứu của Canizares và cs (2007), sử dụng anot kim cương pha tạp boron (BDD) để tổng hợp ferrate (VI) [21]. Phim kim cương pha tạp boron (BDD) được cung cấp bởi CSEM (Thụy Sĩ) và được tổng hợp bằng kỹ thuật lắng đọng hơi hóa học dạng sợi nóng (HF CVD) trên các tấm wafer Si <100> loại p tinh thể đơn (0,1 X cm, Siltronix). Sắt (II) sulfat được oxy hóa trong bình điện hóa để tạo thành ferrate (VI) trong điều kiện axit nhưng ion ferrate (VI) tạo ra nhanh chóng bị phân hủy trong môi trường axit thành Fe³⁺ và oxy. Sau đó, quá trình tạo ra ion ferrate (VI) bằng điện hóa sử dụng anot BDD trong môi trường kiềm đã được thực hiện. Quá trình chuẩn bị có hai bước; điện phân được tiến hành ở 130 A/m² và 30 °C bằng anot thép không gỉ trong 2 giờ đầu tiên và sau đó là 2 giờ cuối bằng anot BDD. Trong quá trình điện phân 2 giờ

đầu tiên, nồng độ ferrate (VI) tạo ra tăng dần và đạt nồng độ FeO₄²⁻ không đổi. Trong quá trình điện phân 2 giờ thứ hai, anot thép không gỉ được thay thế bằng anot BDD và nồng độ dung dịch ferrate (VI) tăng thêm; điều này có thể là do quá trình oxy hóa tiếp theo của các dạng sắt tích tụ trong quá trình oxy hóa điện hóa bước đầu tiên. Hiệu suất oxy hóa được phát hiện phụ thuộc vào điện tích tiêu thụ. Ở giai đoạn thứ hai, điện áp của bình điện phân không thay đổi, cho thấy hiện tượng thụ động hóa và suy giảm thông thường của anot không xảy ra khi sử dụng anot BDD [21].

Một cách tiếp cận thực tế để sử dụng ferrate (VI) ở quy mô công nghiệp là sản xuất ferrate (VI) bằng điện hóa tại chỗ và sử dụng trực tiếp trong xử lý nước và nước thải. Một nghiên cứu ban đầu cho thấy việc bổ sung một lượng dung dịch ferrate (VI) đủ sẽ dẫn đến kiềm hóa mạnh nước đến độ pH trên 11 và điều này đòi hỏi một bước trung hòa bổ sung, đặc biệt là trong trường hợp xử lý nước uống.

Trong các nghiên cứu của Standford và cs (2010); Jiang và cs (2012), đã chứng minh rằng với việc sử dụng natri hydroxit có nồng độ cao và mật độ dòng điện cao với các quy trình làm sạch bề mặt anot, hiệu suất thu được của ferrate (VI) tạo ra tại chỗ lên tới 70% và nồng độ của dung dịch ferrate (VI) thu được cao tới 9 g L⁻¹ [22, 23]. Điều này, cùng với liều lượng ferrate (VI) cần thiết rất thấp, liều lượng thể tích dung dịch ferrate (VI) đã được giảm và sau đó độ pH của nước thải có thể được kiểm soát dưới 9. Điều này rất quan trọng để triển khai công nghệ ferrate (VI) vào thực tế vì độ pH < 9 trong nước đã xử lý đáp ứng tiêu chuẩn nước uống hoặc nước thải. So với sắt sunfat, liều lượng ferrate (VI) thấp hơn nhiều là cần thiết để loại bỏ nhiều hơn chất rắn lơ lửng, COD, BOD và photpho, vượt quá mục tiêu xử lý nước công nghiệp ở giai đoạn lắng sơ cấp. Điều này sẽ làm giảm nhu cầu hóa chất và sản xuất bùn và do đó tạo ra khoản tiết kiệm chi phí đáng kể trong quá trình xử lý nước thải. Hơn nữa, ferrate (VI) được sản xuất bằng điện hóa không có vấn đề mất ổn định và không cần vận chuyển, và có thể được triển khai trong thực hành xử lý nước thải [22, 23].

