

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Tiến Đức

**ĐỀ TÀI: NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT
GỐC LÂN – HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ PEROXONE**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

Hà Nội - 2021

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Vũ Tiên Đức

**ĐỀ TÀI: NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT
GỐC LÂN – HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ PEROXONE**

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

Hướng dẫn 1: TS. Đặng Thị Thơm

Hướng dẫn 2: GS.TS. Trịnh Văn Tuyên

Hà Nội - 2021

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan các nội dung được trình bày trong luận văn tốt nghiệp “Nghiên cứu xử lý chất bảo vệ thực vật gốc lân – hữu cơ bằng công nghệ Peroxone” là nghiên cứu của cá nhân tôi, các kết quả trong luận văn là trung thực từ quá trình làm thực nghiệm, không sao chép từ bất kỳ nguồn nào. Những tài liệu được sử dụng tham khảo trong luận văn đã được nêu rõ trong phần tài liệu tham khảo.

Hà Nội, tháng 5 năm 2021

Học viên

Vũ Tiến Đức

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới TS. Đặng Thị Thơm và GS.TS. Trịnh Văn Tuyên cùng tập thể anh chị em công tác ở Viện Công nghệ Môi trường đã tạo điều kiện tốt nhất cho tôi để có cơ hội được tiếp cận với nghiên cứu khoa học và định hướng cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu

Tôi xin cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, những người đã tạo cho tôi nền tảng lý thuyết, phương pháp tiếp cận vấn đề để tôi có thể hoàn thành luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn các anh chị thuộc phòng Ứng dụng và chuyển giao công nghệ - Viện Công nghệ môi trường và các thành viên trong gia đình đã tạo mọi điều kiện tốt nhất, động viên, cổ vũ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu để hoàn thành tốt luận văn này

Hà Nội, tháng 5 năm 2021

Học viên

Vũ Tiến Đức

MỤC LỤC

Danh mục

LỜI CAM ĐOAN

LỜI CẢM ƠN

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT, KÝ HIỆU

DANH MỤC HÌNH VẼ

DANH MỤC BẢNG

MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	3
1.1. HIỆN TRẠNG Ô NHIỄM NƯỚC THẢI NÔNG NGHIỆP TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM.	3
1.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải nông nghiệp trên Thế giới.....	3
1.1.2. Hiện trạng ô nhiễm nước thải nông nghiệp tại Việt Nam.....	4
1.2. TÌNH HÌNH Ô NHIỄM DO HOÁ CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT KHÓ PHÂN HUỖ SINH HỌC	7
1.2.1. Giới thiệu về chất hữu cơ khó phân huỷ.....	7
1.2.2. Tính chất độc hại của hợp chất hữu cơ khó phân huỷ.....	7
1.2.3. Nguyên nhân ô nhiễm môi trường từ hóa chất BVTV.....	8
1.3. CÁC CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NÔNG NGHIỆP	9
1.3.1. Các công nghệ truyền thống trong xử lý nước thải nông nghiệp.....	9
1.3.2. Công nghệ oxy hoá nâng cao trong xử lý nước thải.	12
1.3.3. Công nghệ Peroxone trong xử lý chất ô nhiễm.....	18
CHƯƠNG 2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	25
2.1. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ THIẾT BỊ	25
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu.....	25
2.1.2. Xúc tác hydrogen peroxide H ₂ O ₂	25
2.1.3. Hoá chất và thiết bị phân tích.....	27
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	28
2.2.1. Phương pháp thực nghiệm.	28
2.2.2. Phương pháp phân tích mẫu.....	32

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	35
3.1. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM XỬ LÝ HỢP CHẤT CHUẨN GLUFOSINATE-AMMONIUM BẰNG QUÁ TRÌNH PEROXONE.....	35
3.2. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM XỬ LÝ HỢP CHẤT THƯƠNG MẠI FASFIX 150SL BẰNG QUÁ TRÌNH PEROXONE.	39
3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD, TOC và Nitrat sinh ra.....	39
3.2.2. Ảnh hưởng của chất xúc tác H ₂ O ₂ đến hiệu quả xử lý Ga.	49
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	53
KẾT LUẬN	53
KIẾN NGHỊ	53
PHỤ LỤC.....	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO	54

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT, KÝ HIỆU

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AOP	Advanced Oxidation Processes	Phương pháp oxy hóa nâng cao
BOD5	Biochemical oxygen Demand	Nhu cầu oxy sinh hóa
COD	Chemical oxygen demand	Nhu cầu oxy hóa học
DDT	Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane	
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations	Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên Hiệp Quốc
Ga	Glufosinate-ammonium	
GDP	Gross domestic product	Tổng sản phẩm quốc nội
HC BVTV		Hóa chất bảo vệ thực vật
HPLC	High-performance liquid chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
HTP	High-test peroxide	Hydro Peroxide đậm đặc
KCN		Khu công nghiệp
POPs	Persistent Organic Pollutants	Chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy
TOC	Total organic carbon	Tổng lượng cacbon hữu cơ
UNDESA	The United Nations Department of Economic and Social Affairs	Vụ Liên Hiệp Quốc về vấn đề Kinh tế và Xã hội
USEPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ
UV-Vis	Ultraviolet – Visible	Máy quang phổ hấp thụ

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 2.1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm Peroxone	28
Hình 2.2. Đường chuẩn COD.....	33
Hình 2.3. Đường chuẩn NO ₃	33
Hình 2.4. Sơ đồ cấu tạo máy HPLC.....	34
Hình 3.1. Nồng độ Ozone thay đổi ở các mốc thời gian tại pH 3.....	36
Hình 3.2. Nồng độ Ozone thay đổi ở các mốc thời gian tại pH 9.....	36
Hình 3.3. Sự thay đổi của [COD] theo thời gian với các điều kiện pH khác nhau...	38
Hình 3.4. Hiệu suất xử lý COD ở các điều kiện pH khác nhau	38
Hình 3.5. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với [Ga] là 105ppm.....	40
Hình 3.6. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với [Ga] là 150ppm.....	41
Hình 3.7. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với [Ga] là 300ppm.....	42
Hình 3.8. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với [Ga] là 450ppm.....	43
Hình 3.9. Biểu đồ so sánh hiệu suất xử lý COD ở các nồng độ [Ga] khác nhau (105ppm, 150ppm, 300ppm, 450ppm) và trong điều kiện pH khác nhau (3, 5, 9, 11)	44
Hình 3.10. Nồng độ nitrat xuất hiện sau khi kết thúc quá trình xử lý trong các thí nghiệm với [Ga] là 105, 150, 300 và 450ppm	46
Hình 3.11. Hiệu quả xử lý TOC ở các nồng độ khác nhau của [Ga] lần lượt là 450, 300, 150 và 105 ppm.....	47
Hình 3.12. Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 của quá trình xử lý COD bằng công nghệ Peroxone	48
Hình 3.13. Nồng độ và hiệu suất xử lý COD giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] là 105ppm.....	50
Hình 3.14. Nồng độ và hiệu suất xử lý COD giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] là 210ppm.....	50
Hình 3.15. Nồng độ và hiệu suất xử lý COD giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] là 300ppm.....	51
Hình 3.16. Nồng độ Nitrat giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] lần lượt là 105, 210 và 300ppm.....	52

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Các loại ô nhiễm nước thải trong nông nghiệp.....	5
Bảng 1.2. Khả năng oxy hóa của một số tác nhân oxy hóa	13
Bảng 1.3. Cơ chế phản ứng oxy hóa gốc Hydroxyl	13
Bảng 1.4. Hằng số phản ứng của một số chất	14
Bảng 1.5. Một số quá trình oxy hóa nâng cao không nhờ tác nhân ánh sáng.....	15
Bảng 1.6. Một số quá trình oxy hóa nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng.....	15
Bảng 2.1. Tính chất chung của hydrogen peroxide H_2O_2	26
Bảng 2.2. Danh mục hóa chất sử dụng.....	27
Bảng 2.3. Danh mục thiết bị sử dụng.....	27
Bảng 2.4. Danh mục dụng cụ sử dụng	28
Bảng 3.1. Hằng số động học và độ tin cậy ở các thí nghiệm khác nhau.....	49

MỞ ĐẦU

Việt Nam là đất nước có điều kiện tự nhiên rất phù hợp cho nông nghiệp vậy nên đây cũng là nền kinh tế lớn và quan trọng ở nước ta. Theo thống kê, trong 10 năm gần đây (2009-2019), tốc độ tăng trưởng GDP toàn ngành nông nghiệp đạt 2,61%/năm, tốc độ tăng giá trị sản xuất đạt 3,64%, đóng góp đáng kể trong tăng trưởng GDP cả nước [1]. Theo Cục Bảo vệ môi trường (Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn) thống kê hiện nay tại Việt Nam có khoảng 1700 hoạt chất thuốc BVTV với trên 4000 sản phẩm thương mại. Trong vài năm gần đây, chính phủ đang hạn chế lưu hành và cấm sử dụng một số loại hóa chất BVTV có tính độc cao như Paraquat và 2,4D [2]. Tuy nhiên, để đạt sự tăng trưởng nhanh chóng như vậy trong sản xuất nông nghiệp thì không ít những bộ phận người nông dân đã sử dụng các hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV) không đúng quy định về kỹ thuật, đây vừa là vấn đề gây nhức nhối trong quản lý nông nghiệp vừa ảnh hưởng đến môi trường, sức khỏe người lao động và chất lượng sản phẩm nông nghiệp. Việc sử dụng hóa chất BVTV không đúng có thể ảnh hưởng trực tiếp đến người lao động, ảnh hưởng gián tiếp đến những người có tiếp xúc và sử dụng nguồn nước ô nhiễm bởi lượng dư hóa chất BVTV xâm nhập vào bởi các con đường như nước ngầm, ao, hồ, suối theo chuỗi thức ăn sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Các tác động đến sức khỏe con người do hóa chất BVTV là rất khủng khiếp, ở mức độ nhẹ có thể gây mệt mỏi, giảm sức khỏe, rối loạn tiêu hóa, hô hấp, ở mức độ nặng hơn có thể gây tê liệt hệ thần kinh, tim mạch, tuyến giáp hoặc gây tử vong nếu liều lượng quá lớn xâm nhập vào cơ thể [3]. Ngày nay, khi xã hội ngày càng hiện đại và công nghệ phát triển thì các sản phẩm hóa chất BVTV ngày càng nhiều và có tính chất phức tạp hơn. Bản chất các thành phần hóa học của hóa chất BVTV là có tính bền, khó xử lý bằng các phương pháp truyền thống hóa học, sinh học và rất khó tự phân hủy trong môi trường tự nhiên.

Việc sử dụng hóa chất BVTV không đúng yêu cầu tiêu chuẩn, kỹ thuật ảnh hưởng rất nhiều đến sức khỏe người lao động, sản phẩm nông nghiệp và môi trường xung quanh. Bên cạnh đó, việc bảo quản và lưu trữ mà không quản lý tốt cũng ảnh hưởng ít nhiều đến môi trường đất, nước ngầm, nước mặt. Tồn

đư của hóa chất BVTV trong đất và nước là rất nguy hiểm vì hầu hết các loại hóa chất bảo vệ thực vật là những chất có độc tính cao, khó phân hủy trong môi trường.

Chính những yếu tố độc hại đến sức khỏe con người và môi trường đi kèm với đó là những tính chất phức tạp, khó phân hủy của hóa chất BVTV, do đó giải pháp xử lý các chất độc hại này một cách hiệu quả là rất cấp thiết. Hiện nay có nhiều công nghệ oxy hoá nâng cao xử lý ô nhiễm phổ biến như: Peroxone, Fenton, Fenton điện hóa, ozôn, xúc tác quang hóa... đang được đánh giá cao trong xử lý nước và nước thải chứa các chất hữu cơ phức tạp. Công nghệ Peroxone là một quá trình oxy hóa tiên tiến với kết hợp của hai chất oxy hóa mạnh O_3 và H_2O_2 . Sự kết hợp của 2 yếu tố này trong điều kiện thích hợp sẽ sinh ra các gốc tự do và đặc biệt phải kể đến là các gốc $OH\cdot$. Gốc $OH\cdot$ có tiềm năng oxy hóa mạnh với thế oxy hóa 2,8V trong khi O_3 là 2,08V và H_2O_2 là 1,8V, do đó chúng có thể phân hủy các chất hữu cơ bền thành các hợp chất dễ phân hủy sinh học hơn, từ đó có thể ứng dụng các quá trình xử lý thứ cấp khác sẽ đạt hiệu quả mang lại hoặc nếu quá trình khoáng hóa hoàn toàn sản phẩm sẽ thu được tối ưu CO_2 và H_2O . Chính vì vậy, đề tài "***Nghiên cứu xử lý chất bảo vệ thực vật gốc lân – hữu cơ bằng công nghệ Peroxone***" đã được lựa chọn với mong muốn đánh giá được sự hiệu quả của công nghệ Peroxone trong việc xử lý hóa chất BVTV, cụ thể ở đây đó là hợp chất gốc lân – hữu cơ Glufosinate ammonium, một trong những loại chất diệt cỏ - hóa chất BVTV đang được sử dụng rất phổ biến ở Việt Nam.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. HIỆN TRẠNG Ô NHIỄM NƯỚC THẢI NÔNG NGHIỆP TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM.

Nông nghiệp từ trước đến nay luôn là một nhóm ngành kinh tế quan trọng ở nhiều nước trên thế giới trong đó có Việt Nam. Đi cùng với sự phát triển của kỹ thuật canh tác, đa dạng hóa sản phẩm thì vấn đề ô nhiễm nước thải từ nông nghiệp cũng tăng theo. Áp lực từ sự phát triển của xã hội và dân số, nhu cầu về sản lượng lương thực ngày càng tăng, buộc phải mở rộng quy mô sản xuất và từ đó bắt nguồn cho nhiều vấn đề phát sinh mới như lạm dụng hóa chất, chất phụ gia, chất tăng trọng nhằm đáp ứng nhu cầu của người tiêu dùng. Ô nhiễm môi trường từ nền nông nghiệp nói chung và ô nhiễm nước sạch nói riêng phải tiếp nhận ngày càng nhiều loại hình ô nhiễm khác nhau từ canh tác nông nghiệp. Nguồn nước sạch là rất quan trọng không chỉ với ngành nông nghiệp mà còn với tất cả các ngành sản xuất và công nghiệp khác kể cả trong đời sống hàng ngày.

1.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải nông nghiệp trên Thế giới

Nguồn nước là một yếu tố quan trọng và không thể thiếu trong nông nghiệp, theo điều tra cho thấy 70% lượng nước trên thế giới là phục vụ trong nông nghiệp. Trong vài thập kỷ gần đây, theo ước tính và dự đoán của UNDESA (Vụ Liên Hiệp Quốc về vấn đề Kinh tế và Xã hội) thì dân số thế giới năm 2050 sẽ đạt khoảng 9.8 tỷ người dẫn đến việc nhu cầu về lương thực và thực phẩm sẽ tăng mạnh theo. Số liệu mà FAO thống kê thì diện tích dành cho nông nghiệp đã tăng từ 139 triệu ha lên 320 triệu ha (từ năm 1961 đến 2012) và tổng số vật nuôi năm 1970 là 7,3 tỷ đơn vị đã tăng lên 24,2 tỷ đơn vị vào năm 2011. Ngoài ra, nuôi trồng thủy sản đã tăng gấp 20 lần kể từ những năm 1980. Tổng sản lượng động vật thủy sản toàn cầu đạt 167 triệu tấn trong năm 2014. Việc mở rộng quy mô dành cho nông nghiệp với lợi ích là gia tăng sản lượng sản phẩm nông nghiệp nhưng cùng với đó là các áp lực về các vấn đề ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước do nông nghiệp phát thải ra như nước thải từ trang trại, phế phẩm chăn nuôi, chất hữu cơ, dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, chất diệt cỏ, thuốc thú y và kháng sinh. Ngoài ra, một số mô

hình canh tác mới đã hình thành nhưng không bền vững làm thoái hoá các yếu tố tự nhiên của đất, nước, không khí xung quanh và rất khó để phục hồi, cải tạo lại như ban đầu [4,5].

Có thể kể đến các yếu tố dẫn đến ô nhiễm môi trường từ nông nghiệp như lạm dụng sử dụng hoá chất, thuốc thú y, thuốc tăng trọng, phân bón hoá học. Hoá chất BVTV được đánh giá là một nền công nghiệp tỷ đô la, năm 2014, lợi nhuận ròng trung bình năm đạt khoảng 35 tỷ đô la [4,5]. Dựa vào số liệu đó có thể ước tính đã có khoảng hàng triệu tấn thuốc hoá chất BVTV được sử dụng và tồn dư trong môi trường trên toàn thế giới. Tại các nước phát triển, họ rất chú trọng trong việc sử dụng các hoá chất BVTV có hợp chất mới, ít tính độc hại hơn và hướng tới nền nông nghiệp sạch có kỹ thuật cao. Tuy nhiên, tại các nước nghèo và các nước đang phát triển vẫn còn tồn tại việc sử dụng các loại hoá chất cũ có tính độc cao, một số loại đã bị cấm nhưng vẫn còn tiếp tục sử dụng như DDT. Việc lạm dụng và sử dụng hoá chất BVTV không đúng kỹ thuật và liều lượng ảnh hưởng nghiêm trọng đến nguồn nước mặt, nước ngầm như sông, suối, cửa sông và dẫn đến ảnh hưởng đến chất lượng cuộc sống con người. Ngoài ra, với tính chất độc hại của hoá chất BVTV còn ảnh hưởng đến đa dạng sinh học và chuỗi thức ăn trong tự nhiên.

1.1.2. Hiện trạng ô nhiễm nước thải nông nghiệp tại Việt Nam

Nông nghiệp vẫn là một trong những nền kinh tế thế mạnh và chiếm tỉ trọng lớn tại Việt Nam, trong đó sản xuất lúa nước, chăn nuôi, lương thực và thực phẩm là chính. Cũng giống như các nền nông nghiệp ở các nước khác trên thế giới, tại Việt Nam cũng đang phải đối diện với ô nhiễm nước thải nông nghiệp nguyên nhân từ việc phát sinh do các hoạt động như phun thuốc trừ sâu, sử dụng phân bón hóa học, phụ phẩm nông nghiệp có chứa lượng dư hóa chất độc hại. Ô nhiễm từ hoạt động nông nghiệp hiện nay được đánh giá còn cao hơn cả ô nhiễm do đô thị hóa và công nghiệp vì rất khó quản lý và rất ít các biện pháp, giải pháp tổng thể có thể áp dụng cho toàn bộ mô hình sản xuất nông nghiệp khác nhau trên cả nước. Ô nhiễm từ nền nông nghiệp chính là nguyên nhân dẫn đến suy thoái chất lượng vùng nước mặt và nước ven biển, ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường sống của rất nhiều loài sinh vật. Đặc biệt, các nhóm

ngành nông nghiệp phát thải ra các loại hóa chất, thuốc trừ sâu, hợp chất khó phân hủy là một mối đe dọa lớn cho tự nhiên bởi vì các loại chất này có tính chất rất độc, thời gian bán phân hủy lâu và rất khó xử lý bằng các phương pháp thông thường.

