

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

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

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Hồng Ngọc

**NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH OXY HÓA TIÊN TIẾN SỬ DỤNG
VẬT LIỆU XÚC TÁC NANO ĐỂ XỬ LÝ CHẤT MÀU
AXIT ORANGE II**

**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



Nguyễn Hồng Ngọc

**NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH OXY HÓA TIÊN TIẾN SỬ DỤNG
VẬT LIỆU XÚC TÁC NANO ĐỂ XỬ LÝ CHẤT MÀU
AXIT ORANGE II**

**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: TS. Phan Ngọc Hồng

Hà Nội - 2021

Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi và không trùng lặp với bất kỳ công trình khoa học nào khác. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực và chưa sử dụng để bảo vệ một học vị nào, chưa được công bố trong bất kỳ một công trình nghiên cứu nào. Nếu không đúng như đã nêu trên, tôi xin chịu hoàn toàn trách nhiệm về đề tài của mình.

Hà Nội, tháng năm 2021

Học viên

Nguyễn Hồng Ngọc

Lời cảm ơn

Trong quá trình thực hiện luận văn ngoài nỗ lực của bản thân, tôi đã nhận được nhiều sự giúp đỡ, chỉ bảo nhiệt tình, chu đáo từ phía các tập thể, cá nhân.

Lời đầu tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và tri ân sâu sắc đối với TS. Đặng Thị Thơm và TS. Phan Ngọc Hồng đã tạo điều kiện tốt nhất cho tôi để có cơ hội được tiếp cận với nghiên cứu khoa học và nhiệt tình định hướng cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, đặc biệt là các thầy cô giáo trực tiếp giảng dạy, 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 xin chân thành cảm ơn Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia, Trung tâm Phát triển công nghệ cao với sự ủng hộ tài chính từ các Đề tài mã số ĐLTE 00.07/19-20, 105.99-2018.18 và HTD.CS.02/20 cho những nghiên cứu trong luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn các anh chị 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 năm 2021

Học viên

Nguyễn Hồng Ngọc

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
1. Đặt vấn đề.....	1
2. Mục tiêu nghiên cứu.....	2
3. Đối tượng nghiên cứu	3
4. Phạm vi nghiên cứu.....	3
5. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của đề tài	3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	4
1.1. CHẤT MÀU, TÌNH HÌNH Ô NHIỄM CHẤT MÀU VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT MÀU ĐẾN MÔI TRƯỜNG, SỨC KHỎE.....	4
1.1.1. Chất màu: Đặc điểm và phân loại	4
1.1.2. Tình hình ô nhiễm nước thải chứa chất màu.....	4
1.1.3. Ảnh hưởng của chất màu đến môi trường và sức khỏe	6
1.1.4. Các công nghệ xử lý chất màu	7
1.2. CÁC QUÁ TRÌNH ÔXY HÓA TIÊN TIẾN TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI	10
1.2.1. Khái niệm và phân loại các quá trình ôxy hóa tiên tiến.....	10
1.2.2. Quá trình ôxy hóa tiên tiến trong xử lý nước thải: Tiếp cận và triển vọng phát triển.....	14
1.3. CÔNG NGHỆ XÚC TÁC NANO TRONG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI.....	20
1.3.1. Công nghệ nano - Fenton trong xử lý nước thải	20
1.3.2. Công nghệ nano - Catazone trong xử lý nước thải	23
CHƯƠNG 2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .	26
2.1. NGUYÊN VẬT LIỆU	26
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	28

2.2.1. Phương pháp thực nghiệm	28
2.2.2. Phương pháp phân tích mẫu.....	30
2.2.3. Phương pháp phân tích, xử lý số liệu.....	31
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	32
3.1. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH FENTON SỬ DỤNG XÚC TÁC NANO Fe ⁰ TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU AXIT ORANGE II.....	32
3.1.1. Ảnh hưởng của pH.....	32
3.1.2. Ảnh hưởng nồng độ Fe ⁰ và H ₂ O ₂	35
3.1.3. Ảnh hưởng nồng độ chất màu ban đầu	41
3.2. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CATAZONE SỬ DỤNG XÚC TÁC NANO ZnO TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU AXIT ORANGE II.....	43
3.2.1. Ảnh hưởng của pH.....	43
3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác nano ZnO.....	46
3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu.....	48
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	51
Kết luận	51
Kiến nghị.....	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	52
PHỤ LỤC.....	66