3.4. Đánh giá sự ổn định của ferrate

Độ ổn định của ferrate đã được thể hiện trong nghiên cứu của Jiang (2012), tốc độ phân hủy phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ ferrate ban đầu, các ion cùng tồn tại, độ pH và nhiệt độ của dung dịch [23]. Các dung dịch ferrate pha loãng được báo cáo là ổn định hơn các dung dịch cô đặc. Đối với dung dịch có nồng độ ion ferrate ban đầu nhỏ hơn 0,025 M, khoảng 89% sẽ còn lại sau 60 phút. Tuy nhiên, nếu nồng độ ban đầu lớn hơn 0,03 M, hầu hết các ion ferrate sẽ bị phân hủy sau cùng khoảng thời gian đó. Với dung dịch kali ferrate 0,01 M bị phân hủy 79,5% trong khoảng thời gian 2,5 giờ, trong khi dung dịch kali ferrate 0,0019 M chỉ giảm 37,4% sau 3 giờ 50 phút ở 25 °C.

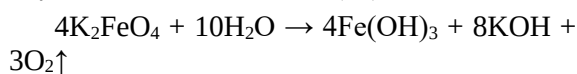
Dung dịch kali ferrate 0,5 M, chứa kali clorua (KCl), kali nitrat (KNO₃), natri clorua (NaCl) và oxit sắt ngậm nước (FeOOH) đã được sử dụng để nghiên cứu tác động của các ion đồng tồn tại lên độ ổn định của ferrate ở nhiệt độ không đổi là 25°C. Người ta thấy rằng các ion ferrate phân hủy nhanh chóng trong giai đoạn đầu và có vẻ tương đối ổn định ở nồng độ ferrate thấp khi có mặt KCl và KNO₃. Trong cùng một nghiên cứu, phosphat đã được chứng minh là làm chậm đáng kể quá trình phân hủy ferrate.

Độ ổn định của dung dịch ferrate (VI) tăng lên khi độ kiềm và/hoặc giá trị pH tăng. Trong khoảng thời gian thử nghiệm 2 giờ nhất định, nồng độ kali ferrate giảm nhẹ khi ở trong KOH 6 M, nhưng giảm nhanh khi ở trong KOH 3 M. Dung dịch ferrate được chuẩn bị bằng dung dịch đệm ở pH 8 ổn định hơn dung dịch được chuẩn bị ở pH 7; 49% kali ferrate ban đầu vẫn còn sau 8 giờ khi pH là 7 và 71,4% trong số đó vẫn còn sau 10 giờ khi pH là 8.

Nhiệt độ cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến độ ổn định của dung dịch ferrate. Một thời gian ổn định dài đã được quan sát thấy ở nhiệt độ dung dịch ferrate thấp hơn (0,5 °C). Đối với dung dịch kali ferrate ở nồng độ ban đầu là 0,01 M, nồng độ này giảm 10% ở nhiệt độ không đổi là 25 °C và hầu như không đổi ở 0,5 °C trong thời gian 2 giờ. Nếu cùng một dung dịch ferrate được chuẩn bị ở nhiệt độ phòng (25 °C), sau đó được đặt trong bể phản ứng ở 0,5 °C, nồng độ

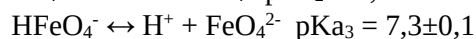
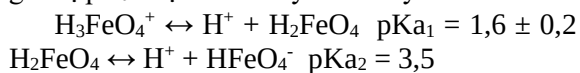
ferrate giảm 5% trước khi đạt đến nhiệt độ thường [12].

Rõ ràng là độ ổn định của ferrate phụ thuộc rất nhiều vào độ pH và có độ ổn định tối đa ở khoảng pH 10. Những kết quả này nhìn chung phù hợp với các quan sát đã thiết lập trước đây về sự thay đổi thế oxy hóa khử theo độ pH đối với ferrate. Từ đó có thể thấy rằng trong điều kiện axit, ferrate có thể oxy hóa cao dẫn đến phản ứng oxy hóa khử nhanh với nước dẫn đến sản xuất oxy và khử ferrate thành Fe(III):



Nghiên cứu Licht và cộng sự, 1999, cho thấy ion FeO_4^{2-} có độ ổn định cao hơn một bậc độ lớn trong KOH 10 M so với trong KOH 5 M. Trong KOH 10 M, độ ổn định của K_2FeO_4 tăng lên từ vài giờ đến vài tuần, khi không có tạp chất Ni^{2+} và Co^{2+} có trong dung dịch. Các muối nitrat của Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} và các muối khác bao gồm $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$, KIO_4 , $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_9$, K_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SiF_6 , Na_2SiO_3 , Na_2MoO_4 và Na_2WO_4 không ảnh hưởng đến độ ổn định của K_2FeO_4 [24].