Bảng 1.1. Các loại ô nhiễm nước thải trong nông nghiệp

Loại ô nhiễm	Đặc trưng nước thải
Chất dinh dưỡng	Chủ yếu là nitơ và photpho có trong phân bón hóa học, hữu cơ và phân động vật. Nitơ và photpho xuất hiện trong nước chủ yếu dưới dạng nitrat, amoniac hoặc photphat.
Thuốc trừ sâu	Các loại thuốc diệt cỏ, thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm và thuốc diệt khuẩn. Hóa chất trong thuốc diệt cỏ chủ yếu là hợp chất hữu cơ như organophosphate, carbamate, pyrethroids, organochlorine và các loại khác.
Muối	Bao gồm các chất như: Natri (Na^+), clorua (Cl^-), magie (Mg^{2+}), sunfat (SO_4^{2-}), canxi (Ca^{2+}), bicarbonate (HCO_3^-) và các chất khác.
Trầm tích	Được xác định trong nước dưới dạng tổng chất rắn lơ lửng (TSS) hoặc độ đục.
Chất hữu cơ	Bao gồm các chất hóa học hoặc các chất sinh hóa cần oxy hòa tan trong nước để phân hủy, ví dụ như vật liệu hữu cơ, thực vật và phân gia súc.
Mầm bệnh	Bao gồm các chỉ số vi khuẩn và mầm bệnh như E.coli, tổng coliform, coliform phân (F.coli) và enterococci phân.
Kim loại	Bao gồm Selen (Se), chì (Pb), đồng (Cu), thủy ngân (Hg), asen (As), mangan (Mn) và các kim loại khác.
Các loại ô nhiễm mới	Bao gồm dư lượng thuốc, kích thích tố, phụ gia thức ăn,...

Có thể thấy có rất nhiều yếu tố và loại hình ô nhiễm khác nhau, mỗi loại đối tượng ô nhiễm này lại có các tính chất hóa lý khác nhau, tác động đến môi

trường khác nhau. Điều này làm cho các phương pháp xử lý ô nhiễm cần phải có công nghệ xử lý tiên tiến, phân mảnh ra thành nhiều giai đoạn để có thể xử lý triệt để các yếu tố độc hại phát thải từ hoạt động sản xuất và canh tác nông nghiệp tác động đến môi trường.

Việc sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật và thuốc trừ sâu vẫn rất phổ biến và ngày càng gia tăng. Trên thị trường có rất nhiều loại thuốc trừ sâu, hóa chất BVTV và dễ dàng mua được ở các cửa hàng vật tư nông nghiệp như: Fasfix 150SL, Acepro 50Ec, Afadax 170WP, Agmaxzime 800WP. Các loại thuốc này có tác dụng chính là diệt sâu bệnh, ngăn ngừa cỏ dại mọc, tác dụng rất nhanh, đồng thời rất dễ sử dụng nên được người nông dân ưa dùng. Tuy nhiên, việc sử dụng thuốc diệt cỏ và hóa chất BVTV quá nhiều, không đúng liều lượng và đảm bảo kỹ thuật sẽ dẫn đến việc tạo ra dư lượng trên thực vật, đất, nước, không khí gây ô nhiễm môi trường và chuỗi thức ăn gây nguy hiểm đến con người và động vật một cách nghiêm trọng. Hàm lượng tồn dư cho phép các loại hóa chất này được quy định trong QCVN 40:2011/BTNMT, một số yếu tố có tính độc cao được quy định rất rõ như hóa chất bảo vệ thực vật gốc Clo hữu cơ chỉ là 0,05mg/L, gốc photpho hữu cơ chỉ là 0,3mg/L với nguồn nước phục vụ cho sinh hoạt. Hóa chất BVTV gốc lân-hữu cơ thuộc các, chất gây ô nhiễm khó phân hủy có tính bền trong nhiều môi trường khác nhau, có tính độc rất cao, cao hơn cả nhóm hóa chất BVTV gốc Clo như là DDT, Aldrin, Dieldrin [6]. Ngoài ra, sử dụng phân bón hóa học không đúng cách cũng là một trong những nguyên nhân gây ra ô nhiễm môi trường. Trong lượng phân bón mà cây chưa hấp thụ ngấm trong đất, một phần bị rửa trôi do mưa hoặc tưới tiêu đi theo các công trình thủy lợi như kênh, mương, sông suối làm ô nhiễm môi trường nước mặt. Nước thải phát sinh từ chăn nuôi chiếm một lượng khá lớn, theo thống kê của Tổng cục môi trường thì trung bình trong năm 2018, lượng phát sinh nước thải khoảng 6,66 triệu m³/ngày. Đặc tính của nước thải nông nghiệp thường có lượng TSS, COD, BOD5 rất cao, các hợp chất hữu cơ khó phân hủy và các loài vi sinh vật có hại.

1.2. TÌNH HÌNH Ô NHIỄM DO HOÁ CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT KHÓ PHÂN HUỖ SINH HỌC

1.2.1. Giới thiệu về chất hữu cơ khó phân huỷ

Chất hữu cơ khó phân huỷ sinh học hay còn có tên khác là chất hữu cơ bền vững (POPs) là những hợp chất hóa học có gốc chính là Carbon, sản sinh ra do các hoạt động công nghiệp của con người. Chúng xuất hiện trong nhiều hóa chất thương mại như hóa chất bảo vệ thực vật, chất nhuộm màu, thuốc trừ sâu v.v. Các hợp chất này có đặc tính là tính độc rất cao, phân tán rộng và khó phân huỷ trong tự nhiên.

Theo công ước Stockholm, POPs gồm 12 hợp chất có tính độc hại, tồn tại bền vững trong môi trường, phát tán rộng và tích lũy trong hệ sinh thái, gây nguy hại cho sức khỏe con người. 12 loại hợp chất xếp vào nhóm POPs cụ thể là: PCBs, Dioxin, Furan, DDT, Toxaphene, Aldrin, Dieldrin, Eldrin, Heptaclo, Mirex, Hexacloruaenzen (HCB), Clordane. Sau đó công ước đã bổ sung thêm 14 hợp chất POPs khác vào các phụ lục A, B, C. Quyết định số 184/2006/QĐ-TTg quy định 28 chất cần được quản lý (năm 2017). Việt Nam là nước thứ 14 ký thực hiện công ước Stockholm vào ngày 22/05/2001 mới mục tiêu bảo vệ sức khỏe con người và đa dạng sinh học.

Hiện nay, đã có 8 loại thuốc bảo vệ thực vật là Aldrin, chlordane, DDT, Dieldrin, Endrin, Hetachlor, Mirex và Toxaphene đã bị cấm sử dụng và buôn bán thương mại. Hai loại hóa chất dùng trong công nghiệp là Hexaclorobenzen và Polychlorinated Biphenyl (PCB) cũng đã bị cấm [6].

1.2.2. Tính chất độc hại của hợp chất hữu cơ khó phân huỷ

- Thời gian phân rã lâu: POPs có tính bền với môi trường, chúng có thể tồn tại trong các điều kiện khác nhau trong môi trường tự nhiên rất lâu, có thể là vài năm cho đến vài chục năm mới có thể phân rã hết. Ngoài ra, khi ở trong các môi trường đặc thù hoặc kết hợp với cơ chất khác, chúng có thể bị phản ứng và tạo ra chất độc khác.

- Tích lũy sinh học: Các hợp chất POPs có tính ưa mỡ nên thường tích tụ ở các mô mỡ động vật, chuỗi thức ăn và trong nước, có khả năng gây các bệnh

nguy hiểm đến con người trong đó có ung thư chỉ với một lượng rất nhỏ. Ngoài ra, khi các chất POPs này ở dạng khí, có thể bay hơi hoặc phát tán qua đường không khí, nước.

- Tính độc: Các hợp chất POPs nằm trong số những chất nguy hiểm nhất, những hóa chất này có khả năng gây ra một loạt bất lợi về sinh sản, thần kinh, miễn dịch và ung thư.

Hoá chất BVTV có vai trò quan trọng trong canh tác nông nghiệp. Tại Việt Nam, hoá chất BVTV được sử dụng từ những năm 40 của thế kỷ 20 nhằm bảo vệ cây trồng. Đến thời điểm hiện tại, phần lớn hoá chất BVTV được nhập khẩu 70.000 đến 100.000 tấn thuốc BVTV, trong đó thuốc trừ sâu chiếm 20,4%, thuốc trừ bệnh chiếm 23,2%, thuốc trừ cỏ chiếm 44,4%, các loại thuốc BVTV khác như thuốc xông hơi, khử trùng, bảo quản lâm sản, điều hòa sinh trưởng cây trồng chiếm 12% [7].

1.2.3. Nguyên nhân ô nhiễm môi trường từ hóa chất BVTV

Tồn dư ở các điểm lưu trữ: Từ thời bao cấp, việc sử dụng thuốc BVTV thường được phân phát nhỏ lẻ đến các đơn vị của hợp tác xã nông nghiệp. Do chưa hiểu hết về tính độc hại của thuốc BVTV và điều kiện bảo quản thô sơ dẫn đến ngày nay khi một số loại hoá chất bị cấm không được thu hồi đúng quy định và bị bỏ lại tại các địa điểm lưu trữ hoá chất. Sau nhiều năm, các kho hoá chất này xuống cấp và dẫn đến phát thải ra môi trường, ngấm xuống đất và đi theo dòng chảy xâm nhập vào môi trường nước ngầm, nước mặt. Năm 2013, Việt Nam có khoảng 1.652 điểm nghi ngờ ô nhiễm do hóa chất BVTV tồn dư, hầu hết các địa điểm này được ghi nhận đều là các kho lưu chứa hóa chất để sử dụng trong nông nghiệp [7].

Cách sử dụng trong canh tác nông nghiệp: Sử dụng hoá chất BVTV không đúng cách, không đúng liều lượng không những ảnh hưởng đến sản phẩm nông nghiệp mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến người nông dân sử dụng. Khi tiếp xúc lâu ngày với hoá chất, có thể bị nhiễm độc qua da, qua đường hô hấp hoặc tiêu hoá gây ra các bệnh mãn tính và có thể ảnh hưởng đến gen và nguy hại cho thế hệ sau. Trong canh tác nông nghiệp, khi phun thuốc vào cây, một nửa lượng

thuốc sẽ bị rơi xuống đất, ngoài việc cây sẽ hấp thụ thì tồn dư ngấm xuống đất, dần dần nhiễm vào nguồn nước ngầm. Cùng với đó, lượng thuốc trên bề mặt sẽ bị mưa hoặc nước tưới tiêu rửa trôi, theo dòng nước nhiễm vào nguồn nước mặt. Ảnh hưởng đến đa dạng sinh học, chuỗi thức ăn tự nhiên và sức khoẻ con người và động vật. Trên thị trường vẫn còn tồn tại những loại hoá chất đã bị nhà nước cấm sử dụng. Vì giá thành rẻ và công dụng nhanh nên một số nơi vẫn cố tình sử dụng. Đây là vấn đề rất khó quản lý và xử lý vì người nông dân sử dụng nhỏ lẻ và các sản phẩm này thường là nhập lậu. Các vỏ chai, bao bì đựng hoá chất sau khi sử dụng xong không được thu gom và xử lý đúng quy trình cũng là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường xung quanh, một số hộ dân còn mang về tái sử dụng vỏ chai này để sử dụng.

1.3. CÁC CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NÔNG NGHIỆP

1.3.1. Các công nghệ truyền thống trong xử lý nước thải nông nghiệp

1.3.1.1. Phương pháp sinh học

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học là quá trình sử dụng các vi sinh vật có khả năng phân giải các hợp chất hữu cơ thành các dạng vô cơ như CO_2 , O_2 , N_2 . Mục đích cuối cùng của phương pháp này là khử các chất hữu cơ BOD, COD về giới hạn cho phép. Phương pháp này có nhiều ưu điểm như chi phí thấp, công nghệ không quá phức tạp, dễ vận hành và thời gian xử lý nhanh. Bên cạnh đó vẫn còn tồn tại một số nhược điểm như với mỗi đối tượng xử lý thì cần sử dụng chủng vi sinh vật riêng, hiệu suất xử lý phụ thuộc vào các thành phần ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của vi sinh vật như hàm lượng kim loại trong nước thải, nước thải có tính độc cao và tỷ lệ COD/BOD phù hợp ($0,5 \leq h \leq 2$).

Phương pháp xử lý sinh học có thể phân thành 2 loại:

➤ *Phương pháp kỵ khí: sử dụng nhóm vi sinh vật kỵ khí, hoạt động trong điều kiện không có oxy.*

Quá trình phân hủy các chất hữu cơ bằng kỵ khí là quá trình sinh hóa phức tạp tạo ra nhiều sản phẩm trung gian và phản ứng trung gian. Phản ứng sinh hóa trong điều kiện kỵ khí có thể biểu diễn theo phương trình sau:

Vi sinh vật

Chất hữu cơ \longrightarrow $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{Tế bào mới}$

Quá trình phân hủy kỵ khí xảy ra theo 4 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: thủy phân, cắt mạch các hợp chất cao phân tử.
- Giai đoạn 2: axit hóa.
- Giai đoạn 3: axetat hóa.
- Giai đoạn 4: trong quá trình kỵ khí xử lý nước thải: methan hóa.

Các chất thải hữu cơ chứa nhiều chất hữu cơ cao phân tử như protein, chất béo, cacbohidrat, xenlulozo, lignin... trong giai đoạn thủy phân, sẽ được cắt mạch tạo những phân tử đơn giản hơn, dễ phân hủy hơn. Tùy theo trạng thái của bùn, có thể chia quá trình xử lý kỵ khí trong xử lý nước thải thành:

- Quá trình xử lý kỵ khí với vi sinh vật dạng lơ lửng như quá trình tiếp xúc kỵ khí, quá trình xử lý bằng lớp bùn kỵ khí với dòng nước đi từ dưới lên.
 - Quá trình xử lý kỵ khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng dính bám như quá trình lọc kỵ khí.
- *Phương pháp hiếu khí: sử dụng nhóm vi sinh vật hiếu khí, hoạt động trong điều kiện cần cung cấp oxy liên tục.*

Quá trình xử lý sinh học hiếu khí nước thải chia thành 3 giai đoạn:

- Oxy hóa các chất hữu cơ.
- Tổng hợp tế bào mới.
- Phân hủy nội bào.

Các quá trình xử lý sinh học bằng phương pháp hiếu khí trong bể xử lý nước thải có thể xảy ra ở điều kiện tự nhiên hoặc nhân tạo. Trong quá trình xử lý nhân tạo điều kiện tối ưu cho quá trình oxy hóa sinh hóa nên có tốc độ và hiệu suất cao hơn rất nhiều. Tùy theo trạng thái tồn tại của vi sinh vật mà quá trình xử lý sinh học hiếu khí nhân tạo có thể chia thành:

- Xử lý sinh học hiếu khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng lơ lửng chủ yếu được sử dụng để khử chất hữu cơ chứa cacbon như quá trình bùn hoạt tính, hồ làm thoáng, bể phản ứng hoạt động gián đoạn, quá trình lên men phân hủy hiếu

khí. Trong số các quá trình này, quá trình bùn hoạt tính là quá trình phổ biến nhất.

- Xử lý sinh học hiếu khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng dính bám như quá trình bùn hoạt tính dính bám, bể lọc nhỏ giọt, bể lọc cao tải, đĩa sinh học, bể phản ứng nitrate với màng cố định.

1.3.1.2. Phương pháp màng lọc

Cấu tạo hợp chất của các loại hóa chất BVTV thường có tính bền và kích thước rất nhỏ, do vậy người ta đã nghiên cứu ra phương pháp màng lọc ở kích thước nano. Một số công trình tiêu biểu như Plakas và cộng sự (2012) đã nghiên cứu loại bỏ thuốc trừ sâu ra khỏi nước bằng phương pháp lọc nano (Nanofiltration) và thẩm thấu ngược (Reverse Osmosis – RO). Qua quá trình nghiên cứu có thể kết luận rằng ngoài việc loại bỏ dư lượng hóa chất BVTV thì các yếu tố khác như kích thước màng lọc, vật liệu của màng có thể ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý.

Tuy nhiên, phương pháp màng lọc đơn thuần là xử lý cơ học, loại bỏ các yếu tố cần xử lý tách ra khỏi nước thải nên chưa triệt để hoàn toàn. Sau quá trình này vẫn cần thêm các công nghệ khác để phân hủy hoàn toàn chất ô nhiễm.

1.3.1.3. Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ trong xử lý nước thải là phương pháp sử dụng các vật liệu đặc biệt có khả năng hấp phụ chất ô nhiễm trong nước thải. Có thể kể đến như: vỏ hạt hướng dương, vỏ trấu, bùn compose và đất nông nghiệp. Ưu điểm của phương pháp này là giá thành rẻ, vật liệu dễ kiếm và công nghệ đơn giản không quá phức tạp nhưng bên cạnh đó cũng giống như phương pháp màng lọc, hiệu suất xử lý phụ thuộc vào vật liệu và sau quá trình xử lý cần có các phương pháp khác để xử lý triệt để hơn.

1.3.1.4. Phương pháp keo tụ tạo bông

Xử lý bằng phương pháp keo tụ là cho vào trong nước một loại hoá chất gọi là chất keo tụ có thể đủ làm cho những hạt rất nhỏ biến thành những hạt lớn lắng xuống. Thông thường quá trình keo tụ tạo bông xảy ra qua hai giai đoạn:

- Bản thân chất keo tụ phát sinh thuỷ phân, quá trình hình thành dung dịch keo, và ngưng tụ.
- Trung hoà hấp phụ lọc các tạp chất trong nước.

Kết quả của quá trình trên là hình thành các hạt lớn lắng xuống. Những hạt rắn lơ lửng mang điện tích âm trong nước (keo sét, protein ...) sẽ hút các ion dương tạo ra hai lớp điện tích dương bên trong và bên ngoài. Lớp ion dương bên ngoài liên kết lỏng lẻo nên có thể dễ dàng bị trượt ra. Như vậy điện tích âm của hạt bị giảm xuống. Thế điện động hay thế zeta bị giảm xuống.

1.3.2. Công nghệ oxy hoá nâng cao trong xử lý nước thải.

1.3.2.1. Khái niệm chung.

Công nghệ oxy hoá nâng cao (Advanced Oxidation Processes - AOPs) là quá trình phân huỷ oxy hoá các hợp chất bởi các gốc hydroxyl OH• tự do được tạo ra trong quá trình xử lý. Gốc hydroxyl linh động là một tác nhân oxy hóa rất mạnh trong các tác nhân oxy hóa được biết đến cho đến hiện tại. Nó có khả năng phân huỷ oxy hóa rất nhiều loại hợp chất hữu cơ khó phân huỷ vi sinh và tạo ra những hợp chất an toàn, sản phẩm sau xử lý thường là CO₂, nước và chất vô cơ. Đối với các chất khó phân huỷ, có độ bền hoá học cao thì công nghệ oxy hoá nâng cao có hiệu quả cao hơn so với các công nghệ xử lý thông thường.

Gốc hydroxyl OH• có tính oxy hóa cực mạnh (thế oxy hóa khử E° = 2,8 V/ESH) để oxy hóa các chất ô nhiễm ở nhiệt độ và áp suất môi trường. Tuy thời gian tồn tại các gốc hydroxyl OH• là rất ngắn, khoảng 10⁻⁹ giây nhưng các gốc OH• có tốc độ phản ứng rất nhanh (khoảng 10⁶ đến 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹). Oxi hóa là quá trình trong đó electron được chuyển từ chất này sang chất khác tạo ra một hiệu điện thế được tính bằng vôn (V) dựa trên hiệu điện thế điện cực hydro bằng 0. Mỗi tác nhân oxy hóa đều có một thế oxy hóa khác nhau và đại lượng này dùng để so sánh khả năng oxy hóa mạnh hay yếu của chúng.