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Các con đường phân hủy chất hữu cơ của Ozon.....	23
Hình 2.1. Công thức cấu tạo của Axit Orange II	26
Hình 2.2. Ảnh SEM vật liệu nano Fe ^o	27
Hình 2.3. Ảnh SEM vật liệu nano ZnO.....	27
Hình 2.4. Sơ đồ hệ thí nghiệm Fenton	28
Hình 2.5. Sơ đồ hệ thí nghiệm Ozon.....	29
Hình 2.6. Đồ thị phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Axit Orange II	31
Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến sự thay đổi nồng độ AOII theo thời gian trong điều kiện AOII 100 ppm, Fe ^o 100 ppm, H ₂ O ₂ 166,5 ppm.....	32
Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH đến sự thay đổi nồng độ AOII theo thời gian trong điều kiện AOII 100 ppm, Fe ^o 100 ppm, H ₂ O ₂ 500 ppm.....	33
Hình 3.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD trong điều kiện AOII 100 ppm, Fe ^o 100 ppm	35
Hình 3.4. Ảnh hưởng của H ₂ O ₂ đến sự thay đổi nồng độ AOII và hiệu suất xử lý theo thời gian trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm, [Fe ^o] = 50 ppm....	36
Hình 3.5. Ảnh hưởng của H ₂ O ₂ đến sự thay đổi nồng độ AOII hiệu suất xử lý theo thời gian trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm, [Fe ^o] = 100 ppm.....	37
Hình 3.6. Ảnh hưởng của H ₂ O ₂ đến sự thay đổi nồng độ AOII hiệu suất xử lý theo thời gian trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm, [Fe ^o] = 200 ppm.....	37
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ Fe ^o và H ₂ O ₂ đến hiệu suất xử lý COD trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm	40
Hình 3.8. Sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian và hiệu suất xử lý tại các giá trị nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện pH 3, [Fe ^o]=200 ppm, [H ₂ O ₂]=500 ppm	41

- Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu đến hiệu suất xử lý COD trong điều kiện pH 3, $[Fe^{\circ}]=200$ ppm, $[H_2O_2]=500$ ppm..... 42
- Hình 3.10. Sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian và hiệu suất xử lý tại các giá trị pH khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, $[ZnO]=100$ ppm 44
- Hình 3.11. Hiệu suất xử lý COD theo thời gian tại các giá trị pH khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, $[ZnO]=100$ ppm 45
- Hình 3.12. Sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian và hiệu suất xử lý tại các nồng độ nano ZnO khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, pH 10,71 46
- Hình 3.13. Hiệu suất xử lý COD theo thời gian tại các tại các nồng độ nano ZnO khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, pH 10,71 47
- Hình 3.14. Hiệu suất xử lý AOII tại các giá trị nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện $[ZnO]=100$ ppm, pH 10,71 48
- Hình 3.15. Hiệu suất xử lý COD theo thời gian tại các giá trị nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện $[ZnO]=100$ ppm, pH 10,71..... 49

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Bảng tổng hợp hiệu quả xử lý nước thải công nghiệp bằng AOPs và AOPs kết hợp sinh học	15
Bảng 1.2. Bảng tổng hợp hiệu quả xử lý nước rỉ rác bằng AOPs	17

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Nghĩa tiếng Việt
AO II	Axit Orange II
COD	Chemical Oxygen Demand - Nhu cầu oxy hóa học
BOD	Biological Oxygen Demand - Nhu cầu oxy sinh học
EDC	Endocrine Disrupting Chemicals - Chất gây rối loạn nội tiết
PhAC	Pharmaceutical Active Compound - Hợp chất dược dụng
PCP	Personal Care Products - Sản phẩm chăm sóc cá nhân
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Hydrocacbon thơm đa vòng
AOPs	Advanced Oxidation processes - Các quá trình oxy hóa tiên tiến
CEC	Contaminants of Emerging Concern - Chất gây ô nhiễm đáng lo ngại
ARB	Antibiotic Resistant Bacteria - Vi khuẩn kháng thuốc kháng sinh
ARG	Antibiotic Resistant Gene - Gen kháng kháng sinh
CNTs	Carbon Nanotubes - Ống nano cacbon
AC	Activated Carbon - Các bon hoạt tính
RhB	Rhodamine B
PEC	Photo Electro Chemical - Quang điện hóa
EF	Electro Fenton - Fenton điện hóa
4NCB	4-Nitrochlorobenzene
MWCNTs	Multiwalled Carbon Nanotubes - Ống nano cacbon đa vách

MỞ ĐẦU

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển kinh tế, nhu cầu về thuốc nhuộm và chất màu hữu cơ (chất màu) đang ngày càng tăng. Theo nghiên cứu của Công ty phân tích thị trường Freedonia của Mỹ, nhu cầu về chất màu trên toàn thế giới đang tăng với tốc độ 6%/năm và đạt 19,5 tỷ USD vào năm 2019. Nguyên nhân là do sự tăng trưởng mức độ chi tiêu hàng ngày dẫn đến sự phát triển của thị trường vải sợi và chất dẻo vốn là những thị trường tiêu thụ chất màu chính.

Cũng theo nghiên cứu này, lượng tiêu thụ chất màu tập trung chủ yếu ở khu vực châu Á - Thái Bình Dương, nơi tập trung đa số các nhà máy sản xuất vải sợi và chất dẻo hàng hóa. Trong khi Trung Quốc sẽ duy trì vị thế của nước tiêu thụ thuốc nhuộm và bột màu hữu cơ hàng đầu trên thế giới, các thị trường châu Á nhỏ hơn như Bangladesh, Ấn Độ và Việt Nam cũng sẽ tăng trưởng nhanh chóng khi các nhà sản xuất vải sợi và chất dẻo tiếp tục dịch chuyển sản xuất sang các nước có chi phí nhân công thấp.