Tốc độ phân rã và những thay đổi trong các đặc điểm quang phổ của ferrate (VI) và ferrate (V) theo độ pH đã được sử dụng để ước tính các giá trị của hằng số phân ly axit, được biểu thị dưới dạng giá trị pK_a. Phương trình biểu diễn các giá trị pK_a được trình bày dưới đây:



Các giá trị pK_a đã được sử dụng để tính toán sự hình thành các dạng ferrate. Dạng ferrate (VI) có tính bazơ hơn các dạng ferrate(V). Sự phân ly (giải phóng proton) của liên kết Fe(VI)-OH của các loài ferrate (VI) dễ hơn liên kết Fe(V)-OH của ferrate (V). Ferrate (V) có ba dạng chính, H_2FeO_4^- , HFeO_4^{2-} và FeO_4^{2-} trong dung dịch kiềm trong khi các dạng HFeO_4^- và FeO_4^{2-} của ferrate (VI) chiếm ưu thế ở pH trung tính và kiềm. Các giá trị pK_a này cho thấy sự hiện diện của bốn dạng ferrate (VI) trong toàn bộ phạm vi pH là H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^{2-} và FeO_4^{2-} . Trong pH trung tính và kiềm, ion hydro ferrate HFeO_4^- và ion ferrate FeO_4^{2-} chiếm ưu thế [25].

Độ ổn định của ferrate vẫn là một trở ngại đối với việc sử dụng các hợp chất này trong các ứng dụng năng lượng và môi trường. Việc sử dụng Fe(VI) trong quá trình khắc phục đòi hỏi phải có độ ổn định trong nước. Một số tiến bộ đã đạt được trong việc ổn định ion FeO_4^{2-} trong pha lỏng bằng cách áp dụng quy trình lai sử dụng quy trình nhiệt và uớt để tạo ra dung dịch Fe(VI) ổn định trong 2 tuần; điều này trái ngược với độ ổn định trong nước thông thường của Fe(VI) chỉ kéo dài trong vài giờ [26].

Tỷ lệ tự phân hủy (VI) trong dung dịch nước được Tiwari (2016) cho thấy là tăng đáng kể khi giảm pH của dung dịch [9]. Dung dịch K_2FeO_4 1 mM trong dung dịch nước ở pH ~5, chỉ sau 7 phút, Fe(VI) bị phân hủy hoàn toàn, tuy nhiên, ở pH ~9 và ~10, nó khá ổn định ngay cả sau thời gian trôi qua là 20 phút. Với thời gian thử nghiệm 2 giờ, nồng độ kali ferrate (VI) giảm nhẹ khi ở trong KOH 6 M, nhưng giảm nhanh khi ở trong KOH 3 M. Dung dịch ferrate được pha chế bằng dung dịch đậm ở pH 8 ổn định hơn dung dịch được pha chế ở pH 7; 49% kali ferrate ban đầu vẫn còn sau 8 giờ khi pH là 7 và 71,4% trong số đó vẫn còn sau 10 giờ khi pH là 8,0 [9].

Trong nghiên cứu của Munyengabe và Zvinowanda (2019) cho thấy dung dịch đậm phosphat và nồng độ kali hydroxit cao (hơn 10 M) có tác dụng làm chậm quá trình phân hủy ferrate (VI) [27]. Cùng với đó, ánh sáng không ảnh hưởng đến độ ổn định của dung dịch ferrate (VI). Muối ferrate (VI) rắn tỏ ra ổn định hơn so với các dẫn xuất hòa tan của chúng [27].