Bảng 1.2. Khả năng oxy hóa của một số tác nhân oxy hóa

Tác nhân oxy hóa	Thế oxy hóa, V
Flo	3,06
Gốc hydroxyl	2,8
Oxi (nguyên tử)	2,42
Ozone	2,08
H ₂ O ₂	1,8
Permanganate	1,68
Hydrobromic acid	1,59
ClO ⁻	1,49
Cl ₂	1,36
ClO ₂	1,27
Oxi (phân tử)	1,23
Brome	1,09
Iodine	0,54

Gốc Hydroxyl được đánh giá chỉ đứng sau gốc Flo, do đó đây là tác nhân oxy hóa rất phù hợp dùng để xử lý môi trường, nhất là các hợp chất khó phân hủy như POPs để tạo ra các chất vô cơ không độc hại hoặc tạo thành các hợp chất dễ phân hủy hơn, tăng hiệu quả cho quá trình xử lý ô nhiễm khác.

1.3.2.2. Cơ chế phản ứng.

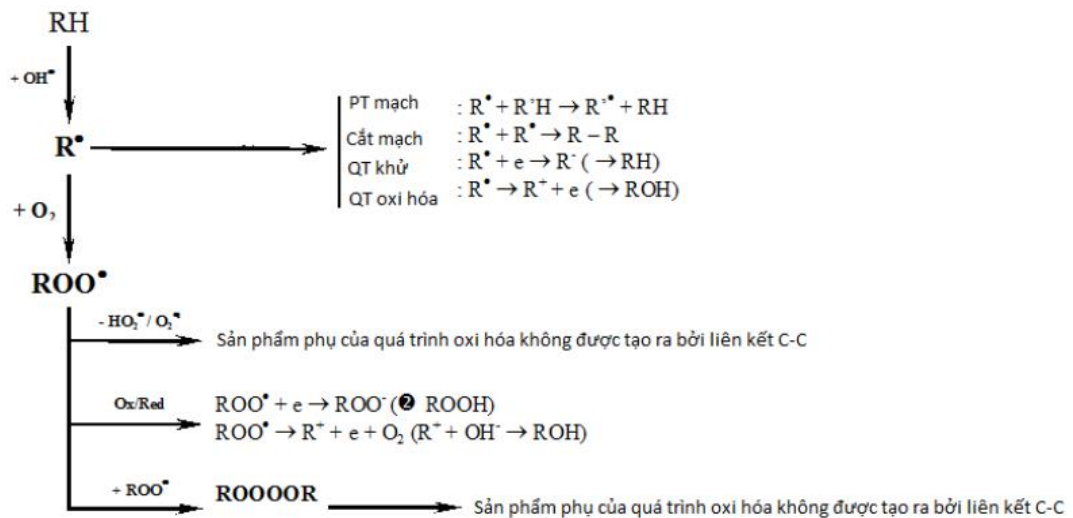
Bảng 1.3. Cơ chế phản ứng oxy hóa gốc Hydroxyl

Cơ chế phản ứng	Ví dụ
Thế hydro	$RH + \bullet OH \rightarrow \bullet R + H_2O$
Cộng vào liên kết đôi hoặc vòng thơm	
Chuyển dịch electron	$R_1 \overset{-}{N} R_2 R_3 + \bullet OH \rightarrow R_1 \overset{\bullet+}{N} R_2 R_3 + OH^-$ $Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$

Quá trình Oxy hóa các hợp chất hữu cơ bằng gốc hydroxyl gồm 2 giai đoạn chính:

- Ngắt mạch liên kết hợp chất tạo ra một hoặc nhiều gốc R[•]
- Các phản ứng phát triển mạch liên quan đến gốc R[•] hoặc ROO[•] (hình thành từ phản ứng của gốc R[•] với oxy hòa tan)

Phản ứng ngắt mạch



Trong quá trình oxy hóa thì hằng số tốc độ phản ứng là một yếu tố đánh giá và so sánh mức độ hiệu quả đối với từng đối tượng khác nhau. Một số hợp chất POPs khó phân hủy đã được nghiên cứu và thống kê hằng số ở bảng 1.4 sau:

Bảng 1.4. Hằng số phản ứng của một số chất

Hợp chất hữu cơ	K (M ⁻¹ .s ⁻¹)
Atrazine	3,0 x 10 ⁹
Alachlor	7,0 x 10 ⁹
Carbofuran	7,0 x 10 ⁹
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	5,0 x 10 ⁹
Endrin	1,0 x 10 ⁹
2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP)	4,3 x 10 ⁹
2,4,5-T	4,8 x 10 ⁹
1,4-Dichlorobenzene	5,4 x 10 ⁹

1.3.2.3. Phân loại quá trình oxy hoá nâng cao

Theo Cơ quan bảo vệ Môi trường Mỹ (USEPA) thì ta có thể dựa vào đặc tính của quá trình có hay không nguồn năng lượng bức xạ tia tử ngoại UV mà có thể phân loại ra thành 2 nhóm: Quá trình oxy hoá nâng cao không nhờ tác nhân ánh sáng và có nhờ tác nhân ánh sáng (bảng 1.5 và bảng 1.6).

Bảng 1.5. Một số quá trình oxy hóa nâng cao không nhờ tác nhân ánh sáng

TT	Tác nhân phản ứng	Phản ứng đặc trưng	Tên quá trình
1	H ₂ O ₂ và Fe ²⁺	H ₂ O ₂ và Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + HO [•]	Fenton
2	H ₂ O ₂ và O ₃	H ₂ O ₂ + O ₃ → 2HO [•] + 3O ₂	Peroxone
3	O ₃ và các chất xúc tác	3O ₃ + H ₂ O (cxt) → 2HO [•] + 4O ₂	Catazone
4	H ₂ O và năng lượng điện hoá	H ₂ O (nlđh) → HO [•] + H	Oxy hoá điện hoá
5	H ₂ O và năng lượng siêu âm	H ₂ O (nlsa) → HO [•] + H [•] (20 – 40 kHz)	Siêu âm
6	H ₂ O và năng lượng cao	H ₂ O (nlc) → HO [•] + H [•] (1 – 10 Mev)	Bức xạ năng lượng cao

Bảng 1.6. Một số quá trình oxy hóa nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng

TT	Tác nhân phản ứng	Phản ứng đặc trưng	Tên quá trình
1	H ₂ O ₂ và năng lượng photon UV	H ₂ O ₂ (hv) → 2OH [•] λ = 220nm	UV/H ₂ O ₂
2	O ₃ và năng lượng photon UV	H ₂ O ₂ + O ₃ (hv) → 2OH [•] λ = 253.7nm	UV/O ₃
3	H ₂ O ₂ /O ₃ và năng lượng photon UV	H ₂ O ₂ + O ₃ + H ₂ O (hv) → 4OH [•] + 2O ₂ λ = 253.7nm	UV/ H ₂ O ₂ + O ₃
4	H ₂ O/ Fe ³⁺ và năng lượng photon	H ₂ O ₂ + Fe ³⁺ (hv) → Fe ²⁺ + H ₊ + OH [•]	Quang fenton

		$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	
5	TiO ₂ và năng lượng photon UV	$TiO_2 (h\nu) \rightarrow e^- + h^+$ $\lambda > 387.5 \text{ nm}$ $h^+ + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+$ $h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet + H^+$	Quang xúc tác bán dẫn

Một số quá trình oxy hóa nâng cao tiêu biểu :

➤ *Quá trình Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$)*

Quá trình Fenton sử dụng tác nhân H_2O_2 và muối sắt(II) để thực hiện phản ứng tạo ra các gốc OH^\bullet linh động. Quá trình này có ưu điểm ở chỗ các tác nhân sử dụng thực hiện phản ứng tương đối rẻ, có sẵn đồng thời không độc hại và hiệu quả trong quá trình oxy hóa được nâng cao hơn so với H_2O_2 sử dụng một mình.

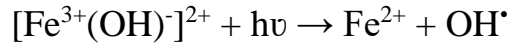
Về cơ bản khi quá trình Fenton diễn ra ion Fe^{2+} bị oxy hóa bởi H_2O_2 tạo thành Fe^{3+} , gốc OH^\bullet và ion OH^- . Sau đó, ion Fe^{3+} bị khử trở lại thành ion Fe^{2+} , gốc peroxide (ROO) và một proton. Quá trình thường xảy ra trong môi trường axit giữa pH= 2 và pH= 4.

Quá trình Fenton có thời gian phản ứng tương đối ngắn và hóa chất sử dụng dễ xử lý nhưng nhược điểm của quá trình này là quá trình sẽ khoáng hóa tất cả các chất hữu cơ thành CO_2 , H_2O và các ion vô cơ. Điều này sẽ khiến chi phí tăng cao vì phải sử dụng nhiều hóa chất xử lý. Nên quá trình Fenton thường được sử dụng để phân hủy từng phần. chuyên xử lý các chất hữu cơ không thể hoặc khó phân hủy sinh học [8].

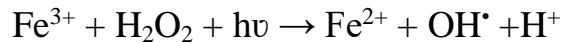
➤ *Quá trình quang Fenton (H_2O_2/Fe^{3+} và năng lượng photon UV)*

Trong những điều kiện tối ưu của quá trình Fenton tức khi pH thấp (pH < 4) ion Fe^{3+} phần lớn sẽ ở dạng phức $[Fe^{3+}(OH)]^{2+}$. Ở dạng này hấp thụ ánh sáng UV trong miền từ 250 nm đến 400nm rất mạnh, mạnh hơn so với ion Fe^{3+} . Phản ứng khử $[Fe^{3+}(OH)]^{2+}$ trong dung dịch cho phép tạo ra thêm gốc OH^\bullet phụ theo các phương trình sau:





Tổng hợp hai phương trình trên ta sẽ có được phương trình tổng hợp của quá trình quang Fenton:

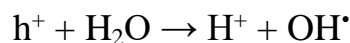
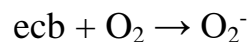
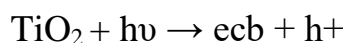


Sau quá trình phản ứng trên sẽ quay trở lại là quá trình Fenton thông thường. Quá trình này cũng có lợi thế so với quá trình Fenton thông thường. Quá trình này đạt hiệu suất tối ưu khi pH dung dịch từ 2,6 đến 3. Ở pH lớn hơn 3 sẽ dẫn đến sự hình thành keo hydroxit sắt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và dễ bị kết tủa oxit sắt ngậm nước.

Quá trình quang fenton có một số ưu điểm về phản ứng và môi trường. Nó không tạo ra chất ô nhiễm phụ và chỉ cần một lượng nhỏ muối sắt. Khi kết thúc phản ứng, nếu cần thiết Fe(III) dư có thể được kết tủa bằng cách tăng pH. H_2O_2 dư không sử dụng hết trong quá trình sẽ phân hủy thành nước và oxi phân tử [8].

➤ *Quá trình quang xúc tác bán dẫn (UV/TiO₂)*

Là một phương pháp oxy hóa nâng cao hiệu quả trong quá trình xử lý nước thải công nghiệp. Khi TiO₂ được chiếu sáng bởi UV, nó sẽ tạo ra một vùng dẫn của điện tử (ecb) và lỗ hổng vùng hóa trị h⁺. Những electron này tương tác với oxi hấp phụ trên bề mặt để tạo ra các siêu oxit (O₂⁻). Các gốc OH[•] được tạo ra khi h⁺ tương tác với nước.



Các hạt TiO₂ phù hợp để xử lý nước thải bởi vì chúng không độc hại, trơ về mặt hóa học và sinh học, không tồn kém. Ngoài ra, TiO₂ có một năng lượng oxi hóa tương đối cao so với một số loại chất oxi hóa khác [9].

➤ *Quá trình Ozone hóa*

Trong các quá trình oxy hóa nâng cao, Ozone hóa là một trong những phương pháp phù hợp nhất để xử lý, loại bỏ màu từ nước thải dệt nhuộm. Với sự kết hợp đồng thời trong quá trình Ozone hóa có thể phá vỡ các chất hữu cơ khó phân hủy mà không tạo ra bùn.

Theo bảng thứ tự thế oxy hóa có thể thấy Ozone là một chất oxy hóa rất mạnh có $E_0 = 2,08V$. Do khả năng oxy hóa cao này, Ozone có thể phá vỡ các vòng thơm của thuốc nhuộm hay các loại chất hữu cơ bền trong nước thải, dẫn đến quá trình khử các chất hữu cơ khó phân hủy và biến đổi thành các chất khác dễ xử lý hơn.

Ozone oxy hóa các chất ô nhiễm theo hai con đường là: oxy hóa trực tiếp và phản ứng sinh ra gốc OH^\bullet để phản ứng với chất ô nhiễm [10].

- *Quá trình Ozone hóa xúc tác – catalyze (O_3 và chất xúc tác)*

Quá trình Ozone kết hợp với xúc tác hay còn gọi là quá trình catalyze. Quá trình này sử dụng các xúc tác để tăng cường khả năng phân hủy của Ozone, tạo ra nhiều hơn các gốc tự do hydroxyl linh động, nâng cao hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm và rất được quan tâm trong nhiều năm gần đây [10, 11].

- *Quá trình Peroxone ($H_2O_2 + O_3$)*

Quá trình oxy hóa của Ozone với sự có mặt của hydrogen peroxid (O_3/H_2O_2) được gọi là quá trình Peroxone. Sự khác nhau cơ bản giữa quá trình Ozone và Peroxone ở chỗ, quá trình Ozone thực hiện sự oxy hóa các chất ô nhiễm chủ yếu trực tiếp bằng phân tử Ozone trong nước còn quá trình Peroxon thực hiện sự oxy hóa chất ô nhiễm chủ yếu là gián tiếp thông qua gốc hydroxyl được tạo ra từ gốc Ozone.

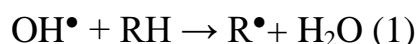
1.3.3. Công nghệ Peroxone trong xử lý chất ô nhiễm

1.3.3.1. Giới thiệu

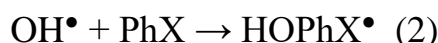
Quá trình Peroxone là quá trình oxy hóa của O_3 với sự có mặt của H_2O_2 . O_3 là một tác nhân có tính oxy hóa mạnh, nhưng khi có H_2O_2 sẽ phản ứng thành gốc OH^\bullet theo phương trình $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH^\bullet + 3O_2$

Quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ (RH hay PhX), cơ kim loại và chất vô cơ có thể được thực hiện bởi 3 cơ chế như sau:

Tách 1 nguyên tử hydro (đề hydro hóa):



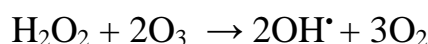
Phản ứng cộng ở liên kết chưa no (hydroxylation)



Trao đổi electron (oxy hóa - khử):



Sự có mặt của H_2O_2 được xem như làm tác dụng cho sự phân hủy O_3 thông qua ion hydroperoxit HO_2^- , sau đó OH^\bullet được tạo ra bởi một số phản ứng có thể được viết tổng hợp lại ở dưới phương trình sau:



Ở quá trình Peroxone, nhờ sự có mặt của H_2O_2 nên gia tăng đáng kể quá trình chuyển đổi Ozone từ pha khí sang pha lỏng, phản ứng tạo ra nhiều gốc OH hơn (2 mol O_3 tạo ra 2 gốc OH^\bullet). Do đó, quá trình này hiệu quả cao hơn so với quá trình oxy hóa của Ozone thông thường và được áp dụng xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy ngày càng nhiều hơn. Quá trình Peroxone tạo ra các sản phẩm phụ như sản phẩm phụ của khử trùng Ozone, aldehydes (R-CHO), xeton (R-CO-R), H_2O_2 , chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học.

Dựa vào tính chất oxy hóa cao nhờ đó mà phương pháp Oxy hóa tiên tiến nói chung và Peroxone nói riêng cho thấy sự vượt trội trong xử lý chất ô nhiễm có tình bền với môi trường, các hợp chất hữu cơ khó bị phân hủy sinh học.

1.3.3.2. Ưu, nhược điểm của công nghệ Peroxone trong xử lý hợp chất hữu cơ khó phân hủy.

a. Ưu điểm:

Phương pháp oxy hóa nâng cao với tác nhân của Ozone và H_2O_2 hay còn gọi là phương pháp Peroxone có những ưu điểm sau:

- Quá trình tạo ra các sản phẩm phụ là các hợp chất vô cơ không có tính độc như O_2 và CO_2 khi phản ứng xảy ra hoàn toàn hoặc tạo ra các sản phẩm phụ độc tính ít hơn, có khả năng phân hủy sinh học tốt hơn.

- Khả năng oxy hóa cao, chỉ đứng sau Flo nên có thể áp dụng với nhiều đối tượng xử lý khác nhau, có tính ứng dụng rất cao và đa dạng trong việc xử lý chất hữu cơ khó phân hủy, chất màu và khử trùng nước sạch.

- Peroxone có thể nâng cao hiệu quả xử lý cho các phương pháp xử lý truyền thống khác như phương pháp sinh học. Chuyển các hợp chất hữu cơ khó phân hủy thành dạng dễ phân hủy sinh học, từ đó làm nâng cao hiệu quả xử lý các phương pháp khác.

- Tốc độ phản ứng nhanh, do đó thời gian xử lý rút ngắn lại, tiết kiệm được nhân lực, tài chính trong một số mô hình xử lý lớn.

b. Nhược điểm:

- Ozone không bền, thời gian tồn tại ngắn

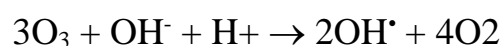
- Máy móc, thiết bị vận hành phức tạp hơn so với các phương pháp truyền thống khác.

1.3.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý của công nghệ Peroxone

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ Ozone có trong quá trình xử lý. Lượng Ozone càng lớn thì tốc độ phản ứng càng nhanh nhưng khi các hợp chất hữu cơ đã bị oxy hóa hết thì lượng ozone cũng sẽ tự phân hủy. Do đó cần phải tính toán lượng Ozone cho vào thích hợp với mỗi đối tượng và điều kiện xử lý.

Quá trình Peroxone có sử dụng H_2O_2 để sinh ra gốc $OH\cdot$, tương tự như Ozone thì nồng độ H_2O_2 tương ứng với lượng $OH\cdot$ được sinh ra do quá trình phản ứng với Ozone. Vậy nên tốc độ và hiệu quả của quá trình xử lý phụ thuộc vào nồng độ H_2O_2 sử dụng.

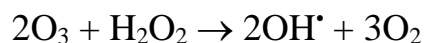
Trường hợp chỉ dùng Ozone đơn:



Dựa theo phương trình, ta có:

$[O_3] / [OH^\bullet] = 1,5$ hoặc có thể suy luận rằng 3 mol O_3 mới sinh ra đc 2 mol gốc hydroxyl OH^\bullet

Trong khi đó với Peroxone phương trình phản ứng ta có:

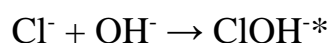


$[O_3] / [OH^\bullet] = 1$ suy ra 1 mol O_3 sẽ sinh ra đợc 1 mol OH^\bullet

Qua hai yếu tố kể trên là nồng độ O_3 và nồng độ H_2O_2 ta còn có thể đánh giá đợc tỷ lệ nồng độ giữa O_3/H_2O_2 xuất hiện trong quá trình xử lý cũng là một yếu tố quan trọng. Vì thời gian tồn tại của O_3 thấp nên để đạt đợc hiệu suất tối a

- Ảnh hưởng của Anion vô cơ:

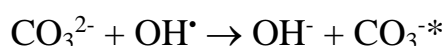
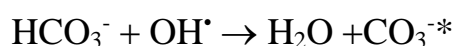
Cl^- là một trong các chất phân hủy gốc OH^\bullet làm giảm hiệu quả xử lý



Sự xuất hiện của Cl^- có trong quá trình xử lý đã làm giảm lượng nồng độ OH^\bullet khiến cho hiệu suất xử lý giảm. Mặc dù hằng số tốc độ phản ứng của OH^\bullet với chất hữu cơ cao hơn so với phản ứng của Cl^- nên việc xử lý vẫn diễn ra. Do đó trước khi xử lý cần loại bỏ Clo có trong nước thải.