Trên thực tế, ở nước ta, hàng năm lượng tiêu thụ chất màu là rất lớn và đang ngày càng ra tăng. Nếu trước kia, các chất này được dùng chủ yếu cho ngành công nghiệp dệt nhuộm thì nay đã được sử dụng nhiều trong các ngành mà trước đây chưa có nhu cầu cao như: pha chế sơn, màu, nhuộm, nhựa hóa học, cao su, nhuộm giấy, in văn hóa phẩm và bao bì, nhuộm thuộc da, chiếu cói, mây tre, nhuộm thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm...[1].

Tuy nhiên, trong quá trình sử dụng, một lượng lớn chất màu đã bị thất thoát theo nước thải. Một số nghiên cứu cho thấy, trong ngành dệt nhuộm, ngành công nghiệp tiêu chất màu lớn nhất hiện nay, khối lượng thuốc nhuộm và chất màu hữu cơ thất thoát trong quá trình sản xuất có thể lên tới 50% tổng lượng sử dụng ban đầu [2, 3]. Trong khi đó việc xử lý triệt để các chất này là rất khó khăn, vì chúng thường bền trong khoảng pH rộng, bền với nhiệt độ khi phơi dưới ánh sáng và ôxy, rất khó phân hủy bởi các vi sinh vật do vậy khó xử lý loại bỏ một cách triệt để bằng các phương pháp sinh học hoặc các phương

pháp hóa lý thông thường. Mặt khác, chi phí cho quá trình vô cơ hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ này thường rất tốn kém.

Chính vì vậy trong những năm gần đây, việc áp dụng các quá trình oxy hóa tiên tiến được xem là lựa chọn ưu tiên trong xử lý chất màu. Nguyên nhân là do các gốc tự do OH^\bullet tạo ra trong quá trình xử lý có thế oxy hóa cao, có khả năng oxy hóa từng phần các hợp chất hữu cơ khó phân hủy thành các hợp chất đơn giản là CO_2 , H_2O , hoặc thành các chất trung gian dễ phân hủy sinh học.

Bên cạnh đó, để nâng cao hiệu suất xử lý của các quá trình oxy hóa tiên tiến, các chất xúc tác thường được thêm vào để tăng cường sản xuất các gốc OH^\bullet . So với các chất xúc tác thông thường, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các chất xúc tác dựa trên vật liệu nano như các oxyt kim loại, kim loại hoặc oxyt kim loại trên chất mang có tiềm năng đặc biệt quan trọng trong việc tăng cường động học phản ứng cho các quá trình oxy hóa tiên tiến [4, 5]. Do vậy, việc kết hợp giữa công nghệ oxy hóa tiên tiến và vật liệu xúc tác nano hứa hẹn đem lại hiệu quả xử lý cao hơn trong xử lý các thuốc nhuộm và các chất màu hữu cơ.

Là một chất màu hữu cơ tổng hợp thuộc nhóm chất màu trực tiếp azo, Axit Orange II được sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp như dệt nhuộm, da, giấy và nilon,... Cùng với đó, Axit Orange II cũng mang đầy đủ các tính chất của một chất màu azo đó là độ bền màu cao, khó bị phân hủy sinh học do vậy rất khó xử lý.

Xuất phát từ những lý do trên, tiến hành “**Nghiên cứu quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng vật liệu xúc tác nano để xử lý chất màu Axit Orange II**”.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Mục tiêu chung: Nghiên cứu đánh giá quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng vật liệu xúc tác nano để xử lý chất màu Axit Orange II.

- Mục tiêu cụ thể: Nghiên cứu, đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý một số quá trình oxy hóa tiên tiến (quá trình fenton, quá trình ozon hóa) sử dụng vật liệu nano thúc đẩy hiệu quả xử lý chất màu Axit Orange II.

3. Đối tượng nghiên cứu

Chất màu Axit Orange II.

Vật liệu nano: Nano Fe⁰, ZnO.

4. Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu tập trung vào hai quá trình ôxy hóa tiên tiến là quá trình Fenton và quá trình Ozon hóa sử dụng vật liệu xúc tác nano kim loại.

5. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của đề tài

Ý nghĩa khoa học: Góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho việc ứng dụng các quá trình ôxy hóa tiên tiến sử dụng vật liệu xúc tác nano trong xử lý các chất hữu cơ bền, khó phân hủy sinh học.

Ý nghĩa thực tiễn: Kết quả của đề tài có thể được sử dụng làm cơ sở để tính toán, thiết kế các hệ xử lý nước thải có chứa chất màu như nước thải của các doanh nghiệp, làng nghề hoạt động trong lĩnh vực dệt nhuộm, da, nhựa,...

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. CHẤT MÀU, TÌNH HÌNH Ô NHIỄM CHẤT MÀU VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT MÀU ĐẾN MÔI TRƯỜNG, SỨC KHỎE

1.1.1. Chất màu: Đặc điểm và phân loại

Chất màu hay chất nhuộm, thuốc nhuộm là những chất hữu cơ phức hợp được thêm vào hoặc được sử dụng để làm thay đổi màu sắc của vật liệu hoặc bề mặt [6]. Chúng có khả năng hòa tan cao trong nước nên rất khó loại bỏ bằng các phương pháp thông thường [7]. Một trong những đặc tính của thuốc nhuộm là khả năng truyền màu cho một chất nền nhất định [8] vì sự hiện diện của các nhóm chromophoric trong cấu trúc phân tử của nó. Tuy nhiên, khả năng cố định màu trên vật liệu lại phụ thuộc vào bản chất của thuốc nhuộm và các chất phụ gia thêm vào.