4. Ứng dụng ferrate vào xử lý nước thải

Ferrate (VI) thể hiện nhiều cơ chế xử lý như chất oxy hóa, chất keo tụ, chất khử trùng, có thể đồng thời loại bỏ độ đục, cacbon hữu cơ hòa tan và làm giảm sắt còn lại. Hơn nữa, ferrate (VI) được coi là hóa chất xử lý nước tự nhiên và thân thiện và không tạo ra các sản phẩm phụ độc hại. Ferrate (VI) có tác dụng tuyệt vời hơn các chất keo tụ và chất khử trùng khác. Một ưu điểm khác của ferrate là nó được tổng hợp bằng các hóa chất rẻ tiền nhất, chẳng hạn như hypoclorit, hydroxit kiềm như (NaOH và KOH) và sắt (III) clorua, điều này làm cho ferrate trở thành lựa chọn tốt để xử lý nước thải. Trong điều kiện axit, thế oxy hóa khử (+2,20 V) của ion Fe (VI) mạnh hơn thế oxy hóa khử của O_3 (2,08 V) và là thuốc thử xử lý nước hóa học mạnh so với các thuốc thử khác như clo, hydro peroxide, ozon, oxy hòa tan,... Các ion ferrate (VI) được khử thành các ion Fe (III) hoặc sắt (III) hydroxide (Fe^{3+} và $\text{Fe}(\text{OH})_3$) là các sản phẩm phụ không độc hại sẽ được loại bỏ ra khỏi nước cùng với quá trình đông tụ và lắng trọng lực và đồng thời tạo ra chất keo tụ hoặc chất kết bông trong quá trình xử lý nước với một liều lượng và một đơn vị trộn [7, 12]. Ferrate (FeO_4^{2-}) là chất oxy hóa mạnh hơn trong điều kiện axit khi so sánh với các chất oxy hóa khác. Do đó, ferrate cung cấp khả năng phân hủy hiệu quả các chất hữu cơ, vô cơ và vi sinh vật trên một phạm vi pH rộng [28].

Bảng 2. So sánh hiệu suất xử lý của một số chất keo tụ ở liều tối ưu [30]

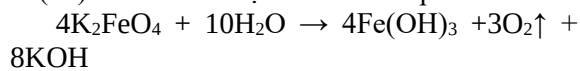
Phân loại	Nhôm sunfat	Sắt sunfat	Ferrate (VI)	Ferrate (VI)
pH	6,75 ~ 7,48	6,75 ~ 7,48	5	7
Liều tối ưu – ion (mg/L)	8	22	15	22
Liều tối ưu – ion (mM/L)	0,30	0,39	0,22	0,39
Xử lý chất rắn lơ lửng (%)	92	95	89	94
Xử lý màu (%)	50	50	100	92
Xử lý COD (%)	7	18	43	32
Bất hoạt vi khuẩn (%)	90	91	>99,99	>99,99

Trong quá trình xử lý nước thải Fe (VI) đã cho thấy là chất keo tụ hiệu quả để loại bỏ các kim loại và phi kim loại độc hại. Sự đông tụ làm

mất ổn định các hạt keo và chuyển các hạt nhỏ thành các khối lớn và hấp thụ các vật liệu hữu cơ hòa tan vào các khối tổng hợp, sau đó có thể

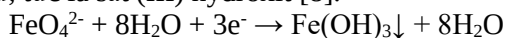
được loại bỏ bằng quá trình lắng và lọc. Ngoài ra, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng Fe(VI) có thể đóng nhiều vai trò đồng thời là chất oxy hóa, chất đông tụ và chất khử trùng để xử lý nước uống, nước và nước thải [29]. Hiệu quả xử lý COD, màu, và chất rắn lơ lửng của ferrate (VI) và một số chất keo tụ như nhôm sunfat $Al_2(SO_4)_3$, sắt sunfat $FeSO_4$ được thể hiện trong Bảng 2.

Trong nghiên cứu của Sharma (2002) đã cho thấy các đặc tính và vai trò của ferrate trong việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong nước thải [7]. Kali ferrate, Fe(VI) có các đặc tính như độ ổn định cao, khả năng oxy hóa mạnh, tính chọn lọc và sản phẩm phụ không độc hại Fe(III), khiến kali ferrate (VI) trở thành chất oxy hóa thân thiện với môi trường. Fe(VI) là chất oxy hóa mạnh trong toàn bộ phạm vi pH với thế khử thay đổi từ 2,2 V đến 0,7 V trong dung dịch axit và bazơ. Ion Fe(VI) khử nhanh và tỏa nhiệt tạo thành Fe(III), oxy trong axit mạnh, trong khi các phối tử oxy của Fe(VI) trao đổi rất chậm với nước ở pH 10.