CO_3^{2-} và HCO_3^- cũng là 2 yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng. Nếu trong nước thải và nước có chứa anion bicacbonat và cacbonat ở môi trường pH cao, cân bằng cacbonat/bicacbonat sẽ nhanh chóng chuyển sang tạo cacbonat, đây là một chất phân hủy mạnh gốc OH^\bullet .

Gốc OH^\bullet bị tiêu hao do độ kiềm cao trong nước thải



Khả năng phản ứng của CO_3^{2-} với gốc OH^\bullet mạnh hơn khả năng phản ứng của HCO_3^- với gốc OH^\bullet

Qua hai phương trình trên cho thấy, sự có mặt của anion sẽ làm giảm lượng OH^- có trong bề phản ứng, từ đó làm giảm hiệu suất xử lý.

- Ảnh hưởng của thời gian phản ứng và thiết kế bể xử lý:

Xử lý hợp chất hữu cơ bằng phương pháp Peroxone bản chất là quá trình oxy hóa chất thải bằng gốc hydroxyl OH^\bullet , do đó thời gian phản ứng phụ thuộc vào nồng độ chất cần xử lý và nồng độ OH^- . Bên cạnh đó, để tăng diện tích tiếp xúc bề mặt tối ưu khi chuyển pha khí sang pha lỏng của Ozone thì việc thiết kế bể xử lý cũng là yếu tố quan trọng, một số thiết bị phụ trợ như staticmixer, viên sỏi nano, quạt khuấy, piston là được thiết kế riêng biệt phục vụ cho từng đối tượng xử lý khác nhau. Chúng có một mục đích chung là tăng hiệu quả của việc tạo ra gốc OH^\bullet từ đó tăng hiệu suất phản ứng.

- Ảnh hưởng của pH:

Tại điều kiện $\text{pH} < 3$, phản ứng tạo gốc OH^\bullet của O_3 và H_2O_2 đạt hiệu quả cao nhất, do đó cần tạo môi trường axit ban đầu trước khi xử lý để quá trình tạo OH^\bullet đạt nồng độ cao nhất. Tuy nhiên, tùy mỗi điều kiện pH khác nhau thì quá trình oxy gián tiếp và trực tiếp có những lợi thế khác nhau, ở môi trường pH trung tính cả hai quá trình đều đóng vai trò quan trọng, phụ thuộc nhiều vào các chất ô nhiễm có mặt trong đối tượng xử lý. Do đó tùy mỗi đối tượng xử lý thì sẽ có những điều kiện ban đầu khác nhau để có hiệu quả xử lý cao nhất.

1.3.3.4. Một số thành tựu và ứng dụng của công nghệ Peroxone trong xử lý nước thải.

Các quá trình oxy hóa tiên tiến ngày càng được quan tâm và nghiên cứu phát triển để ứng dụng trong xử lý môi trường. Với những ưu thế vượt trội hơn so với các công nghệ truyền thống khác như vi sinh, màng lọc hoặc hấp phụ thì các quá trình oxy hóa tiên tiến cho kết quả khả quan hơn. Bên cạnh đó, trên nền tảng oxy hóa nâng cao (AOPs) với nguyên lý sử dụng các chất có tính oxy hóa cao như Ozone, Hydroxyl để oxy hóa các hợp chất khó phân hủy, các nhà khoa học hiện nay đã nghiên cứu và ứng dụng thành công rất nhiều giải pháp mới như Fenton, Catazone, Peroxone, v.v nhằm tối ưu quá trình xử lý cho nhiều đối tượng khác nhau. Đối với quá trình Peroxone, khi đánh giá được các điều kiện

ban đầu phù hợp thì quá trình phản ứng với Ozone đạt tối ưu, gốc hydroxyl được tạo ra nhiều nhất và đạt hiệu suất xử lý tối đa. Công nghệ này thường được áp dụng cho các đối tượng như chất màu trong thuốc nhuộm vải trong ngành công nghiệp dệt may, thuốc trừ sâu, hóa chất bảo vệ thực vật tồn dư trong môi trường đất, nước, đó là các hợp chất có tính độc cao, bền màu với môi trường và rất khó phân hủy bằng các phương pháp xử lý thông thường. Một số công trình nghiên cứu trước đây là được thử nghiệm và thành công như:

- PGS.TS. Nguyễn Ngọc Lân và cộng sự đã thử nghiệm và thành công phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp Peroxone và triển khai trên mô hình Pilot công suất 100L/h tại KCN Dệt may phố Núi B (Thuộc Vinatex). Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý COD và độ màu đều đạt lần lượt trên 60% và 97% và đều dưới quy chuẩn cho phép (áp dụng theo cột B của QCVN 40:2011/BTNMT) [12].

- NCS. Vũ Thị Bích Ngọc và cộng sự đã nghiên cứu và so sánh hiệu quả của quá trình Peroxone so với phương pháp Ozone thông thường trên thí nghiệm xử lý chất nhuộm màu Direct red 23 trong nước thải thực tế ở làng lụa Vạn Phúc [13]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi sử dụng H_2O_2 làm tác nhân oxy hóa tiến tiến thì sau 80 phút xử lý, quá trình Peroxone đạt hiệu suất xử lý 99,48% so với hiệu suất 97,62% của quá trình Ozone thông thường. Hơn nữa, nếu chọn pH = 9 cho quá trình Ozone hóa và lựa chọn cấp Ozone vào dung dịch qua hệ Injector - ống dòng thay cho sục Ozone trực tiếp vào để hạn chế lượng Ozone thoát ra ngoài thì sẽ nâng cao hiệu quả từ 95,03% lên 98,05% và giảm thời gian xử lý từ 10 giờ xuống 8 giờ.

- P. Roche và M. Prados đã nghiên cứu và thử nghiệm trên 7 loại hóa chất bảo vệ thực vật khác nhau gồm có: HCB, Lindane, Aldrin, Endosulfan, isoproturon, aldicarb, atrazine. Ở các điều kiện ban đầu khác nhau, kết quả thí nghiệm cho thấy các chất hữu cơ và vô cơ có phản ứng với Ozone nhưng hằng số phản ứng không cao bằng so với trường hợp có sự xuất hiện của H_2O_2 , đồng nghĩa với việc hiệu suất loại bỏ hóa chất bảo vệ thực vật cũng cao hơn. (Chất HCB khi xử lý bằng công nghệ Peroxone tăng hiệu suất từ 65% lên 80%) [14].

- Ebru Cokay Catalkaya và cộng sự (2009) đã nghiên cứu và thử nghiệm thành công việc loại bỏ chất Diuron trong môi trường bằng công nghệ Peroxone. Nghiên cứu chỉ ra rằng pH là một yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến quá trình xử lý. Ở môi trường axit ($\text{pH} = 4$) phản ứng của cơ chất với gốc OH^* chậm, hiệu suất xử lý tăng khi pH tăng [15].

Có thể thấy rằng ô nhiễm nước thải nông nghiệp vẫn đang là một vấn đề khó khăn trong quản lý cũng như xử lý hiệu quả tại Việt Nam. Đây không phải là một vấn đề quá phức tạp hoặc khó xử lý về mặt kỹ thuật. Hiện nay với trình độ khoa học kỹ thuật hiện đại, rất nhiều đề tài nghiên cứu về công nghệ xử lý nước thải nông nghiệp đã được các nhà khoa học nghiên cứu và ứng dụng thành công. Phương pháp xử lý nước thải nông nghiệp ô nhiễm HC BVTV gốc lân hữu cơ bằng công nghệ Peroxone có tính khả thi cao bởi khả năng xử lý hiệu quả của công nghệ đặc biệt hiệu quả và phù hợp với đối tượng nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ THIẾT BỊ

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu.

Hợp chất thương mại: Thuốc diệt cỏ Fasfix 150SL với thành phần hoạt chất là Glufosinate ammonium.



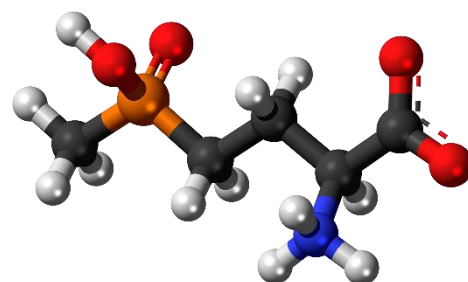
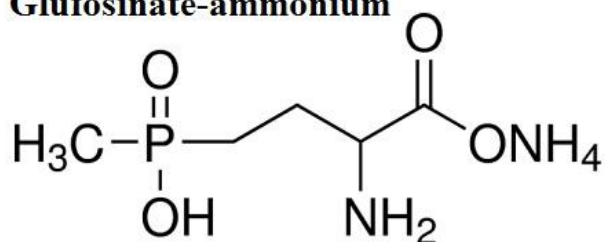
Hóa chất BTVT dạng tinh khiết: Glufosinate-ammonium



Tên hoá học: Ammonium-DL-homoalamin-4-yl(methyl) phosphinate

Công thức phân tử: $C_5H_{15}N_2O_4P$

Glufosinate-ammonium



2.1.2. Xúc tác hydrogen peroxide H_2O_2 .

Hydrogen peroxid H_2O_2 còn được gọi dưới cái tên quen thuộc Oxy già, là dung dịch chất lỏng, trong suốt không có màu với tính oxy hóa cao, được dùng nhiều trong các ngành công nghiệp sản xuất như giấy, dệt may, dược phẩm y tế, chế biến thực phẩm, hóa chất tẩy rửa, xử lý chất thải, nước thải công nghiệp,

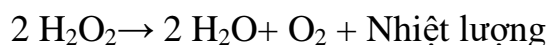
sinh hoạt và đặc biệt khi ở nồng độ cao như HTP, nó được dùng làm tác nhân đẩy trong tên lửa. Tính chất chung của H_2O_2 được minh họa trên bảng 2.1.

Bảng 2.1. Tính chất chung của hydrogen peroxide H_2O_2

Tên khác	Hydro dioxit, hydroperoxide
Trạng thái	Rắn, lỏng, khí
Công thức phân tử	H_2O_2
Màu sắc	Không màu, trong suốt
Mùi đặc trưng	Mùi gắt
Áp suất hóa hơi	23 mmHg
Tỷ trọng hơi	1,1
Độ hòa tan trong nước	Hòa tan hòa toàn
Độ pH	Axit (2,5 – 3,5)
Khối lượng riêng	1,1
Nhiệt độ sôi	108°C
Nhiệt độ nóng chảy	33°C
Tỷ lệ hóa hơi	>1
Phân tử gam	34,01g/mol
Độ nhớt	1.245 cP ở 20 °C

Tính phân hủy:

Hydro peroxide bị phân hủy tạo thành nước và oxy, phản ứng có tỏa nhiệt theo phương trình:



2.1.3. Hoá chất và thiết bị phân tích.

a. Hóa chất sử dụng:

Bảng 2.2. Danh mục hóa chất sử dụng

STT	Tên hóa chất	Công thức	Hãng sản xuất
1	Glufosinate-ammonium	$C_5H_{15}N_2O_4P$	Merck – Đức
2	Aminoacetic acid (Glycine)	$C_2H_5NO_2$	Merck – Đức
3	Potassium indigotrisulfonate	$C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$	Sigma Aldrich – Mỹ
4	Sulfuric acid	H_2SO_4	Merck – Đức
5	Sodium hydroxide	NaOH	Merck – Đức
6	Phosphoric acid	H_3PO_4	Merck – Đức
7	Sodium Dihydrogen phosphate	$NaH_2PO_4.H_2O$	Merck – Đức
8	Hydrogen peroxide	H_2O_2	

b. Thiết bị bố trí thí nghiệm (bảng 2.3 và 2.4):

Bảng 2.3. Danh mục thiết bị sử dụng

STT	Tên thiết bị	Xuất xứ
1	Máy tạo Ozone (công suất 10 g/L)	Đức
2	Máy khuấy từ gia nhiệt 85-2	Trung Quốc
3	Máy quang phổ tử ngoại khả kiến UVVIS 02 chùm tia- UH5300	Hitachi (Nhật Bản)
4	Cân phân tích PIONEER (PA)	Ohaus (Mỹ)
5	Máy đo pH/Nhiệt Độ Hanna HI2211-02	Rumani

c. Dụng cụ sử dụng trong phòng thí nghiệm

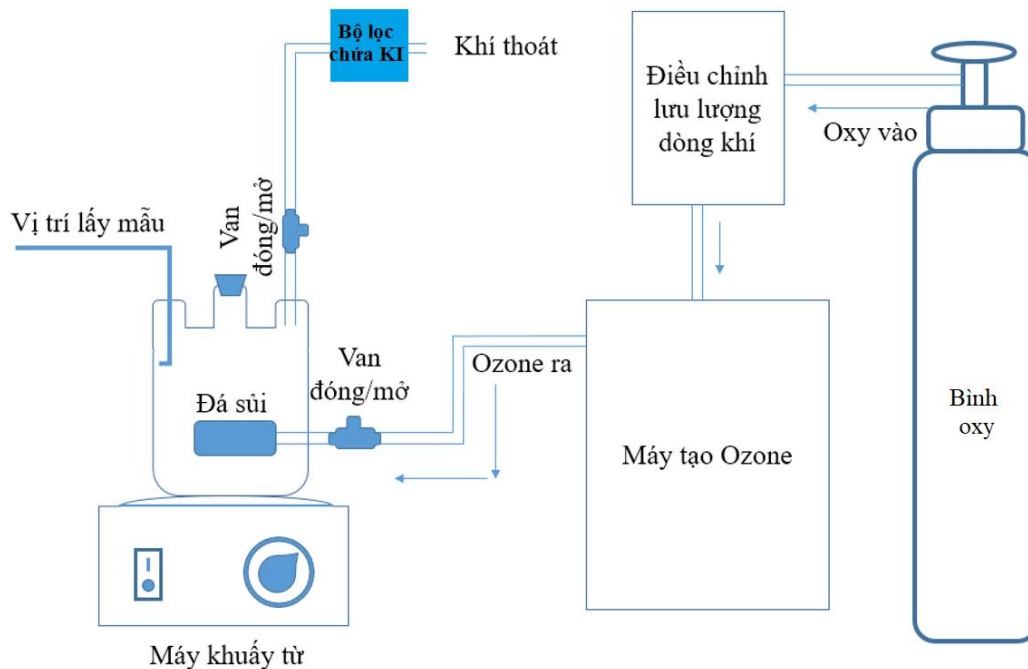
Bảng 2.4. Danh mục dụng cụ sử dụng

STT	Tên dụng cụ
1	Lọ thủy tinh vial nâu có nắp
2	Xilanh và kim lấy mẫu
3	Bình đong mức 50mL, 100mL, 1000mL
4	Pipet 5mL, 10mL
5	Cốc đong thí nghiệm 50mL
6	Cuvet, quả bóp
7	Giá đựng ống nghiệm
8	Quả phân phối khí, con từ

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.

2.2.1. Phương pháp thực nghiệm.

Mô tả và bố trí thí nghiệm:



Hình 2.1. Sơ đồ bố trí thí nghiệm Peroxone

Oxy tinh khiết (99%) được cung cấp từ bình chứa oxi 40L với lưu lượng khí được điều chỉnh ở mức 0,5 L/phút đi vào máy tạo Ozone D – 10S qua van điều chỉnh lưu lượng dòng khí trên. Ozone ở dạng khí được hình thành tạo ra và được bơm vào bình thủy tinh đặt trên máy khuấy từ chứa dung dịch chất POPs. Bình phản ứng có thể tích 1L nước cất và các chất tạo môi trường ban đầu đã được bố trí với các nồng độ khác nhau để thực hiện thí nghiệm.

Ozone được làm giàu trong bình thủy tinh 1L với cố định các điều kiện pH ban đầu bằng 3 trong thời gian tối đa 15-20 phút với tốc độ 0,5 L/p đủ để nồng độ Ozone đạt bão hòa cho thí nghiệm. Khí Ozone được bơm vào bình phản ứng được khuấy trộn đều trên 1 máy khuấy từ, dòng khí sẽ được phân tán và hòa tan đều bởi truyền qua quả sủi nano mịn giúp cho việc tăng khả năng chuyển hóa Ozone từ pha khí sang pha lỏng trước khi tiến hành thí nghiệm. Khí Ozone dư qua hệ thống chuyển hóa sẽ đi qua bộ khử có chứa KI trước khi đi ra ngoài môi trường. Van được lắp tại các đầu nối của bình phản ứng với hệ là vat chiều. Hệ thống được thiết kế là một hệ kín, các thí nghiệm được tính toán hiệu quả xử lý trong bình phản ứng 1,0 L như hình 2.5 đã minh họa hệ thí nghiệm nghiên cứu của luận văn.

Mẫu phân tích được lấy ra từ bình phản ứng bằng ống xilanh với lượng mẫu khoảng 3- 5 ml đối với các mẫu phân tích Ozone và các mẫu phân tích theo thời gian và các điều kiện ban đầu để đánh giá hiệu quả xử lý POPs bằng quá trình Peroxone theo thời gian.

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý POPs bao gồm pH, nồng độ POPs ban đầu, nồng độ H_2O_2 .

Trình tự các mẻ thí nghiệm được tiến hành như sau:

Giai đoạn 1: Thử nghiệm trên hợp chất chuẩn Glufosinate ammonium.

Thử nghiệm hiệu quả ban đầu của công nghệ Peroxone trong việc xử lý nước thải có chứa hợp chất Ga bằng cách bố trí thí nghiệm xử lý dung dịch nước cất có pha 100mg hoạt chất Ga tinh khiết. Từ đó làm tiền đề để đưa ra các điều kiện ban đầu phù hợp cho các giai đoạn tiếp theo của đề tài.

Giai đoạn 2: Thử nghiệm trên hợp chất thương mại Fasfix 150SL.

Bước 1: Pha dung dịch chất POP đầu vào và thí nghiệm.

Hút lần lượt thể tích POP theo bảng sau và pha vào bình định mức 1L để có nồng độ thích hợp như bảng sau:

$V_{\text{POP Fasfix}}$	0,7ml	1ml	2ml	3ml
Nồng độ tương ứng	105ppm	150ppm	300ppm	450ppm

Chuẩn bị dung dịch POP lần lượt cho các thí nghiệm sau:

H_2O_2	POP	pH
100ppm	105 ppm	3, 5, 9, 11
	150 ppm	3, 5, 9, 11
	300 ppm	3, 5, 9, 11
	450 ppm	3, 5, 9, 11

Bước 2: Chuẩn bị môi trường:

Điều chỉnh pH phù hợp trong bình thủy tinh bằng H_2SO_4 1M và NaOH 1M.