Tùy theo cấu tạo, tính chất và phạm vi sử dụng, chất màu được chia thành nhiều nhóm khác nhau.

Có hai cách phân loại chính:

- Phân loại theo cấu trúc hóa học: Nhóm azo, nhóm anthraquinone, nhóm lưu huỳnh, nhóm triphenylmethane, nhóm indigod, nhóm phthalocyanine,....

- Phân loại theo kỹ thuật hay phạm vi sử dụng: Thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm axit/bazo, thuốc nhuộm trực tiếp,... [6].

1.1.2. Tình hình ô nhiễm nước thải chứa chất màu

Hiện nay, chất màu, đặc biệt là chất màu tổng hợp đang được xem là nguồn nguyên liệu thiết yếu trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau như da, giấy, dệt may. Ước tính mỗi năm có đến 700.000 tấn chất màu thuộc 100.000 loại thuốc nhuộm thương mại được sản xuất và sử dụng [9-13]. Tuy nhiên, theo tính toán, chỉ có tối đa 80% chất màu được hấp thụ trong quá trình nhuộm [14], cá biệt, trong một số trường hợp chỉ có 25% chất màu được sử dụng một cách hữu ích [15]. Điều đó có nghĩa là có đến 20-75% lượng chất màu bị thất thoát

trong quá trình sử dụng và theo nước thải thải ra môi trường. Người ta ước tính con số này có thể lên đến 280.000 tấn mỗi năm [16].

Mặt khác, tùy theo từng ngành công nghiệp, nhiều loại hóa chất phụ trợ độc hại như xút ăn da, chất phân tán, HCl, H₂SO₄, nhựa hữu cơ, dung môi hữu cơ, nhũ tương polyethylen, xà phòng,... thường được thêm vào trong quá trình sử dụng chất màu để làm tăng khả năng hòa tan, bám dính,... làm cho nước thải đầu ra có độc tính cao [17-19].

Trong đó, ngành công nghiệp dệt may được xem là ngành sử dụng nhiều chất màu nhất, tạo ra lượng nước thải chứa chất màu lớn nhất (khoảng 54% tổng lượng nước thải chứa chất màu), thải ra môi trường khoảng 100 tấn chất màu mỗi năm. Tiếp đó là ngành công nghiệp nhuộm 21%, công nghiệp giấy 10%, công nghiệp thuộc da và sơn 8% [20, 21].

Theo thống kê, Trung Quốc và Nam Á là nơi tập trung đa số các nhà máy vải sợi và chất dẻo hàng hóa và cũng là nơi có tình trạng ô nhiễm do nước thải chứa chất màu nặng nề nhất trên thế giới.

Ở Trung Quốc, mỗi năm có khoảng 1,6 tỷ tấn nước thải chứa chất màu được tạo ra và con số này có xu hướng tăng lên qua các năm, gây ra tình trạng ô nhiễm tại nhiều địa phương.

Ở Bangladesh, ước tính mỗi ngày có khoảng 40.000 m³ nước thải chứa chất màu từ ngành công nghiệp dệt may được đổ trực tiếp vào môi trường mà không qua bất kỳ công nghệ xử lý nào. Gây ra tình trạng ô nhiễm tại nhiều đoạn trên sông Turag, sông Bangsai và khu vực Bắc Trung Bộ [22]. Không những vậy, nước thải từ các nhà máy dệt may còn gây ra tình trạng ô nhiễm đất, kết quả nghiên cứu tại Narshindi và Gazipur cho thấy có đến 40% khu vực bị ô nhiễm nặng, 35% vừa phải, 20% ít hơn ô nhiễm và chỉ 5% không ô nhiễm [23, 24].

Vùng ven biển Sri Lanka là nơi tập trung của hơn 40 nhà máy dệt may, và do vậy mỗi ngày nơi đây tiếp nhận khoảng 7.300 m³ nước thải dệt nhuộm với tải lượng BOD₅ và COD lần lượt là 4.979 kg/ngày và 11.310 kg/ngày, lớn hơn gấp nhiều lần giới hạn xả thải cho phép. Điều này đã gây ra tình trạng ô nhiễm ở cấp độ từ trung bình đến nặng ở nhiều nơi [25]. Trong đó sông Kelani

là con sông bị ô nhiễm nặng nhất. Theo số liệu thống kê của Ngân hàng thế giới, nguyên nhân gây nên tình trạng ô nhiễm môi trường nước ở Sri Lanka có đến 43,56% đến từ nước thải ngành dệt may.