Trong dung dịch loãng, tốc độ khử Fe VI thấp nhất bởi nước xảy ra trong khoảng pH 9,4 và 9,7. Fe(VI) cũng là chất oxy hóa chọn lọc cho một số lượng lớn các hợp chất hữu cơ với Fe(III) là sản phẩm phụ. Do đó, Fe(VI) có vai trò trong công nghệ sạch hơn 'xanh hơn' cho các quy trình xử lý nước thải. Nhiều chất gây ô nhiễm trong nước thải có thể được loại bỏ bằng Fe(VI) trong vài giây đến vài phút với sự hình thành các sản phẩm không nguy hiểm. Fe(VI) cũng là chất khử trùng, chất chống bám bẩn và chất đông tụ, do đó là một hóa chất xử lý nước thải đa năng đầy hứa hẹn [7].

Theo Samiotis và cs (2023), hiệu quả của ferrate trong việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ khỏi nước mặt, nước thải thô và nước thải được xử lý sinh học đã được đánh giá về mặt loại bỏ COD [8]. Việc loại bỏ độ đục cũng được đánh giá, vì đây là chỉ số loại bỏ các hạt vật chất và hợp chất hữu cơ dạng keo do khả năng đông tụ và hấp phụ tuyệt vời của các hợp chất ferrate khử, tức là sắt (III) hydroxit [8].



Cơ chế phản ứng của ferrate (VI) với các hợp chất được làm sáng tỏ trong nghiên cứu của Sharma và cs (2015) [14]. Động học của các phản ứng với các hợp chất có nhiều biến thể phân tử và cấu trúc đã được nghiên cứu để hiểu sâu hơn về hóa học của ferrate. Nghiên cứu tập trung vào các hợp chất có liên quan đến môi trường như các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ (ví dụ: sunfua, bisulfit, xyanua, amin).

Trong phạm vi pH cơ bản, hằng số pKa của ferrate (VI) chủ yếu giảm theo pH. Trong phạm vi pH axit với Fe(VI), một số hợp chất cho thấy hằng số tốc độ giảm khi pH tăng (ví dụ EDTA). Xyanua là chất ô nhiễm duy nhất đã được nghiên cứu về khả năng oxy hóa so sánh của ferrate ở nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau. Tốc độ phản ứng của ferrate với xyanua là $Fe(V) > Fe(IV) > Fe(VI)$. Các xu hướng thấy trong được mô hình hóa định lượng bằng cách sử dụng sự phân loại của cả Fe(VI) và nhiều hợp chất khác nhau.

Có nhiều phản ứng xảy ra trong hệ phản ứng Fe(VI) và các hợp chất. Các phản ứng này bao gồm: quá trình tạo ra Fe(V) và Fe(IV) thông qua các quá trình chuyển $1e^-$ và $2e^-$; quá trình sản xuất các loài gốc cũng có thể tạo ra các dạng Fe(V) và Fe(IV). Các phản ứng tiếp theo của Fe(V) và Fe(IV) với các chất gây ô nhiễm. Quá trình tự phân hủy của các dạng Fe(VI), Fe(V) và Fe(IV). Phản ứng của ferrate với các dạng oxy hóa, O_2 , và H_2O_2 , được tạo ra từ quá trình tự phân hủy.

Thành phần hóa học và sản phẩm của các phản ứng đã được sử dụng để mô tả cơ chế phản ứng của Fe(VI) với các hợp chất. Trong số các chất gây ô nhiễm vô cơ, xyanua và sunfua phản ứng thông qua bước chuyển $1e^-$ và có thể quan sát thấy các đương lượng ba electron trên mỗi Fe(VI). Các hợp chất khác, cụ thể là các hợp chất oxy của lưu huỳnh, selen, asen và nitơ, có khả năng trải qua bước chuyển $2e^-$ ban đầu [31].

4.1. Ưu điểm của ứng dụng ferrate xử lý nước thải

Ferrate (VI) có khả năng xử lý đa dạng (chất keo tụ, chất oxy hóa mạnh, chất khử trùng) và hình thành tối thiểu các sản phẩm phụ khử trùng (DBP), giúp nó khác biệt so với các tác nhân xử lý thông thường như clo và ozon [25]. Với đặc

tính của ferrate là chất oxi hóa mạnh nên ferrate có khả năng xử lý hiệu quả nhiều chất ô nhiễm trong nước thải với tốc độ nhanh và hình thành các sản phẩm phụ không độc hại. Nhờ khả năng loại xử lý loại bỏ hiệu quả kim loại nặng và vô cơ, ferrate có thể ứng dụng hiệu quả vào xử lý nước thải ô nhiễm các chỉ tiêu này [32].