Bước 3: Sục khí Ozone:

Sục khí Ozone với tốc độ dòng O_2 đầu vào 0,5L/p trong 15 phút vào bình thủy tinh. Thời gian chuyển hóa O_3 từ khí sang lỏng qua hệ thống chuyển hóa khí lỏng vào bình phản ứng 1L được chuẩn bị nước cất siêu sạch được sử dụng và pH 3 là điều kiện sinh O_3 tốt nhất, Thời gian sinh O_3 trong 15 phút và pH 3 đã được nghiên cứu kiểm tra trước để thu được nồng độ Ozone bão hòa sau khi chuyển hóa Ozone sang dạng lỏng để tiến hành với các điều kiện cần nghiên cứu. Lưu ý sau 15 phút sục khóa van bình oxy, lượng oxy trong ống vẫn tiếp tục được cấp vào bình thủy tinh 1L nên hệ thống máy tạo Ozone vẫn bật đến khi nào dòng khí cấp vào dừng hẳn, tiến hành tắt hệ thống sinh Ozone tự động và khóa 2 van đầu vào và van xả khí để thực hiện các thí nghiệm trong hệ thống kín không bị ảnh hưởng của các điều kiện bên ngoài. Khi khóa các van, tiến hành lấy mẫu ngay lập tức để xác định nồng độ Ozone ban đầu trong bình phản ứng. Thông thường, với chế độ sục khí cấp O_2 tinh khiết đầu vào với lưu lượng 0,5L/p, qua hệ thống chuyển hóa vào bình phản ứng chứa nước cất siêu sạch có pH = 3, nồng độ Ozone lỏng ban đầu đo được là $7,0 \pm 0,5$ mg/L. Sau đó, đồng

thời tiến hành với các điều kiện thí nghiệm khác nhau bằng cách tiêm các chất đã chuẩn bị sẵn H_2O_2 , POP và NaOH tương ứng đã xác định từng điều kiện vào bình phản ứng qua cổng silicon và dùng syringe chuyên dụng. Các thí nghiệm được theo dõi thời gian phản ứng trong 1 giờ với các điều kiện khác nhau.

Bước 4: Lấy mẫu theo thời gian:

Tại các thời điểm khác nhau, lấy mẫu và dừng phản ứng bằng $Na_2S_2O_3$. Sau đó bảo quản và phân tích mẫu.

Bước 5: Phân tích mẫu theo thời gian:

- Phân tích COD theo 5 mốc thời gian 10, 20, 30, 45 và 59 phút
- Phân tích NO_3 theo 2 mốc thời gian 45 và 59 phút
- Phân tích TOC theo 5 mốc thời gian 10, 20, 30, 45 và 59 phút
- Phân tích H_2O_2 dư còn lại

Giai đoạn 3: Thử nghiệm trên hợp chất thương mại Fasfix 150SL so sánh giữa quá trình Peroxone và Ozone thông thường (Ozone sinh trực tiếp vào bình chứa nước thải với các điều kiện thí nghiệm ngay từ đầu với lưu lượng dòng O_2 là 0,5L/p)

Bước 1: Pha dung dịch chất POP đầu vào và thí nghiệm:

Hút lần lượt thể tích POP từ dung dịch gốc nồng độ theo bảng sau và pha vào bình định mức 1L để có nồng độ thích hợp.

$V_{POP\ Fasfix}$	0,7ml	1,4ml	2ml
Nồng độ tương ứng	105ppm	210ppm	300ppm

Bom H_2O_2 với nồng độ tương ứng 100ppm

H_2O_2 (gốc):	333 ppm
Pha loãng 10 lần	33,3 ppm
V hút = 3ml	100 ppm

Bước 2: Chuẩn bị môi trường:

Điều chỉnh pH trong bình thủy tinh H_2SO_4 1M và sử dụng nước cất siêu sạch cho việc sinh Ozone trong bình phản ứng 1L.

Bước 3: Chuyển hóa Ozone từ pha khí sang pha lỏng và tiến hành thí nghiệm:

Điều chỉnh pH trong bình thủy tinh về điều kiện tối ưu của giai đoạn 1 bằng NaOH 1M hoặc H_2SO_4 1M

Bước 3: Sục khí ozone trong 60 phút:

Sục khí Ozone với tốc độ 0,5L/p trong 60 phút vào bình thủy tinh. Lưu ý trong quá trình sinh pha khí vào lỏng sẽ tạo ra bọt và áp suất lớn trong bình.

Bước 4: Lấy mẫu theo thời gian:

Tại các thời điểm khác nhau, lấy mẫu và dừng phản ứng bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Sau đó bảo quản và phân tích mẫu

Bước 5: Phân tích mẫu theo thời gian.

2.2.2. Phương pháp phân tích mẫu.

a. Phân tích lượng ozone ban đầu.

Hàm lượng Ozone trong nước được xác định bởi phương pháp Indigo Carmine sử dụng dung dịch Indigo và đo độ hấp thụ quang (Abs) của mẫu phân tích ở bước sóng 595 nm.

Nồng độ Ozon được tính theo công thức:

$$O_3\left(\frac{mg}{l}\right) = \frac{100 \times \Delta A}{fbV}$$

Trong đó:

ΔA : Chênh lệch Abs giữa mẫu trắng (1) và mẫu đo (2),

b: Chiều dài đường đi của cuvet (cm);

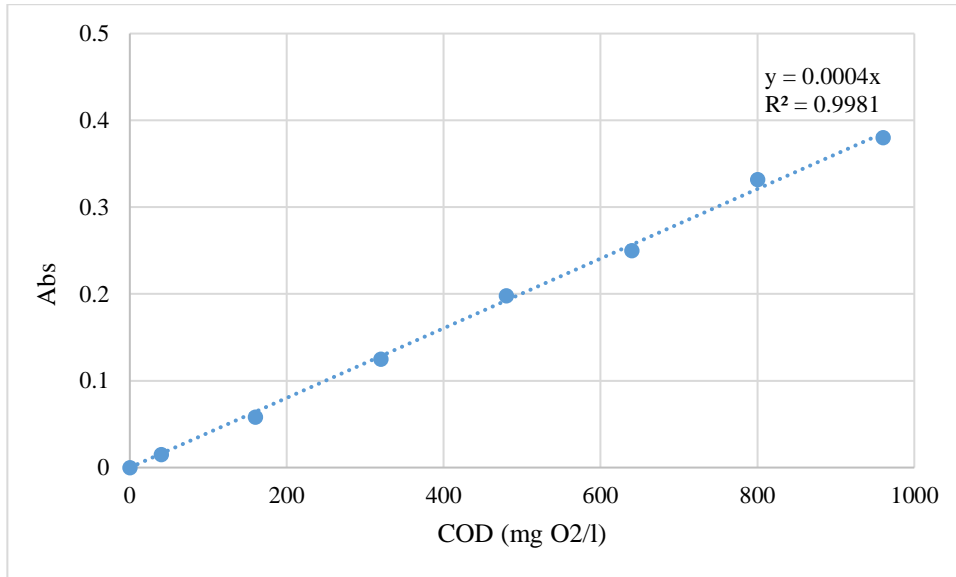
V: Thể tích mẫu được thêm vào (ml);

F: hệ số thực nghiệm, $f = 0,42$.

Phương pháp xác định nhu cầu oxy hóa học

b. Phân tích COD.

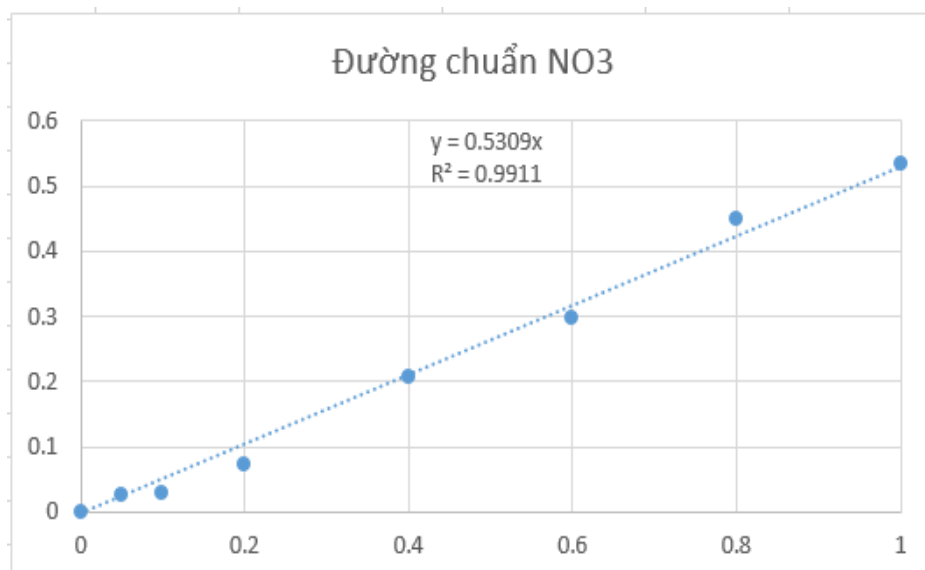
- Nhu cầu oxi hóa học (COD) được xác định bằng phương pháp đo quang ở bước sóng 600 nm trên máy quang phổ hai chùm tia UH5300 với đường chuẩn sau:



Hình 2.2. Đường chuẩn COD

c. Phân tích NO₃

- Nitrat (NO₃) được xác định bằng phương pháp đo quang ở bước sóng 410 nm trên máy quang phổ 2 chùm tia UH5300 với đường chuẩn sau:



Hình 2.3. Đường chuẩn NO₃

d. Phân tích TOC

Phân tích chỉ tiêu TOC theo tiêu chuẩn TCVN 6634:2000 được thực hiện với phương pháp oxy hóa bằng đốt trên máy đo 5000TOCi của hãng Mettler Toledo.

Máy đo có phạm vi đo: 0,05 - 2000 ppbC ($\mu\text{gC/L}$), Cảm biến nhiệt độ: Pt1000 RTD, Class A, Thời gian đáp ứng ban đầu: < 60 giây



Hình 2.4. Sơ đồ cấu tạo máy đo 5000TOCi

e. Phương pháp xử lý số liệu

Sử dụng phần mềm Excel để thống kê và xử lý số liệu thu được trong quá trình thực nghiệm

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

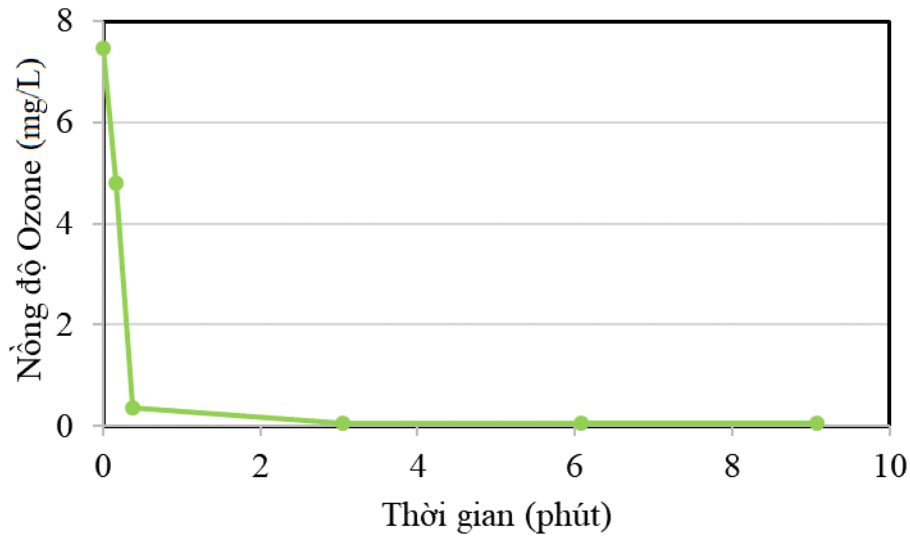
3.1. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM XỬ LÝ HỢP CHẤT CHUẨN GLUFOSINATE-AMMONIUM BẰNG QUÁ TRÌNH PEROXONE.

Đối tượng nghiên cứu là hợp chất chuẩn Glufosinate-ammonium và mục tiêu là đánh giá hiệu quả xử lý hợp chất này bằng công nghệ Peroxone. Thí nghiệm được bố trí thử nghiệm trên hợp chất chuẩn được pha từ hóa chất Glufosinate-ammonium có khối lượng 100mg dạng tinh khiết vào 500ml nước cất để có nồng độ đạt 200mg/L, lấy đúng một lượng thể tích $V=10\text{ml}$ lần lượt cho vào các thí nghiệm.

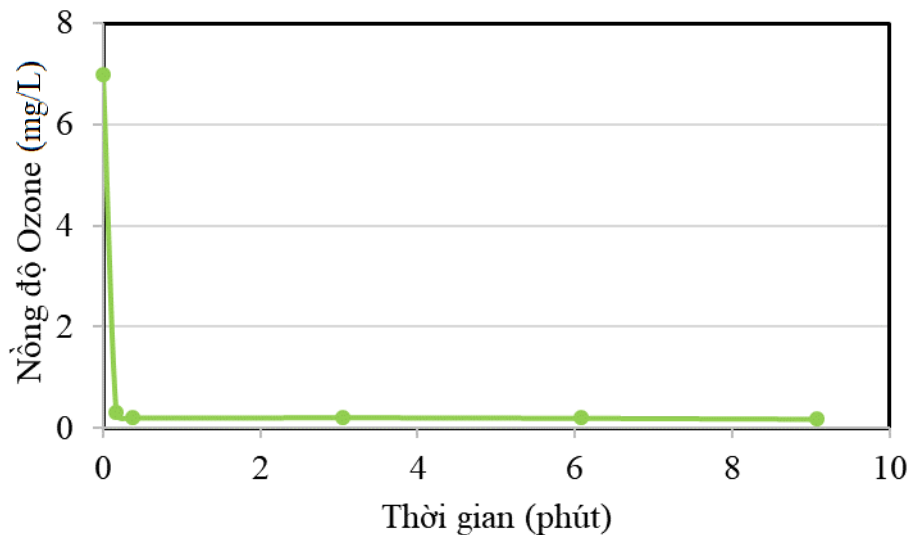
Bố trí các thí nghiệm khảo sát với các điều kiện ban đầu: nồng độ Ga ban đầu 4 mg/l, nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2 = 100\text{mg/l}$, điều chỉnh pH ban đầu lần lượt các thí nghiệm là 3, 5 và 9 bằng NaOH hoặc H_2SO_4 trong bể phản ứng chứa 1000ml nước cất. Tiến hành thí nghiệm như quy trình và thiết kế thí nghiệm.

Sinh ozone trong bình phản ứng bằng hệ thống máy tạo khí ozone công suất 10g/L trong 15 phút với tốc độ dòng khí O_2 là 0,5L/phút. Sau thời gian làm giàu ozone chuyển từ hệ khí sang lỏng ít nhất 15 phút, hệ chuyển hóa được dừng để tiến hành với các điều kiện ban đầu: nồng độ O_3 ban đầu được xác định; bơm H_2O_2 và hợp chất Ga vào bình phản ứng với các điều kiện. Tại thời điểm này ozone sẽ phản ứng với chất xúc tác H_2O_2 tạo ra các gốc OH^{\bullet} linh động đồng thời ozone cũng phản ứng oxy hóa các chất có trong bể phản ứng. Đánh giá kết quả ghi nhận được tại các mốc thời gian lần lượt là 10, 20, 30, 45, 59 phút. Hút mẫu bằng kim tiêm và cho vào ống chứa chất hãm dừng để dừng phản ứng là $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, theo dõi thay đổi của pH.

Tại điều kiện ban đầu đã bố trí, nồng độ Ozone thay đổi được thể hiện ở hình 3.1 và 3.2 dưới đây:



Hình 3.1. Nồng độ Ozone thay đổi ở các mốc thời gian tại pH 3



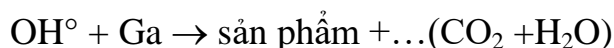
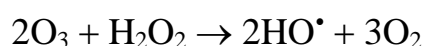
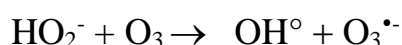
Hình 3.2. Nồng độ Ozone thay đổi ở các mốc thời gian tại pH 9

Thời điểm ban đầu nồng độ Ozone là 7,48 mg/L nhưng ngay khi bắt đầu thực hiện thí nghiệm bơm chất xúc tác H_2O_2 vào bình phản ứng, có thể quá trình tạo ra gốc OH^\bullet lập tức phản ứng và rất nhanh, chỉ sau khoảng 1 đến 2 phút là lượng Ozone trong bình gần như bị hấp thụ hết. Theo thời gian, nồng độ Ozone giảm dần do phản ứng tạo gốc OH^\bullet để xử lý hợp chất Ga trong bình phản ứng, một số bài báo và nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng hằng số K phản ứng động học của nhóm OH^\bullet lớn hơn rất nhiều so với hằng số phản ứng động học của quá trình oxy hóa trực tiếp của Ozone với các chất khác. Như vậy, khi có

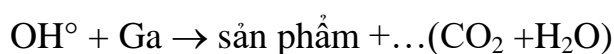
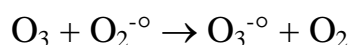
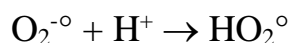
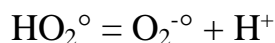
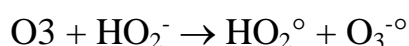
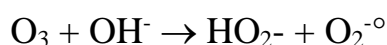
mặt của H_2O_2 và chất ô nhiễm, nồng độ O_3 đã bị hấp thụ nhanh trong những phút đầu thí nghiệm cả ở môi trường axit và môi trường kiềm để sinh ra gốc OH° để xử lý chất ô nhiễm Ga có mặt. Điều này rất đúng với cơ chế động học nhanh của Ozone khi có mặt chất ô nhiễm và H_2O_2 . Theo dõi các thí nghiệm, nồng độ H_2O_2 cũng giảm dần theo thời gian và được tiêu thụ trong quá trình theo dõi thí nghiệm. Tuy nhiên, với nồng độ bố trí thí nghiệm đầu vào H_2O_2 là 100 ppm sau phản ứng 1 giờ ở điều kiện pH 3, pH 9 nồng độ tiêu thụ H_2O_2 trong quá trình lần lượt là 54,34 mg/L và 68,28 mg/L còn lại dư lần lượt là 45,56 mg/L và 31,62 mg/L sau phản ứng.