Ở Việt Nam, cùng với sự phát triển của ngành Dệt may, tình trạng ô nhiễm môi trường do nước thải dệt nhuộm cũng đang là vấn đề cần được quan tâm. Theo kết quả khảo sát tại một số đơn vị được trình bày trong Báo cáo sản xuất sạch hơn ngành Dệt may, lượng chất màu thất thoát trong quá trình dệt nhuộm khoảng 25,4 kg/1 tấn sản phẩm. Điều này đã làm cho chỉ tiêu độ màu trong nước thải dệt nhuộm luôn ở mức cao, từ 800 đến 1.600 Pt-Co [26]. Theo khảo sát của Nguyễn Thị Phương Loan tại 25 nhà máy dệt may ở các quy mô nhỏ, vừa đến quy mô lớn thì nồng độ COD trong nước thải dao động trong khoảng 245-11.150 mg O₂/l, tỷ lệ BOD₅/COD thấp, khoảng 0,2-0,5 và đặc biệt là có độ màu cao. Trong đó, nước thải tại các doanh nghiệp vừa và nhỏ thường có cường độ màu cao hơn (495-3.680 Pt-Co) so với các doanh nghiệp quy mô lớn (245-1.800 Pt-Co) [27].

1.1.3. Ảnh hưởng của chất màu đến môi trường và sức khỏe

1.1.3.1. Ảnh hưởng của chất màu đến môi trường

Chất màu cùng với một số lượng lớn các chất ô nhiễm công nghiệp đã và đang là nguyên nhân chính gây ra các tác động tiêu cực đến môi trường và con người [28]. Nếu không được xử lý hoặc xử lý không triệt để, các chất màu không chỉ gây ảnh hưởng về mặt thẩm mỹ cho các thủy vực tiếp nhận [29] mà còn ngăn cản sự xuyên sâu của ánh sáng trong nước, dẫn đến giảm tỷ lệ quang hợp, ảnh hưởng đến nồng độ ôxy hòa tan trong nước và do đó gây ảnh hưởng đến toàn bộ hệ sinh vật thủy sinh [7].

Bên cạnh đó, do mục đích sử dụng nên các chất màu thường khá bền, rất khó phân hủy bởi các vi sinh vật do vậy khó xử lý loại bỏ một cách triệt để bằng các phương pháp sinh học hoặc các phương pháp hóa lý thông thường. Thay vào đó, chúng lại dễ dàng tích tụ trong lớp bùn thải của các hệ xử lý hiếu khí [30], trầm tích đáy các thủy vực tiếp nhận và tồn tại như một chất gây ô nhiễm môi trường sau đó đi vào cơ thể sinh vật trong quá trình tích lũy sinh học

[31, 32]. Trong điều kiện yếm khí tại các trầm tích đáy, một số loại chất màu có thể bị phân hủy hoặc biến đổi tạo thành các chất nguy hiểm hơn đối với môi trường và con người. Điều này được nhận thấy khi nghiên cứu qua trình khử các chất màu nhóm azo, sản phẩm của quá trình này là các amin thơm nguy hiểm [33]. Một khả năng khác liên quan đến việc kết hợp giữa chất màu với các hợp chất tổng hợp trung gian hoặc các sản phẩm phân hủy của chúng tạo ra các chất gây đột biến và gây ung thư khác [30]. Các chất này có thể tác động đến cấu trúc và hoạt động của hệ sinh thái, đặc biệt là khi phơi nhiễm trong thời gian dài [34].

1.1.3.2. Ảnh hưởng của chất màu đến sức khỏe

Ảnh hưởng của chất màu đến sức khỏe con người là khá đa dạng, có thể là độc cấp tính, cũng có thể là độc mãn tính thông qua phơi nhiễm trong một thời gian dài với các chất màu hoặc sản phẩm trung gian trong quá trình phân hủy chúng. Nói chung, các bệnh do chất màu gây ra bao gồm từ viêm da, đến rối loạn hệ thần kinh trung ương [28], ảnh hưởng đến hoạt động của các hệ enzym trong cơ thể [35], thậm chí là gây đột biến, ung thư [36, 37].

Độc tính cấp tính của chất màu là do uống hoặc hít phải qua đường miệng, đặc biệt là do tiếp xúc với bụi [36], gây kích ứng da và mắt [38]. Công nhân sản xuất hoặc xử lý thuốc nhuộm hoạt tính có thể bị viêm da tiếp xúc, viêm kết mạc dị ứng, viêm mũi, hen hoặc các phản ứng dị ứng khác [36].

Độc tính gen của chất màu là mối nguy hiểm tiềm ẩn lâu dài nhất đối với sức khỏe con người. Nghiên cứu của Tiwari và cộng sự trên tế bào gốc *Allium cepa* đã cho thấy có sự tác động mạnh mẽ của chất màu dẫn đến sự thay đổi cấu trúc nhiễm sắc thể của tế bào [39].

1.1.4. Các công nghệ xử lý chất màu

Trước những ảnh hưởng tiêu cực của chất màu đến môi trường và sức khỏe con người, việc xử lý chất màu đang ngày càng nhận được sự quan tâm tại nhiều quốc gia. Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý chất màu đã được nghiên cứu và đưa vào ứng dụng. Dưới đây là một vài phương pháp phổ biến.