Sản phẩm khử Fe(III) hoặc sắt hydroxit của ferrate (VI) có tác dụng keo tụ mạnh có thể hấp phụ các hạt trong nước và làm giảm độ đục. Do đó, sản phẩm khử của ferrate (VI) cũng có thể được sử dụng làm chất keo tụ. Nó có những ưu điểm sau khi được sử dụng làm chất keo tụ: i) Nó tạo ra lượng bùn thấp và chi phí thấp. Trong việc loại bỏ độ đục, kali ferrate (VI) tạo ra ít bùn hơn nhiều so với các chất keo tụ khác ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sắt nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, sắt clorua FeCl_3 và nhôm sunfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; và ii) Nó có thể làm giảm nhanh độ ổn định của keo. Ferrate (VI) có thể làm mất ổn định keo trong vòng 1 phút, trong khi phải mất 30 phút để đạt được hiệu quả tương tự khi sử dụng muối sắt và muối sắt (II) [33].

Ngoài việc chuẩn bị trước thì ferrate (VI) có thể được sản xuất bằng phương pháp điện hóa tại chỗ. Hơn thế nữa, quá trình tổng hợp ferrate (VI) tại chỗ cung cấp một giải pháp thực tế, duy trì bước oxy hóa để tạo ra dung dịch ferrate (VI) cô đặc, tránh vận chuyển và lưu trữ nguyên liệu.

4.2. Nhược điểm của ferrate trong xử lý nước thải

Quá trình điều chế ferrate (VI) sử dụng phương pháp oxi hóa ướn tiêu tốn rất nhiều dung dịch kiềm và do đó làm cho các sản phẩm ferrate (VI) có độ tinh khiết cao trở nên cực kỳ đắt đỏ. Hơn nữa, ngay cả với ferrate (VI) có độ tinh khiết cao (ví dụ: 99%), nó vẫn chứa các thành phần phụ, chủ yếu là hydroxit kim loại kiềm, clorua và oxit sắt, và điều này khiến ferrate (VI) dần dần bị phân hủy thành oxit sắt. Một nhược điểm khác của phương pháp oxy hóa ướn hiện tại là sử dụng hypochlorite; điều này sẽ gây ra các tác dụng phụ có hại do tạo ra khí clo. Do đó, yêu cầu các bước và điều kiện chuẩn bị cần được kiểm soát chặt chẽ [16].

Độ ổn định của dung dịch ferrate và khả năng tích trữ lâu dài so với ferrate ở trạng thái rắn vẫn đang là vấn đề cần khắc phục.

Quá trình xử lý nước của ferrate (VI) tạo ra các chất thải như kết tủa sắt hydroxit cùng với các tạp chất ban đầu trong nước đặt ra yêu cầu về xử lý sản phẩm phụ từ quá trình xử lý nước thải.

5. Kết luận

Các kết quả nghiên cứu tổng quan cho thấy, có thể thực hiện điều chế ferrate từ các hợp chất sắt hóa trị 3 bằng phương pháp oxi hóa ướn. Độ kém ổn định của dung dịch ferrate có thể được khắc phục bằng cách chuyển ferrate về dạng tinh thể.

Nghiên cứu điều chế ferrate từ nguồn nước thải giàu Fe^{3+} vừa có thể giảm thiểu nguồn nước thải nguy hại, giảm thiểu ô nhiễm môi trường và vừa tạo ra sản phẩm có giá trị ứng dụng trực tiếp vào xử lý nguồn nước thải khác góp phần vào mô hình kinh tế tuần hoàn.

Ferrate là hợp chất đa chức năng, vừa có khả năng keo tụ, vừa là chất oxi hóa mạnh, chất khử trùng xử lý nước thải và tạo thành sản phẩm phụ không độc hại có thể ứng dụng hiệu quả trong xử lý nước thải ô nhiễm.

Đề xuất nghiên cứu chế tạo vật liệu ferrate từ nguồn nước thải giàu Fe^{3+} ứng dụng xử lý nước thải ô nhiễm hướng tới mục tiêu kinh tế tuần hoàn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện tại Khoa Tài nguyên và Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam. Tác giả cảm ơn thư viện khoa, các thầy cô đã chia sẻ thông tin và cơ sở dữ liệu.