Như vậy, quá trình thí nghiệm trong điều kiện pH 3 và pH 9 bởi quá trình peroxone ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) trong các điều kiện này được lý giải như sau:

Trong môi trường axit:

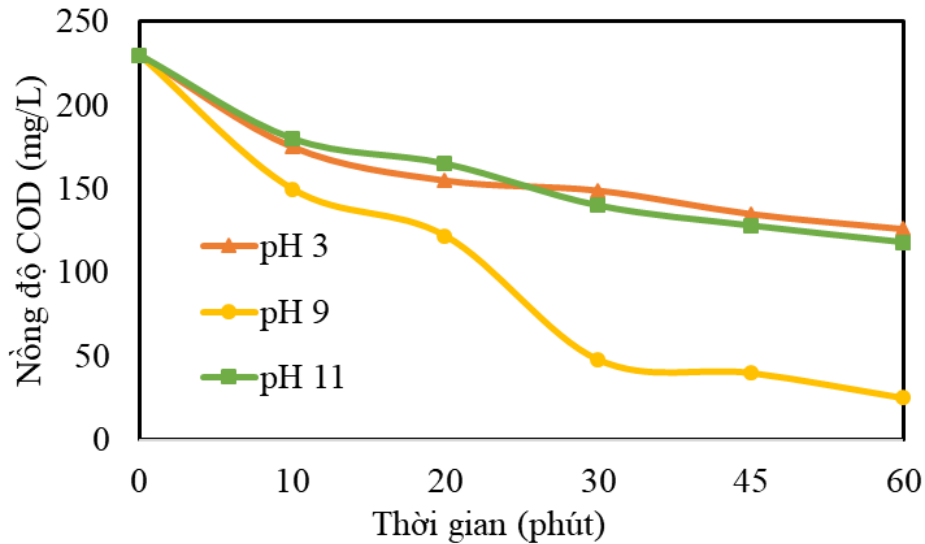


Trong môi trường kiềm:

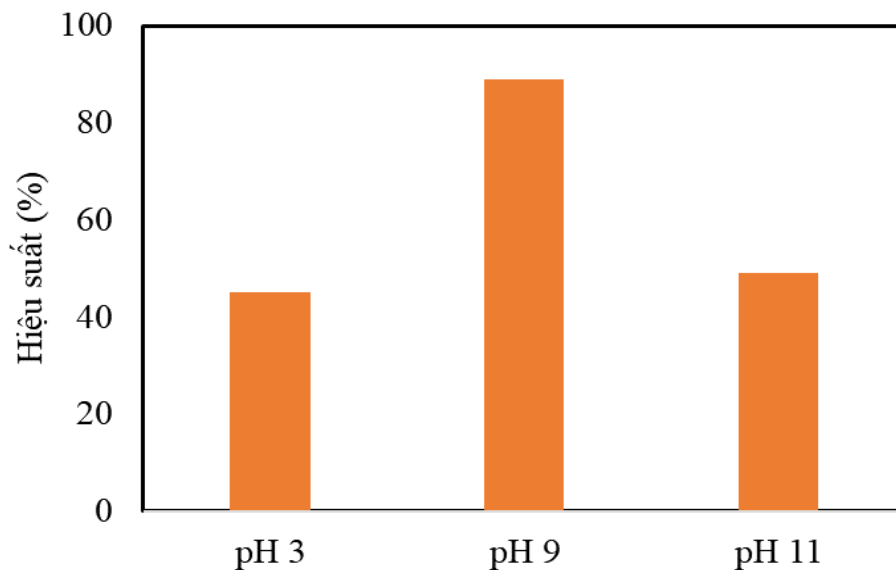


Hiệu quả xử lý COD

Các thí nghiệm trong bình phản ứng 1L với các điều kiện ban đầu Ga 4mg/L, $[H_2O_2] = 100 \text{ mg/l}$ ($2,94 \times 10^{-3} \text{ M}$) và nồng độ O_3 ban đầu là 7,48 mg/L; 7,25 mg/L và 7,1 mg/L tại pH lần lượt là 3, 9 và 11, hiệu quả xử lý COD của Ga được trình bày trên hình 3.3 và 3.4.



Hình 3.3. Sự thay đổi của [COD] theo thời gian với các điều kiện pH khác nhau



Hình 3.4. Hiệu suất xử lý COD ở các điều kiện pH khác nhau

Qua hình 3.3 và 3.4 cho thấy: Sự thay đổi nồng độ [COD] diễn ra nhanh nhất và hiệu quả nhất tại môi trường trong bình phản ứng với pH = 9, nồng độ [COD] còn lại sau 60 phút là còn khoảng 25 mg/l, thấp hơn rất nhiều so với điều kiện pH 3 và 11 có nồng độ [COD] lần lượt là 126 mg/l và 118 mg/l. Nồng độ [COD] thay đổi nhanh trong 30 phút đầu tiên từ 230mg/l xuống còn 48mg/l tại phút thứ 30 và giảm xuống 25mg/l tại phút 59 cuối cùng của thí nghiệm. Như vậy, tại thời điểm ban đầu khi Ozone phản ứng với chất xúc tác H₂O₂ tạo ra lượng lớn gốc OH[•] và ngay lập tức các gốc OH[•] này oxy hóa rất nhanh lượng COD có trong bình và dần dần khi lượng OH[•] và Ozone trong bình giảm xuống thấp thì tốc độ oxy hóa COD cũng giảm dần theo.

Hiệu suất phản ứng tại điều kiện pH bằng 9 đạt cao nhất là 89%, thấp hơn là tại điều kiện pH là 3 và 11 lần lượt là 45% và 49%. Khi tăng giá trị pH lên cao khoảng 11 thì hiệu quả xử lý giảm đi 40%. Qua quá trình thí nghiệm và khảo sát, tại pH = 9 thu được hiệu suất cao nhất khi tiến hành khảo sát hiệu quả xử lý chất Ga chuẩn bằng quá trình peroxone.

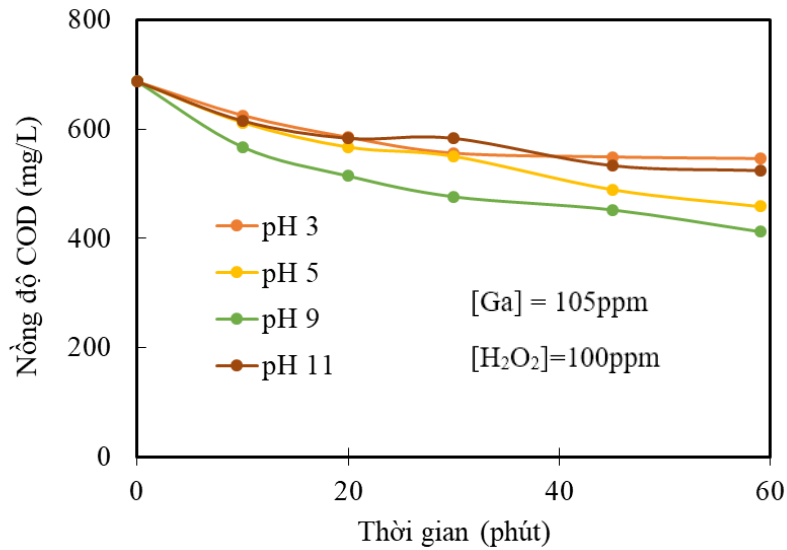
3.2. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM XỬ LÝ HỢP CHẤT THƯƠNG MẠI FASFIX 150SL BẰNG QUÁ TRÌNH PEROXONE.

3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD, TOC và Nitrat sinh ra.

3.2.1.1. Hiệu quả xử lý COD với nồng độ chất Ga ban đầu khác nhau.

Tiến hành các thí nghiệm trên hợp chất thương mại Fasfix 150SL, đây là loại thuốc bảo vệ thực vật gốc lân hữu cơ có chứa hàm lượng hoạt chất Glufosinate-ammonium nồng độ 150g/L.

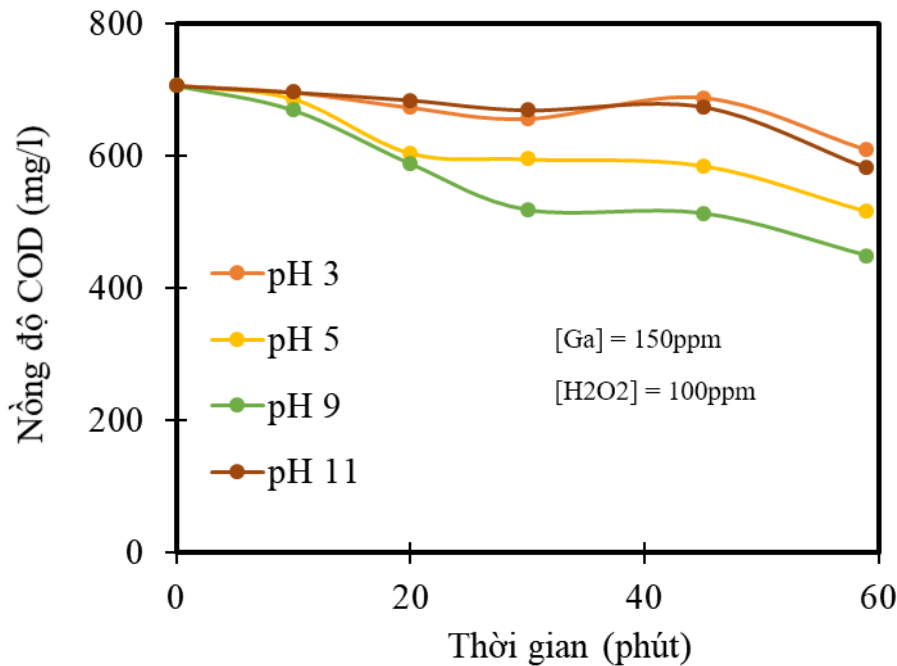
Tiến hành các thí nghiệm ở các pH khác nhau lần lượt là 3, 5, 9 và 11 bằng cách điều chỉnh cho thêm dung dịch NaOH và H₂SO₄ với các thí nghiệm được bố trí với nồng độ chất Ga ban đầu là 105 mg/l, nồng độ H₂O₂ ban đầu là 100 mg/l và nồng độ O₃ ban đầu là 7,2 – 7,4 mg/L trong bể phản ứng 1L. Kết quả được trình bày trên hình 3.5.



Hình 3.5. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với [Ga] là 105ppm

Kết quả nghiên cứu cho thấy: nồng độ [COD] ban đầu được đo trước khi tiến hành thí nghiệm là 687 mg/l, sau 30 phút đầu tiên, quá trình diễn ra mạnh tại thí nghiệm ở pH = 9 và sau 60 phút nồng độ [COD] còn lại là 412 mg/l. Tương tự như các thí nghiệm trước đó, ở pH bằng 9 đạt hiệu suất xử lý COD cao nhất là 40%. Sau đó là ở pH = 5 hiệu suất đạt được khoảng 33%. Tại các điều kiện pH 3 và 11 tuy nồng độ COD có giảm (từ 687 mg/l xuống còn lần lượt là 546 mg/l và 524 mg/l) nhưng hiệu quả không cao do trong các môi trường này một số phản ứng bất lợi xảy ra làm giảm lượng gốc OH[•] dẫn đến giảm khả năng xử lý COD.

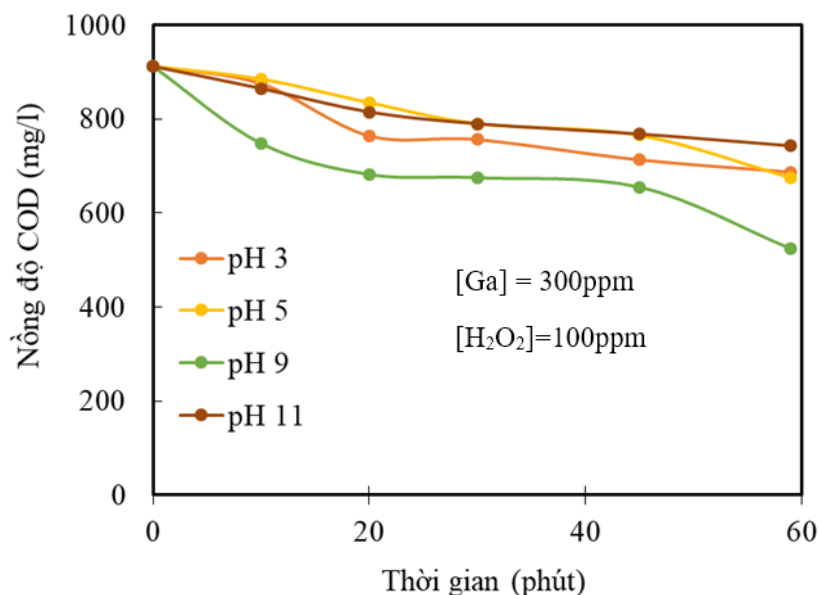
Với các thí nghiệm tương tự ở các pH khác nhau lần lượt là 3, 5, 9 và 11, nồng độ H₂O₂ ban đầu là 100 mg/l; nồng độ O₃ ban đầu là 7,2 – 7,4 mg/L và được bố trí với nồng độ Ga ban đầu là 150 mg/L, kết quả xử lý COD được minh họa trên hình 3.6.



Hình 3.6. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với $[Ga]$ là 150ppm

Với nồng độ ban đầu của Ga 150 mg/L, nồng độ [COD] ban đầu được đo trước khi tiến hành thí nghiệm là 707 mg/l, sau 20 phút đầu tiên, quá trình diễn ra mạnh tại thí nghiệm ở pH = 5 và 9 khá tương đồng và ổn định, nhưng sau đó ở điều kiện pH = 9 bắt đầu tối ưu hơn, quá trình xử lý COD diễn ra mạnh hơn, nồng độ COD giảm xuống còn 519 mg/l, thấp hơn tương đối so với nồng độ 596 mg/l tại thời điểm phút thứ 30 của điều kiện pH = 5, kết thúc quá trình thí nghiệm sau 60 phút thì tại điều kiện pH = 9 cho kết quả tối ưu nhất, nồng độ COD giảm còn 450 mg/l và hiệu suất đạt 36%.

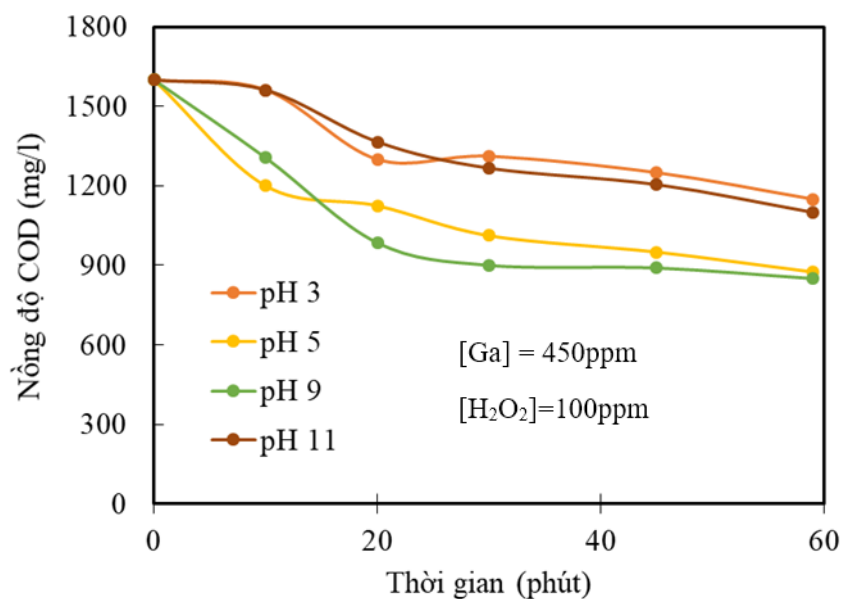
Tương tự các điều kiện thí nghiệm ở trên, các thí nghiệm được tiến hành với sự thay đổi nồng độ chất Ga ban đầu 300 mg/L, kết quả xử lý COD trong các điều kiện pH khác nhau được hiện trên hình 3.7.



Hình 3.7. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với $[Ga]$ là 300ppm

Các kết quả trên hình 3.7 cho thấy, trong thí nghiệm này có thể thấy sự khác biệt rõ nhất khả năng xử lý COD ở các điều kiện khác nhau của pH. Giống như các khảo sát trước đó, tại pH = 9 cho kết quả tối ưu nhất, nồng độ COD giảm từ 912 mg/l xuống còn 524 mg/l và hiệu suất đạt 43%. Cao hơn hẳn so với các điều kiện pH 3, 5, 11 lần lượt là 24%, 25% và 18%. Tại pH = 9 cho môi trường tối ưu tạo ra nhiều gốc OH^{\bullet} tự do đồng thời không bị tác động bởi các phản ứng khác tuy nhiên vì hằng số phản ứng của gốc OH^{\bullet} là rất lớn ($K_D = 10^8 - 10^{10} \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) do đó có thể thấy trong khoảng thời gian phút thứ 20 đến phút 45 của quá trình thì nồng độ COD giảm rất ít nhưng quá trình vẫn tiếp tục, điều này có thể cho thấy rằng tại thời điểm này COD đang bị oxy hóa một phần bởi H_2O_2 còn dư có ở trong bình. Thí nghiệm này chứng tỏ sự tối ưu của quá trình xử lý không chỉ phụ thuộc bởi độ pH khác nhau mà còn dựa trên lượng Ozone và H_2O_2 cho vào phù hợp để cho ra được các gốc OH^{\bullet} nhiều nhất. Đây cũng là căn cứ để chúng tôi phát triển thí nghiệm ở các giai đoạn tiếp theo.

Các thí nghiệm tương tự trong bể phản ứng với nồng độ chất Ga ban đầu là 450 mg/l, kết quả xử lý nồng độ COD được thể hiện trên hình 3.8



Hình 3.8. Nồng độ COD thay đổi theo thời gian với [Ga] là 450ppm

Tại thí nghiệm này có thể thấy có sự khác biệt giữa 2 nhóm pH là nhóm pH 3, 11 và nhóm pH 5, 9. Hiệu quả xử lý COD ở môi trường axit mạnh và bazơ mạnh là rất thấp, chỉ đạt từ 28% và 31% so với tại pH = 9 là 47%. Nồng độ COD giảm cũng kém hơn (1.150 mg/l và 1.100 mg/l so với 850mg/l).

Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý có thể giải thích như sau:

Ở pH thấp, các chất hữu cơ chủ yếu bị oxi hóa trực tiếp bởi phân tử O_3 với tốc độ phản ứng chậm ($K_D = 1 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) nên hiệu suất xử lý thấp. Lượng OH^\bullet được tạo ra không nhiều vì phụ thuộc vào tốc độ phân hủy O trong nước theo phương trình:

$$-\left(\frac{dC_{O_3}}{dt}\right) = k_{O_3} \cdot C_{O_3} C_{OH^-}$$

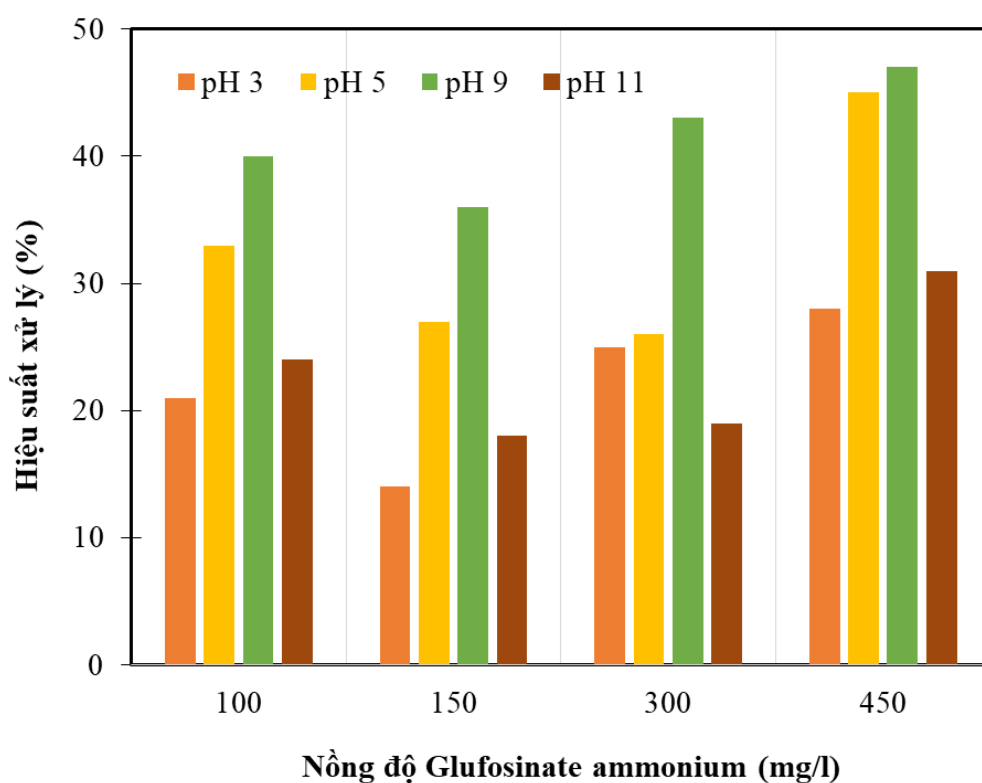
Trong đó: k_{O_3} : hằng số tốc độ phân hủy O_3 trong nước

C_{O_3} : Nồng độ ozone trong nước

C_{OH^-} : Nồng độ OH^-

Theo phương trình trên, quá trình phân hủy O_3 tạo gốc hydroxyl (OH^\bullet) càng thuận lợi khi pH càng tăng. Ngoài ra, trong môi trường kiềm, độ hòa tan của O_3 cao hơn trong môi trường axit. Vì thế, trong môi trường kiềm quá trình

oxi hóa các chất hữu cơ trong nước thải chứa chất ô nhiễm thuận lợi hơn trong môi trường axit. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng pH đến 11 thì hiệu suất xử lý các chất hữu cơ trong nước lại giảm so với pH 9. Như vậy, có thể nói rằng ở điều kiện pH 9 là điều kiện tốt nhất để xử lý Ga bằng quá trình Peroxone với nồng độ ban đầu O₃ khoảng 7,2 – 7,4 mg/L và H₂O₂ ban đầu 100 mg/L. Điều này cũng rất thích hợp với nhiều nghiên cứu quá trình Peroxone trong xử lý đối với các chất ô nhiễm. So sánh hiệu suất xử lý Ga bởi quá trình Peroxone với nồng độ Ga ban đầu khác nhau lần lượt là 100, 150, 300 và 450 mg/l với các điều kiện pH khác nhau lần lượt là 3, 5, 9 và 11, kết quả minh họa trên hình 3.9.