1.1.4.1. Phương pháp lý-hóa:

Phương pháp lý-hóa thường là phương pháp đơn giản được thực hiện trên cơ chế truyền khối như: hấp phụ, keo tụ tạo bông, trao đổi ion, chiếu xạ, lọc màng, lọc nano hoặc siêu lọc và thẩm thấu ngược.

- Phương pháp hấp phụ: Đây là phương pháp thường xuyên được áp dụng để loại bỏ các chất màu. Than hoạt tính là một chất hấp phụ hiệu quả cho nhiều loại thuốc nhuộm, tuy nhiên chi phí cao và sự phức tạp khi tái sinh làm hạn chế khả năng ứng dụng của than hoạt tính trong xử lý ở quy mô công nghiệp [38]. Để giải quyết vấn đề này, một số nghiên cứu đã được thực hiện với các vật liệu hấp phụ giá rẻ như than bùn, đất sét, tro bay, hydrôxít sắt dạng hạt, zeolit, đất sét bentonit, chất thải nông nghiệp, dăm gỗ, đá bọt, silica gel, đất sét palygorskite,.. và bước đầu đã thu được một số kết quả tích cực [42-44].

- Phương pháp keo tụ - tạo bông: Đây cũng là một phương pháp được áp dụng phổ biến trong các nhà máy xử lý nước thải dệt nhuộm để làm mất màu và giảm tổng lượng chất thải rắn lơ lửng. Hạn chế của phương pháp này sử dụng một lượng lớn hóa chất và tăng lượng bùn thải từ đó làm tăng chi phí xử lý. Mặt khác, các chất màu thường không được xử lý mà được tích tụ trong lớp bùn thải và vẫn có khả năng gây tác động đến môi trường .

- Phương pháp màng lọc: Phương pháp này cho phép cô đặc và tách thuốc nhuộm ra khỏi nước thải, nhờ đó có thể tái chế thuốc nhuộm hoạt tính thủy phân [45]. Tuy nhiên, chi phí đầu tư cho màng lọc và hiện tượng bít tắc màng là những vấn đề cần chú ý khi áp dụng phương pháp này.

1.1.4.2. Phương pháp hóa học

Phương pháp hóa học là phương pháp sử dụng hóa học hoặc các lý thuyết hóa học để thực hiện loại bỏ thuốc nhuộm. Các phương pháp này gồm: Ôxy hóa, ozone hóa, điện hóa, chiếu xạ quang hóa và tia cực tím, các phương pháp ôxy hóa tiên tiến. Hầu hết các phương pháp xử lý hóa học đều tốn kém so với hai phương pháp còn lại.

- Phương pháp ôxy hóa: Phương pháp này sử dụng các chất ôxy hóa để xử lý nước thải chứa chất màu.

Ưu điểm của phương pháp này là có thể phân hủy hoàn toàn chất màu, thời gian xử lý ngắn, ứng dụng đơn giản.

Nhược điểm là tốn kém, khó kích hoạt các tác nhân ôxy hóa, phụ thuộc vào pH.

- Phương pháp ozone hóa: Phương pháp này dựa trên sự ôxy hóa trực tiếp các phân tử chất màu của phân tử O_3 .

Ưu điểm: Có thể được sử dụng ở trạng thái khí, do vậy không làm tăng nước thải và bùn, hiệu suất xử lý cao.

Nhược điểm: Thời gian bán hủy ngắn, yêu cầu áp dụng liên tục nên tốn kém. Không ổn định, có khả năng tạo ra sản phẩm phụ độc hại.

- Phương pháp điện hóa: Sử dụng các điện cực kim loại (nhôm, sắt) nhúng trực tiếp vào trong nước thải và cho dòng điện một chiều đi qua nhằm hòa tan các kim loại này vào nước thải [46]. Hydrôxyt kim loại tạo ra có thể loại bỏ các chất màu hòa tan bằng cách kết tủa kết hợp với tuyển nổi [47, 48].

Ưu điểm: Hiệu quả xử lý màu và các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học cao.

Nhược điểm: Cần kết hợp với các biện pháp khác như tạo bông và lọc, lượng bùn thải tạo ra cao [49].

- Chiếu xạ quang hóa: Phương pháp này thường được kết hợp với các phương pháp khác để loại bỏ các phân tử chất màu.

Ưu điểm: Hiệu suất xử lý cao, không tạo ra mùi hôi, không tạo ra bùn.

Nhược điểm: Khó mở rộng, có khả năng tạo thành các sản phẩm phụ nguy hiểm.

- Chiếu xạ cực tím: Đây là phương pháp sử dụng tia UV để phân hủy các phân tử chất màu.

Ưu điểm: Không tạo ra bùn, làm giảm mùi hôi.

Nhược điểm: Chi phí cao, thời gian xử lý lâu.

- Các quá trình ôxy hóa tiên tiến: Dựa trên cơ sở sự hình thành gốc OH• để xử lý chất màu.

Ưu điểm: Hiệu quả cao, có khả năng loại bỏ chất màu trong các điều kiện bất thường.

Nhược điểm: Không linh hoạt, phụ thuộc vào pH.