Tài liệu tham khảo

- [1] N. D. Khiên, N. T. P. Thao, P. T. Q. Nhu, N. K. Hoang, Environmental Toxicology, Construction Publishing House, 2015.
- [2] T. Kim, T. K. Kim, K. D. Zoh, Removal Mechanism of Heavy Metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the Presence of Cyanide During Electrocoagulation

- Using Fe and Al Electrodes, *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 33, 2020, pp. 101109, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101109>.
- [3] K. Osathaphan, P. Tiyanont, R. A. Yngard, V. K. Sharma, Removal of Cyanide in Ni(II)–Cyanide, Ni(II)–Cyanide–EDTA, and Electroplating Rinse Wastewater by Ferrate (VI), *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 219, 2011, pp. 527-534, <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0725-1>.
- [4] L. S. Thakur, M. Parmar, Adsorption of Heavy Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from Synthetic Waste Water by Tea Waste Adsorbent, *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, Vol. 2, No. 6, 2013, pp. 6-19.
- [5] M. Kastali, L. Mouhir, M. Chatoui, S. Souabi, A. Anouzla, Removal of Turbidity and Sludge Production from Industrial Process Wastewater Treatment by A Rejection of Steel Rich in FeCl_3 (SIWW), *Biointerface Research in Applied Chemistry*, Vol. 11, No. 5, 2021, pp. 13359-13376. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1335913376>.
- [6] B. J. Yates, R. Zboril, V. K. Sharma, Engineering Aspects of Ferrate in Water and Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, Vol. 49, No. 14, 2014, pp. 1603-1614.
- [7] V. K. Sharma, Potassium Ferrate (VI): An Environmentally Friendly Oxidant, *Advances in Environmental Research*, Vol. 6, No. 2, 2002, pp. 143-156.
- [8] G. Samiotis, A. Stimoniaris, I. Ristanis, L. Kemmou, C. Mavromatidou, E. Amanatidou, Application of Metallic Iron and Ferrates in Water and Wastewater Treatmet for Cr (VI) and Organic Contaminants Removal. *Resources*, Vol. 12, No. 3, 2023, pp. 39, <https://doi.org/10.3390/resources12030039>.
- [9] D. Tiwari, Ferrate (VI) A Greener Solution: Synthesis, Characterization, and Multifunctional Use in Treating Metal-Complexed Species in Aqueous Solution, in *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, American Chemical Society, 2016. pp. 161-220.
- [10] S. Dong, Y. Mu, X. Sun, Removal of Toxic Metals Using Ferrate (VI): A Review, *Water Science and Technology*, Vol. 80, No. 7, 2019, pp. 1213-1225, <https://doi.org/10.2166/wst.2019.376>.
- [11] P. K. Rai, J. Lee, S. K. Kailasa, E. E. Kwon, Y. F. Tsang, Y. S. Ok, K. H. Kim, A Critical Review of Ferrate(VI)-Based Remediation of Soil and Groundwater, *Environmental Research*, Vol. 160, 2018, pp. 420-488, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.016>.
- [12] J. Q. Jiang, B. Lloyd, Progress in the Development and Use of Ferrate (VI) Salt as an Oxidant and Coagulant for Water and Wastewater Treatment, *Water Research*, Vol. 36, No. 6, 2002, pp. 1397-1408.
- [13] G. Ndzungu, C. Zvinowanda, J. C. Ngila, Novel Synthesis, Characterization, and Application of Calcium Ferrate (VI) in Water Treatment. *Applied Water Science*, Vol. 14, No. 3, 2024, pp. 47.
- [14] V. K. Sharma, R. Zboril, R. S. Varma, Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 48, No. 2, 2015, pp. 182-191.
- [15] M. Benköová, E. Mališová, P. Peciar, A. Guštafik, J. Hiveš, Stability of Ferrate During Long-term Storage, *Chimica Slovaca*, Vol. 16, No. 1, 2023, pp. 41-46, <https://doi.org/10.2478/acs-2023-0004>.
- [16] J. Q. Jiang, Advances in the Development and Application of Ferrate (VI) for Water and Wastewater Treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 89, No. 2, 2014, pp. 165-177.
- [17] Y. L. Wei, Y. S. Wang, C. H. Liu, Preparation of Potassium Ferrate from Spent Steel Pickling Liquid, *Metals*, Vol. 5, No. 4, 2015, pp. 1770-1787.
- [18] L. Delaude, P. Laszlo, A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI), the *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 61, No. 18, 1996, pp. 6360-6370, <https://doi.org/10.1021/jo960633p>.
- [19] A. E. Maghraoui, A. Zerouale, M. Ijjaali, S. Mohamed, Ynthesis and Characterization of Ferrate (VI) Alkali Metal By Wet Method. *Int. J. Mod. Eng. Res*, Vol. 2, 2012, pp. 4521-4523.
- [20] K. Bouzek, L. Flower, I. Roušar, A. A. Wragg, Electrochemical Production of Ferrate (VI) Using Sinusoidal Alternating Current Superimposed on Direct Current, Pure Iron Electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 29, 1999, pp. 569-576.
- [21] P. Canizares, M. Arcís, C. Sáez, M. A. Rodrigo, Electrochemical Synthesis of Ferrate Using Boron Doped Diamond Anodes, *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, No. 9, 2007, pp. 2286-2290, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.06.034>.
- [22] C. Stanford, J. Q. Jiang, M. Alsheyab, Electrochemical Production of Ferrate (Iron VI): Application to the Wastewater Treatment on a Laboratory Scale and Comparison with Iron (III) Coagulant. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 209, 2010, pp. 483-488. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0216-4>.