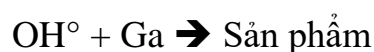
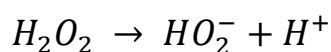
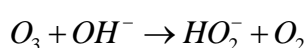


Hình 3.9. Biểu đồ so sánh hiệu suất xử lý COD ở các nồng độ [Ga] khác nhau (105ppm, 150ppm, 300ppm, 450ppm) và trong điều kiện pH khác nhau (3, 5, 9, 11)

Sau 4 thí nghiệm chính thử nghiệm xử lý COD trong nước thải có chứa hợp chất POP bằng cách sinh Ozone vào bể phản ứng có chứa H₂O₂ trong 15 phút sau đó tiêm chất ô nhiễm vào bình. Đo đạc nồng độ [COD] ban đầu sau đó so sánh với nồng độ [COD] ở các mốc thời gian khác nhau lần lượt là 10,

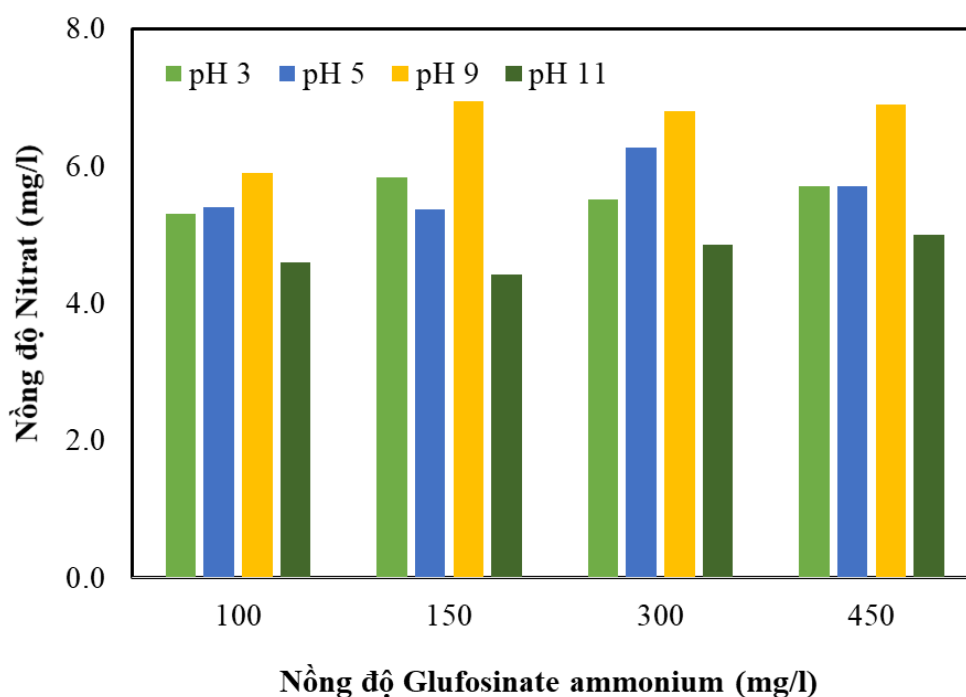
20, 30, 45 và 59 phút cho thấy kết quả tốt nhất và hiệu suất xử lý cao nhất tại điều kiện pH bằng 9.

Các kết quả nghiên cứu đánh giá quá trình Peroxone xử lý chất Ga với hiệu quả xử lý COD cao nhất ở điều kiện pH 9. Như vậy, chứng tỏ, quá trình Peroxone đã phân hủy chất Ga ở điều kiện này rất tốt và hợp lý trong môi trường kiềm, sự có mặt của OH^- thuận lợi đóng góp cho quá trình phân hủy ozone nhanh và sinh OH° khi có mặt H_2O_2 trong xử lý, cơ chế phản ứng được giải thích bởi phương trình sau:



3.2.1.2. Nồng độ Nitrat trong các điều kiện khác nhau

Để đánh giá được hiệu quả của quá trình oxy hóa nâng cao đối với chất ô nhiễm và cụ thể nghiên cứu này là sử dụng quá trình peroxone để xử lý chất ô nhiễm Ga, nồng độ nitrat NO_3^- được theo dõi sau khi kết thúc thí nghiệm 1 giờ phản ứng. Kết quả được minh họa trên hình 3.10.



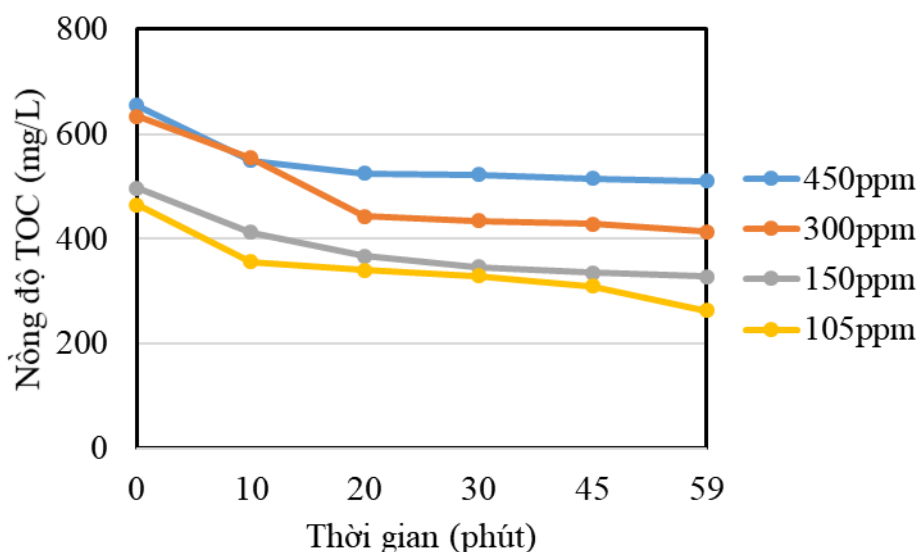
Hình 3.10. Nồng độ nitrat xuất hiện sau khi kết thúc quá trình xử lý trong các thí nghiệm với [Ga] là 105, 150, 300 và 450ppm

Sự xuất hiện của của nitrat sau quá trình thí nghiệm là một biểu hiện phản ánh ưu thế của quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý chất ô nhiễm bởi vì khi có mặt nitrat sau quá trình xử lý chứng tỏ các chất hữu cơ bền đã được chuyển hóa sang các chất vô cơ và nitrat là dấu hiệu sản phẩm của quá trình chuyển hóa chất hữu cơ khó phân hủy sang các chất dễ phân hủy. Do đó, có thể nhận thấy tất cả các thí nghiệm ở các điều kiện chất Ga ban đầu khác nhau và pH ban đầu khác nhau, nồng độ nitrat thu được sau thời gian xử lý cho các kết quả khác nhau và dao động từ 4,4 đến 6,9 mg/L và là kết quả tốt để đánh giá hiệu quả của quá trình peroxone trong xử lý Ga ở các điều kiện thí nghiệm.

3.2.1.3. Hiệu quả xử lý TOC

Sau khi thử nghiệm trên hợp chất thương mại Fasfix 150SL cho thấy hiệu quả của xử lý COD tại pH = 9 là tốt nhất. Do đó, các thí nghiệm theo dõi sự thay đổi nồng độ TOC trong các thí nghiệm pH 9 với nồng độ ban đầu của chất Ga lần lượt là 105, 150, 300 và 450 mg/L bởi quá trình peroxone với nồng độ

ozone ban đầu 7,2 – 7,4 mg/L với sự có mặt của H_2O_2 100 mg/L được đánh giá. Kết quả minh họa dưới hình 3.11 sau:

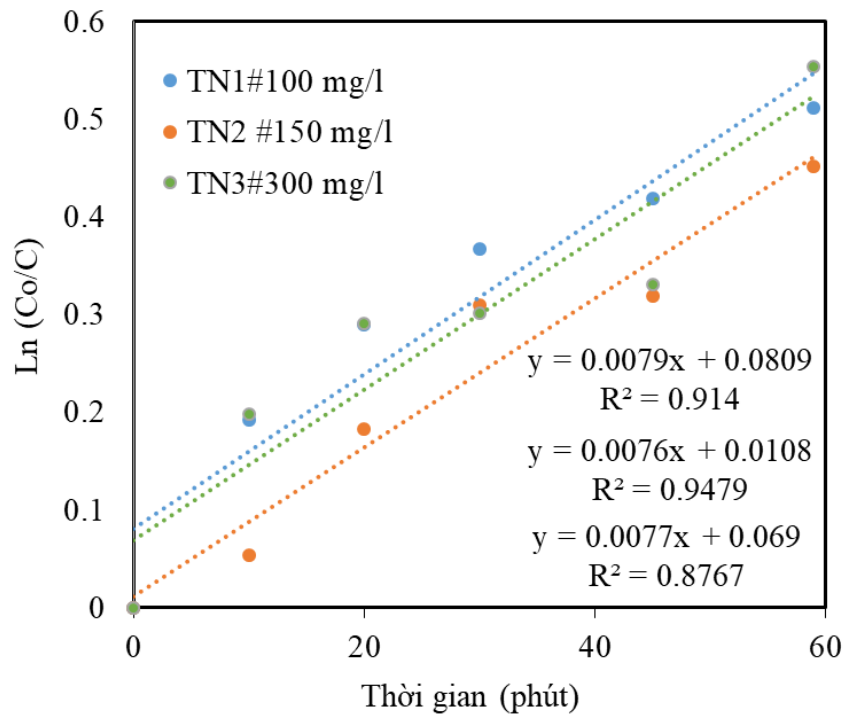


Hình 3.11. Hiệu quả xử lý TOC ở các nồng độ khác nhau của [Ga] lần lượt là 450, 300, 150 và 105 ppm

Có thể thấy nồng độ [TOC] ban đầu có trong dung dịch chứa chất bảo vệ thực vật có gốc lân-hữu cơ có nồng độ ban đầu trước xử lý khá cao, điều này thể hiện rằng ngoài hợp chất Glufosinate-ammonium ra thì còn có rất nhiều hợp chất hữu cơ phức tạp khác cấu thành trong sản phẩm thương mại Fasfix 150SL này. Nhìn chung có thể thấy áp dụng quá trình xử lý TOC trong chất thải bằng công nghệ Peroxone này cho thấy hiệu quả tốt ở tất cả các thí nghiệm. Nồng độ [TOC] giảm dần theo thời gian. Đối với thí nghiệm có nồng độ [Ga] ban đầu là 450ppm thì nồng độ [TOC] giảm dần từ 655ppm xuống còn 511ppm, hiệu suất đạt khoảng 22%. Thí nghiệm với nồng độ [Ga] ban đầu là 300ppm thì nồng độ [TOC] giảm từ 634ppm xuống 414 ppm, hiệu suất đạt 34%. Tương tự, trường hợp nồng độ [Ga] ban đầu là 150ppm, nồng độ [TOC] giảm dần từ 497ppm xuống 328ppm và hiệu suất tương tự đạt 34%. Cuối cùng, tại thí nghiệm với nồng độ [Ga] ban đầu là 105ppm cho thấy nồng độ [TOC] đo được giảm dần trong 59 phút xử lý từ 465ppm xuống còn 263ppm, đồng thời cũng đạt được hiệu suất cao nhất là 43%. Nồng độ TOC giảm dần theo thời gian thí nghiệm và tuyến tính với việc bố trí với các thí nghiệm có nồng độ ban đầu.

3.2.1.4. Động học phản ứng

Tại các lô thí nghiệm 1, 2 và 3 với nồng độ ban đầu của Ga lần lượt là 100 mg/l, 150 mg/l và 300 mg/l tại pH 9 bằng quá trình peroxone với ozone ban đầu từ 7,2 – 7,4 mg/l, H₂O₂ 100 mg/L, kết quả phân tích động học theo sự thay đổi nồng độ COD theo thời gian được minh họa trên hình 3.12



Hình 3.12. Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 của quá trình xử lý COD bằng công nghệ Peroxone

Sự phân hủy chất COD trong nước thải chứa hợp chất [GA] giả thiết tuân theo quy luật động học của phản ứng giả định bậc 1, theo phương trình sau:

$$r_o = -\frac{dC}{dt} = k * C$$

Do đó:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_0}{dC} = k * \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

Đồ thị hàm số $\ln(C_0/C) = k \cdot t$ theo kết quả thực nghiệm có dạng đường thẳng và hệ số góc bằng hằng số tốc độ phản ứng k . Thiết lập đồ thị ta tính được hằng số động học k và độ tin cậy R^2 theo từng nồng độ khác nhau của chất ô nhiễm thí nghiệm ban đầu trong bảng 3.1 như sau:

Bảng 3.1. Hằng số động học và độ tin cậy ở các thí nghiệm khác nhau

Thí nghiệm	Giá trị k (phút ⁻¹)	Giá trị R^2
TN1#105ppm	0,0079	0,914
TN2#150ppm	0,0076	0,9479
TN3#300ppm	0,0077	0,8767

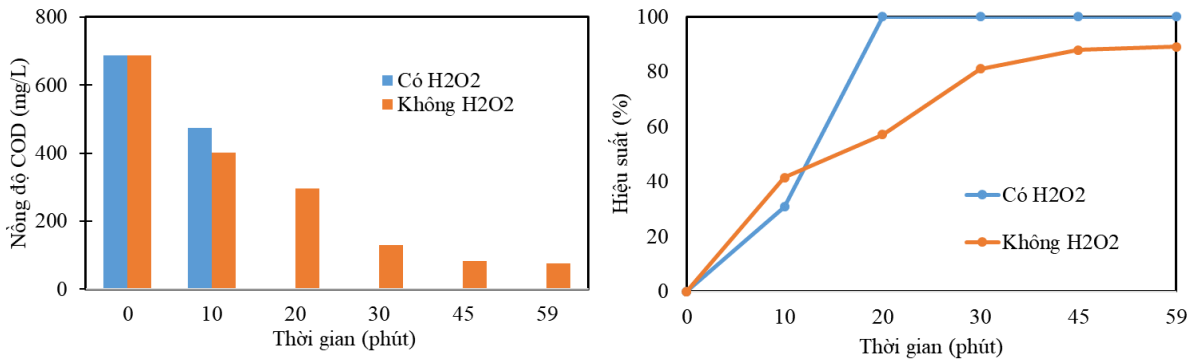
Như vậy, kết quả phân tích động học cho thấy, động học phân hủy chất Ga tính theo xử lý COD theo thời gian được theo tốc độ phản ứng bậc 1 với hằng số phản ứng k lần lượt là 0,0079 và khoảng 0,0076 ở thí nghiệm với chất ban đầu Ga lần lượt là 105 ppm, 150 ppm và 300 ppm với độ tin cậy cao R^2 khoảng 0,9 (bảng 3.1)

3.2.2. Ảnh hưởng của chất xúc tác H_2O_2 đến hiệu quả xử lý Ga.

Sau khi đánh giá được điều kiện tối ưu ở $pH = 9$ và tốc độ phản ứng phụ thuộc vào gốc OH tự do sinh ra. Các thí nghiệm giữa quá trình Ozone thông thường và quá trình Peroxone để so sánh hiệu quả của công nghệ Peroxone khi có mặt H_2O_2 và khi không có H_2O_2 trong quá trình.