1.1.4.3. Phương pháp sinh học

Đây là phương pháp kinh tế nhất được đề xuất để xử lý nước thải dệt nhuộm [50]. Tuy nhiên, hầu hết các chất màu đều thuộc nhóm khó phân hủy sinh học hiếu khí nhưng có thể khử màu một phần trong điều kiện kỵ khí. Do vậy phương pháp này thường được áp dụng dưới dạng kết hợp: trước tiên hành khử màu kỵ khí sau đó áp dụng xử lý hiếu khí.

Bên cạnh đó, hiện nay các phương pháp xử lý sinh học còn có thể thực hiện bằng cách sử dụng loại vi khuẩn, nấm men, các enzym ngoại bào do vi sinh vật tiết ra như azoreductases, perôxydases để hấp thụ sinh học, biến đổi thậm chí là khoáng hóa chất màu [51, 52]. Tuy nhiên, khả năng áp dụng của các phương pháp này ở quy mô công nghiệp còn hạn chế do thời gian xử lý lâu [53].

Trong xử lý chất màu, phương pháp lý tưởng nhất là phương pháp có hiệu suất xử lý cao trong một khoảng thời gian ngắn mà không tạo ra các sản phẩm phụ nguy hại, tức là không dẫn đến tình trạng ô nhiễm thứ cấp [54]. Tuy nhiên, các phương pháp nêu trên đều có những hạn chế nhất định, do vậy cần được nghiên cứu hoàn thiện làm cơ sở cho việc lựa chọn công nghệ xử lý phù hợp.

1.2. CÁC QUÁ TRÌNH ÔXY HÓA TIÊN TIẾN TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

1.2.1. Khái niệm và phân loại các quá trình ôxy hóa tiên tiến

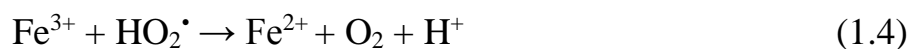
Quá trình ôxy hóa tiên tiến (AOPs) là một tập hợp các quy trình xử lý hóa học nhằm loại bỏ các hợp chất hữu cơ (đôi khi là vô cơ) trong nước và nước thải bằng các ôxy hóa thông qua phản ứng với các gốc hydroxyl (OH•) [55].

Khác với các quá trình ôxy hóa thông thường khác, gốc $\text{OH}\cdot$ có khả năng ôxy hóa hoàn toàn (khoáng hóa) các hợp chất hữu cơ, kể cả các hợp chất bền tạo ra các hợp chất vô cơ không độc hại như CO_2 , H_2O , axit vô cơ hoặc thành những hợp chất dễ phân hủy hơn.

Có nhiều cách phân loại các quá trình AOPs, dựa theo đặc tính của quá trình có hay không sử dụng nguồn năng lượng bức xạ UV có thể phân loại các quá trình AOPs thành hai nhóm: Các quá trình ôxy hóa nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng (UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , quang Fenton, quang xúc tác) và các quá trình ôxy hóa nâng cao không sử dụng tác nhân ánh sáng (Fenton, Feroxone, Catazone, ôxy hóa điện hóa, siêu âm, bức xạ năng lượng cao).

1.2.1.1. Quá trình Fenton

Phản ứng Fenton được mô tả lần đầu tiên bởi H. J. Fenton (1894), người đã quan sát quá trình ôxy hóa của axit tartaric bởi hydrogen peroxide (H_2O_2). Theo ông khả năng ôxy hóa của H_2O_2 đã được tăng cường khi sắt (Fe) được bổ sung vào như là một chất xúc tác trong môi trường axit. Các phản ứng liên quan đến quá trình Fenton như sau (Phương trình 1.1 - 1.6):



Trong đó phản ứng (1.1) được gọi là phản ứng Fenton cổ điển, là bước khởi đầu tạo ra gốc ôxy hóa mạnh $\text{OH}\cdot$.

Ngoài Fe (II), các ion kim loại chuyển tiếp khác như Fe (III), Cu (II), hay Mn (II) cũng có thể sử dụng trong các hệ phản ứng tạo gốc $\text{OH}\cdot$, do đó được gọi là phản ứng kiểu Fenton hay tương tự Fenton.

Quá trình Fenton thường được sử dụng để xử lý nước thải ngành công nghiệp giấy và bột giấy, thuốc nhuộm, nước thải công nghiệp chế biến hóa chất [56].

1.2.1.2. Quá trình AOPs dựa trên Ozone

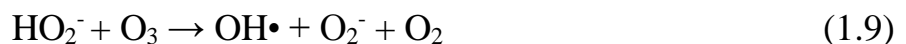
Ozone là một chất oxy hóa mạnh với thế oxy hóa là 2,07 V. Tuy nhiên, quá trình oxy hóa trực tiếp là một phản ứng chọn lọc với hằng số tốc độ phản ứng điển hình là $1,0 \times 10^0 - 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Trong đó, O_3 ưu tiên phản ứng với dạng ion hóa và phân ly của các hợp chất hữu cơ hơn là dạng trung tính. Ở những điều kiện nhất định, $\text{OH}\cdot$ được tạo ra từ O_3 để bắt đầu quá trình oxy hóa gián tiếp. Có nhiều cơ chế đã được đưa ra để giải thích sự hình thành gốc $\text{OH}\cdot$, cụ thể như sau [57]:

- Sự phân hủy O_3 trong nước (Phương trình 1.7):

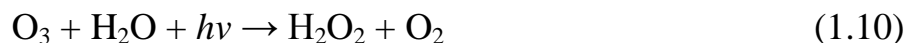


- Khi có mặt các chất oxy hóa khác hoặc chiếu xạ, hiệu suất tạo thành $\text{OH}\cdot$ được nâng cao đáng kể:

+ Trong hệ peroxone ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), sự phân hủy O_3 và tạo thành $\text{OH}\cdot$ được tăng cường bởi hydroperoxyde (HO_2^-) được tạo ra từ quá trình phân hủy H_2O_2 (Phương trình 1.8 - 1.9).