- [23] J. Q. Jiang, C. Stanford, A. Mollazeinal, The Application of Ferrate for Sewage Treatment: Pilot-to Full-scale Trials, *Global NEST Journal*, Vol. 14, No. 1, 2012, pp. 93-99.
- [24] S. Licht, B. Wang, S. Ghosh, Energetic Iron (VI) Chemistry: The Super-iron Battery, *Science*, Vol. 285, No. 5430, 1999, pp. 1039-1042, <https://doi.org/10.1126/science.285.5430.1039>.
- [25] Y. Deng, H. I. A. Shafy, Barriers to Ferrate (VI) Application in Water and Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, Vol. 58, No. 7, 2024, pp. 3057-3060.
- [26] V. K. Sharma, Apparatus and Method for Producing Liquid Ferrate, US Patent, 2015.
- [27] A. Munyengabe, C. Zvinowanda, Production, Characterization and Application of Ferrate (VI) in Water and Wastewater Treatments, *Braz. J. Anal. Chem*, Vol. 6, No. 25, 2019, pp. 40-57.
- [28] A. V. Karim, S. Krishnan, L. Pisharody, M. Malhotra, C. B. Lecompte, Application of Ferrate for Advanced Water and Wastewater Treatment, *Adv. Oxid. Process*, Vol. 5, 2020, pp. 79.
- [29] P. F. Nguema, M. Jun, Application of Ferrate (VI) as Disinfectant in Drinking Water Treatment Processes: A Review, *International Journal of Microbiological Research*, Vol. 7, No. 2, 2016, pp. 53-62, [ps://doi.org/10.5829/idosi.ijmr.2016.53.62](https://doi.org/10.5829/idosi.ijmr.2016.53.62).
- [30] N. Graham, C. C. Jiang, X. Z. Li, J. Q. Jiang, J. Ma, The Influence of Ph on the Degradation of Phenol and Chlorophenols by Potassium Ferrate. *Chemosphere*, Vol. 56, No. 10, 2004, pp. 949-956, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.060>.
- [31] V. K. Sharma, Ferrate (VI) and Ferrate (V) Oxidation of Organic Compounds: Kinetics and Mechanism, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 257, No. 2, 2013, pp. 495-510, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.014>.
- [32] A. Munyengabe, C. Zvinowanda, Production, Characterization and Application of Ferrate(VI) in Water and Wastewater Treatments, *Braz. J. Anal. Chem*, Vol. 6, No. 25, 2019, pp. 40-57.
- [33] J. Yu, Sumita, K. Zhang, Q. Zhu, C. Wu, S. Huang, Y. Zhang, S. Yao, W Pang, A Review of Research Progress in the Preparation and Application of Ferrate(VI), *Water Reclamation and Sustainability*, Vol. 15, No. 4, 2023, pp. 699, <https://doi.org/10.3390/w15040699>.