Các điều kiện thí nghiệm được bố trí thí bằng cách chuẩn bị trong bình phản ứng chứa 1 lít tại $pH 9$, O_3 được cấp liên tục với chế độ khí cấp O_2 cố định như các thí nghiệm nghiên cứu trước. Thí nghiệm được nghiên cứu xử lý chất Ga lần lượt là 105, 210 và 300 ppm khi có mặt H_2O_2 và không trong thời gian theo dõi 60 phút. Kết quả đánh giá COD theo thời gian và sự xuất hiện NO_3 trong các mẻ thí nghiệm được minh họa như sau:

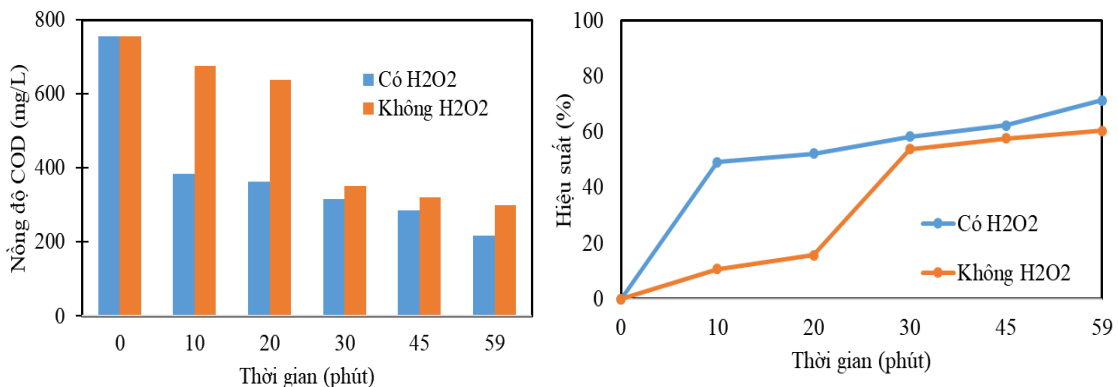
a. Thí nghiệm với nồng độ Ga ban đầu 105 ppm



Hình 3.13. Nồng độ và hiệu suất xử lý COD giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] là 105ppm

Có thể nhận thấy rằng việc có sự xuất hiện của H_2O_2 đã làm cho tốc độ xử lý COD diễn ra rất nhanh và chỉ ngay sau 20 phút, lượng COD đo được tại thời điểm này là bằng 0, hiệu suất đạt 100% trong khi với TN2 chỉ có Ozone thông thường thì sau 60 phút lượng COD vẫn còn khoảng 75 mg/l và hiệu suất chỉ đạt 89%. Độ cong biến thiên của đồ thị cũng không thể hiện được tốc độ phản ứng nhanh so với công nghệ Peroxone. So sánh với công nghệ Ozone hóa thông thường thì Peroxone đã chứng minh được khả năng oxy hóa nâng cao vượt trội. Giải thích cho điều này thì tại các thí nghiệm trước đó, hằng số phản ứng k của gốc hydroxyl cao hơn rất nhiều so với gốc O_3 thông thường.

b. Thí nghiệm với nồng độ Ga ban đầu 210 ppm

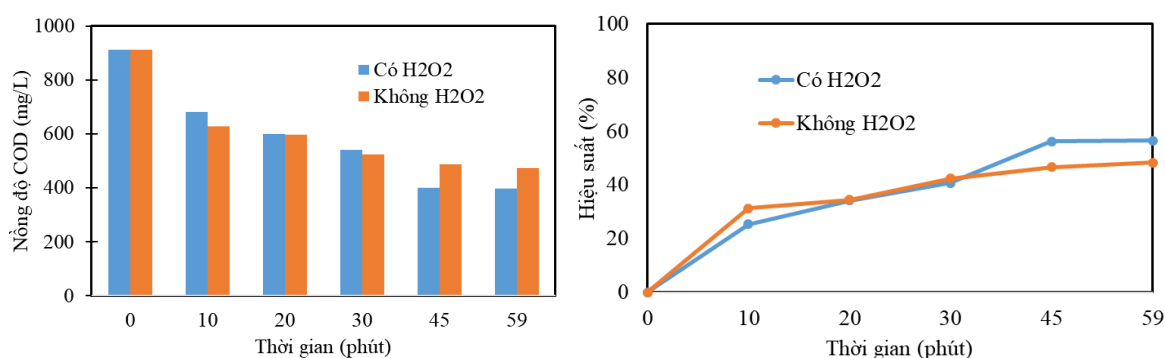


Hình 3.14. Nồng độ và hiệu suất xử lý COD giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] là 210ppm

Tại thí nghiệm này, nồng độ [Ga] ban đầu 210 mg/l thì có thể thấy sự khác biệt tương đối lớn giữa 2 quá trình được bố trí với điều kiện ban đầu khác nhau.

Với thí nghiệm có H_2O_2 trong 10 phút đầu tiên lượng COD giảm rõ rệt từ 756 mg/l xuống còn 385 mg/l với hiệu suất quá trình đạt 51% sau đó các giai đoạn tiếp theo nồng độ [COD] tiếp tục giảm xuống còn 217mg/l. Ngược lại ở thí nghiệm không có sự xuất hiện của chất xúc tác H_2O_2 nhưng khả năng xử lý COD của Ozone vẫn rất tốt, nồng độ [COD] tại thời điểm phút thứ 59 là 300 mg/l, hiệu suất của cả quá trình đạt 60% nhưng trong khoảng thời gian 20 phút đầu tiên của quá trình phản ứng, vì lượng ozone được sinh vào bình phản ứng còn ít do đó nồng độ [COD] vẫn còn cao và giảm đều nhưng từ khoảng phút 20 trở đi, khi lượng Ozone được sinh vào bình đủ lớn để quá trình xử lý [COD] diễn ra hiệu quả hơn.

c. Thí nghiệm với nồng độ Ga ban đầu là 300ppm

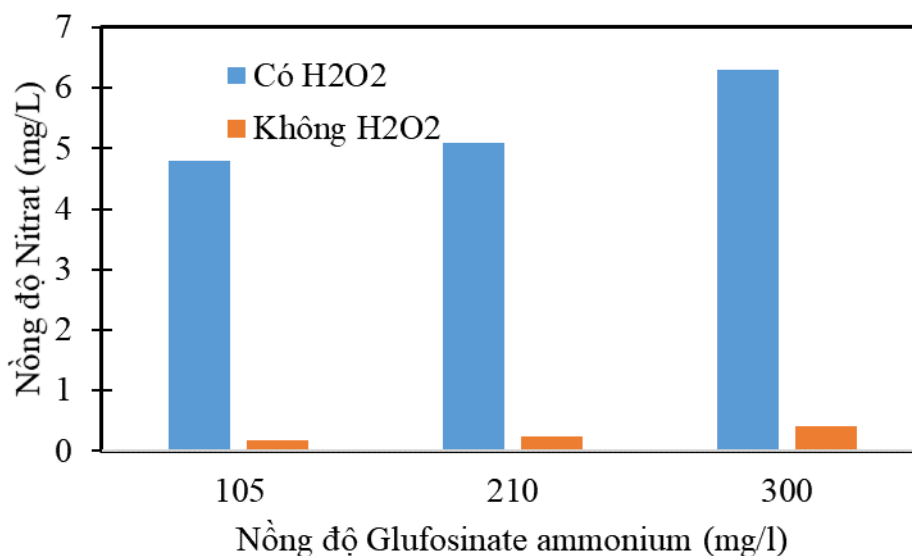


Hình 3.15. Nồng độ và hiệu suất xử lý COD giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] là 300ppm

Thí nghiệm được bố trí nồng độ ban đầu của [Ga] là 300mg/l, kết quả thu được hiệu quả xử lý COD của thí nghiệm có H_2O_2 tốt hơn thí nghiệm không có H_2O_2 nhưng không đáng kể, nồng độ COD của TN1 là 397 mg/l thấp hơn so với TN2 là 472 mg/l, hiệu suất của 2 thí nghiệm lần lượt là 56% và 48%. Tuy nhiên trong cùng một thời gian thử nghiệm là 60 phút thì kết quả sinh ozone trực tiếp từ pha khí vào lỏng cho kết quả tốt hơn so với việc cho hợp chất POP vào bình đã sinh ozone sẵn như ở các thí nghiệm trên. Ở các thí nghiệm này, không thấy rõ vai trò của sự có mặt H_2O_2 có thể giải thích rằng, khi nồng độ chất ô nhiễm cao, ở chế độ sục khí O_3 liên tục cần thiết phải bổ sung lượng H_2O_2 lớn hơn nữa để phản ứng nhanh hơn. Tuy nhiên, ở nồng độ cao chất ô

nhiễm Ga đầu vào, các thí nghiệm theo mẻ liên tục bố trí rất khó khăn do chất Ga thương mại được điều chế gồm nhiều chất phụ gia khác trong đó có chất bám dính nên quá trình thí nghiệm gặp nhiều khó khăn cho hệ thống ôzôn.

d. Nồng độ Nitrat trong các điều kiện khác nhau:



Hình 3.16. Nồng độ Nitrat giữa 2 quá trình Peroxone và Ozone thông thường tại [Ga] lần lượt là 105, 210 và 300ppm

Việc đo đạc và đánh giá Nitrat như đã trình bày ở các thí nghiệm trước là để đánh giá hiệu quả của quá trình Peroxone tiền xử lý cho các phương pháp xử lý chất ô nhiễm kế tiếp. Ở thí nghiệm này cho thấy kết quả khác biệt rất lớn giữa phương pháp Peroxone và Ozone hóa thông thường, tại các thí nghiệm có nồng độ [Ga] ban đầu là 105, 210 và 300ppm thì quá trình Peroxone lần lượt tạo ra 4,8 mg/l, 5,1mg/l và 6,3 mg/l Nitrat, ngược lại với quá trình Ozone thông thường chỉ tạo ra có 0,17 mg/l, 0,23 mg/l và 0,4 mg/l. Việc tạo ra lượng lớn Nitrat cho thấy ngoài việc làm giảm nồng độ COD và TOC ra thì quá trình Peroxone còn có khả năng oxy hóa các hợp chất hữu cơ bền có trong nước thải thử nghiệm mà cụ thể ở đây là nước thải có chứa thuốc bảo vệ thực vật gốc lân hữu cơ hoạt chất Glufosinate-ammonium với sự xuất hiện nồng độ NO_3^- sau phản ứng tạo tiền đề cho các phương pháp xử lý thứ cấp sau khi tính đến các hợp chất khó phân hủy sinh học.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đánh giá khả năng xử lý HC BVTV gốc lân hữu cơ đã đạt được một số kết quả ban đầu của luận văn, cụ thể là:

- Với các điều kiện thí nghiệm ban đầu Ga 4mg/L tinh khiết, $[H_2O_2] = 100$ mg/l ($2,94 \times 10^{-3}M$) và nồng độ O_3 ban đầu là 7,48 mg/L; 7,25 mg/L và 7,1 mg/L tại pH lần lượt là 3, 9 và 11, hiệu quả xử lý COD tại điều kiện pH bằng 9 đạt cao nhất là 89%.

- Với các thí nghiệm ở các pH khác nhau lần lượt là 3, 5, 9 và 11, nồng độ H_2O_2 ban đầu là 100 mg/l và nồng độ O_3 ban đầu là 7,2 – 7,4 mg/L trong bể phản ứng 1L với chất Ga thương mại Fasfix 150SL ban đầu lần lượt là 105, 150, 300 và 450 ppm, hiệu quả xử lý COD, TOC và sinh ra NO_3 tốt nhất ở pH 9. Trong tất cả các điều kiện thí nghiệm theo mẻ này, các thí nghiệm với nồng độ Ga thương mại Fasfix 150SL ban đầu 300 ppm được đánh giá là tối ưu với cùng điều kiện ban đầu của H_2O_2 và ôzôn tại pH 9.

- Động học phản ứng xử lý COD của chất Ga thương mại Fasfix 150SL ban đầu lần lượt là 105, 150, 300 tại pH 9 bằng quá trình peroxone với ozone ban đầu từ 7,2 – 7,4 mg/l, H_2O_2 ban đầu 100 mg/L tốc độ phản ứng bậc 1 với hằng số phản ứng K khoảng 0,0079 – 0,0076 với độ tin cậy cao R^2 .

- Chế độ sục O_3 liên tục, quá trình peroxone tại pH9 thích hợp với việc xử lý chất Ga thương mại Fasfix 150SL ban đầu với nồng độ 105 – 210 ppm và xử lý toàn bộ 100% COD chỉ sau 20 phút tại thí nghiệm nồng độ ban đầu chất Ga 105 ppm, và đạt 51% sau 10 phút ở mẻ thí nghiệm nồng độ chất Ga ban đầu là 210 ppm.

KIẾN NGHỊ

- Trong thời gian tới, hướng nghiên cứu sẽ tiếp tục thử nghiệm trong nhiều điều kiện ban đầu khác nhau và mở rộng các thí nghiệm trên nước thải thực tế với nhiều hợp chất khác nhau dựa trên nền tảng tối ưu của công nghệ Peroxone.

- Phát triển mở rộng và kết hợp với các quá trình xử lý tiên tiến khác như công nghệ sinh học, công nghệ màng để tìm ra các giải pháp tối ưu nhất trong việc xử lý nước thải nói chung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] <http://tapchitaichinh.vn/su-kien-noi-bat/nong-nghiep-voi-vai-tro-tru-do-cho-nen-kinh-te-viet-nam-321767.html>

[2] Quyết định số 278/QĐ-BNN-BVTV “Quyết định về việc loại bỏ thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất 2.4 D và Paraquat ra khỏi danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng tại Việt Nam”

[3] Hoang V. Dang, Luong T. Nguyen, Ha T. Tran, Huyen T. Nguyen, Anh K. Dang, Viet D. Ly, Chiara Frazzoli, (2017), Risk Factors for Non-communicable Diseases in Vietnam: A Focus on Pesticides, *Frontiers in Environmental Science*,

[4] Báo cáo hiện trạng ô nhiễm môi trường do hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tại Việt Nam – Tổng cục Môi trường, 2015.

[5] “Đánh giá mức độ và phân vùng ô nhiễm dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật tồn lưu trong đất tại xã Hưng Khanh, huyện Hưng Nguyên, tỉnh Nghệ An” – Lê Thị Trinh, Trịnh Thị Thắm, 2016.

[6] Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POP), 2001.

[7] Cục Bảo vệ thực vật, 2015

[8] Amilcar M.J, Frank H.Q, Fabio Gozzi, Volnir O.S, Leidi C.F, José E. F. Moraes (2012), "Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants", *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*, Chapter 11

[9] Mohamed A. Hassaan, Ahmed El Nemr (2017), “Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment”, *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, 1(1), pp.27-35.

[10] J. Wang and Z. Bai, 2017, *Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater*, Chemical Engineering Journal, vol. 312, pp. 79–98.

[11] J. Bing, C. Hu, and L. Zhang, 2017, *Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ -Ti-Al₂O₃ suspension with ozone*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 202, pp. 118–126.

[12] Tạp chí Khoa học và Công nghệ, số 16 tháng 12/2013.

[13] Vũ Thị Bích Ngọc, 2016, *Xử lý màu nước thải dệt nhuộm thực tế bằng phương pháp oxy hóa nâng cao*.

[14] P. Roche, M. Prados. 2012, *Removal Of Pesticides By Use Of Ozone Or Hydrogen Peroxide/Ozone*.

[15] Ebru Cokay Catalkaya, Fikret Kargi, 2009, *Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment*.

[16] Churchley, J.H., 1994, *Removal of dye waste colour from sewage effluent: The use of a full-scale ozone plant* Water, Science Technology, 30, pp 275-284.

[17] Strickland, A.F., Perkins, W.S., 1995, *Decolouration of continuous dyeing wastewater by ozonation*. Textile Chemist Colorist, 27(5), pp 11-16.

[18] Koyuncu, I., Afsar, H., 1996. *Decomposition of dyes in the textile wastewaters with ozone*. Journal of Environmental Science and Health, A 31(5), pp 1035-1041.

[19] Tzitzzi, M., Vayenas, D.V., Lyberatos, G., 1994. *Pretreatment of textile industry wastewater with ozone*. Water Science Technology, 29(9), pp 151-160.

[20] Glaze, William; Kang, Joon-Wun; Chapin, Douglas H., 1987, *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. Ozone: Science & Engineering, 9 (4), pp 335-352.

[21] Gottschalk C, Libra JA, Saupe A., 2009, *Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications*, John Wiley & Sons.

[22] L. Bijan, M. Mohsen, 2005, *Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds*, Water Research, Vol. 39 (16), pp 3763–3772.

[23] Kasprzyk-Hordern B., Ziółek M., Nawrocki J., 2003, *Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment*. Applied Catalysis B, 46, 639-669.

[24] Moussavi G, Mahmoudi M., 2009, *Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals*. Chemical Engineering Journal, 152, pp 1-7.

[25] Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R., 2010, *The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater*. Applied Catalysis B: Environmental, 97, pp 160-167.

[26] Tabatabael SM, Mehrizad A, Gharbani P., 2012, *Nano-catalytic ozonation of 4-nitrochlorobenzene in aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 9 (4), pp 1968-1975.

[27] X. Fan, J. Restivo, J.J. Orfao, M.F.R. Pereira, A.A. Lapkin, 2014, *The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine*, Chemical Engineering Journal, 241 (2014), pp. 66-76.

[28] H. Zhu, W. Ma, H. Han, Y. Han, W., 2017, *Catalytic ozonation of quinoline using Nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater*, Chemical Engineering Journal, 327, pp. 91-99.

[29] F. Zhang, K. Wu, H. Zhou, Y. Hu, H. Wu, C., 2018, *Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the*

treatment of coking wastewater, Journal of Environmental Management, 224, pp 376-386.

[30] Tuan T Nguyen, Giang H Le, Chi H Le, Manh B Nguyen, Trang T T Quan, Trang T T Pham and Tuan Anh Vu, 2018, *Atomic implantation synthesis of Fe-Cu/SBA-15 nanocomposite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of DDT*, Mater. Res. Express 5, 115005.

[31] Y. Zhang, R.G. Mancke, M. Sabelfeld, S.-U. Geißen, 2014, *Adsorption of trichlorophenol on zeolite and adsorbent regeneration with ozone*, J. Hazard. Mater. 271, 178–184.

[32] Văn Hữu Tập, 2015, *Nghiên cứu xử lý nước rỉ rác bãi chôn lấp bằng phương pháp ozon hóa*.

[33] Lê Hoàng Việt, Nguyễn Lam Sơn, Huỳnh Lương Kiều Loan và Nguyễn Võ Châu Ngân, 2019, *Nghiên cứu xử lý nước thải y tế bằng phản ứng Fenton/Ozone kết hợp lọc sinh học hiếu khí*.

[34] P. Roche & M. Prados, 2012, *Removal Of Pesticides By Use Of Ozone Or Hydrogen Peroxide/Ozone*.

[35] Ebru Cokay Catalkaya & Fikret Kargi, 2009. *Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment*

[36] Yung-Chien Hsu , Yi-Fu Chen & Jyh-Herng Chen, 2007, *Peroxone Process for RO-16 and RB-19 Dye Solutions Treatment*.

[38] CHIANG-HAI KUO, 1999, *Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Ozone and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solutions*.

[39] Bavo De Witte, Jo Dewulf *, Kristof Demeestere, Herman Van Langenhove, 2008, *Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water*.

[40] Pablo Gago-Ferrero, 2012, *Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products*.

[41] Feng Xiong & Nigel J.D. Graham, 2015, *Rate Constants for Herbicide Degradation by Ozone*.

[42] Nguyễn Như Sang, Huỳnh Ngọc Loan, Lê Dung, 2012, *So sánh hiệu quả xử lý độ màu và chất hữu cơ trong nước thải sản xuất cà phê bột hòa tan sử dụng quá trình O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2*

[43] Frangos, Shi Yuan, B. Bakheet, Yujue Wang, 2015, *A novel electro-peroxone technology for water-related contaminants abatement*.

[44] Ozge Dinc, 2017, *The Application of an Electro-Peroxone Process in Water and Wastewater Treatment*.

[45] CJ van der Walt, 1996, *Guidelines for the use of peroxone and other oxidants for the treatment of eutrophic and coloured waters in South Africa*.

PHỤ LỤC

Một số hình ảnh trong quá trình tiến hành thí nghiệm



Hệ thống máy tạo khí Ozone



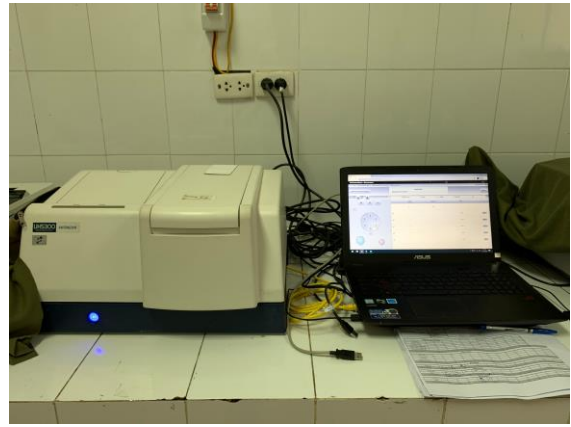
Máy khuấy từ và bình thủy tinh 1L



Van điều áp và tốc độ dòng khí Oxy



Mẫu phân tích COD



Hệ thống máy đo quang UH5300



Thuốc trừ sâu Fasfix 150SL



Hóa chất chuẩn Glufosinate-ammonium