+ Trong hệ quang ozone (O_3/UV), H_2O_2 được tạo ra như một chất oxy hóa bổ sung chủ yếu thông qua quá trình quang phân O_3 (Phương trình 1.10). Tiếp đó, H_2O_2 quang phân tạo ra gốc $\text{OH}\cdot$ (Phương trình 1.11).



Ngày nay, các quá trình xử lý dựa trên Ozone ngày càng được ứng dụng rộng rãi do hai yếu tố (i) chi phí cho sản xuất Ozone giảm đáng kể trong thập kỷ qua và (ii) Ozone có lợi thế về môi trường hơn so với clo [57].

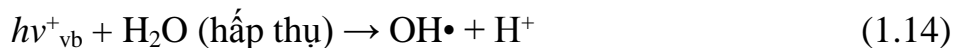
1.2.1.3. Quá trình AOPs dựa trên tia UV

Các gốc OH• có thể được bắt đầu bởi các photon khi có mặt chất xúc tác hoặc chất ôxy hóa.

Chất xúc tác được dùng phổ biến nhất là Titanium diôxyde (TiO₂) - một chất bán dẫn. Các hạt TiO₂ được kích thích tạo ra các lỗ trống dương ở vùng hóa trị ($h\nu^{+}_{vb}$) có khả năng ôxy hóa và các điện tử âm ở vùng dẫn (e^{-}_{cb}) có khả năng khử như sau (Phản ứng 1.12):



Với các phản ứng của OH⁻, H₂O, và O₂ trên bề mặt TiO₂, các lỗ trống và điện tử này có thể hình thành các gốc OH• [58] (Phản ứng 2.13 - 2.15):



Khi có mặt các chất ôxy hóa như H₂O₂, O₃, OH• có thể được tạo ra dưới sự chiếu xạ của tia cực tím (Phương trình 1.10, 1.11).

Ngoài ra, ở bước sóng nhỏ hơn 242 nm, OH• cũng có thể được tạo ra thông qua quá trình quang phân của H₂O (Phương trình 1.16).



1.2.1.4. Quá trình AOPs khác

Bên cạnh các quá trình AOPs kể trên, một số quá trình AOPs khác cũng đã được nghiên cứu như chiếu xạ siêu âm (US - Ultrasound irradiation) và chiếu xạ chùm tia điện tử.

Dưới sự chiếu xạ siêu âm (16kHz-100MHz), sóng siêu âm có thể dẫn đến sự hình thành, phát triển và vỡ của các hạt nhỏ chứa đầy hơi và khí. Tại thời điểm các hạt này vỡ, sẽ dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ và áp suất một cách đột ngột (4200 - 5000 K và 200 - 500 atm). Trong điều kiện khắc nghiệt này, các phân tử nước ở dạng khí bên trong các hạt nhỏ bị phân mảnh, tạo ra gốc OH• (Phương trình 1.17).



Bức xạ chùm tia điện tử tạo ra các gốc tự do khác nhau trong nước thông qua quá trình tách nước.

1.2.2. Quá trình ôxy hóa tiên tiến trong xử lý nước thải: Tiếp cận và triển vọng phát triển

Trong những năm gần đây, một số nghiên cứu đã nhắc đến sự tồn tại của các chất hóa học mới được coi là “những chất ô nhiễm mới nổi” trong hệ thống nước và nước thải. Các chất ô nhiễm mới nổi có thể xâm nhập vào các thủy vực nước mặt và nước ngầm thông qua nguồn xả nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp, nước thải từ hoạt động sản xuất nông nghiệp, nước rỉ rác và nước mưa chảy tràn. Chúng bao gồm các chất gây rối loạn nội tiết (EDC), hợp chất dược dụng (PhAC), sản phẩm chăm sóc cá nhân (PCP), thuốc trừ sâu, chất tạo màu, chất hoạt động bề mặt, phthalate, hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs),... Sự hiện diện của các chất hữu cơ mới nổi này có khả năng gây ra mối đe dọa nghiêm trọng đối với con người và hệ sinh thái [59, 60].

Trước tình hình đó, các quá trình ôxy hóa tiên tiến (AOPs) được coi là một công nghệ có tính cạnh tranh cao, có khả năng xử lý tốt các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy sinh học và khử hoạt tính của các vi sinh vật gây bệnh không thể xử lý bằng các phương pháp truyền thống [61].

1.2.2.1. AOPs trong xử lý nước thải công nghiệp

Do đặc điểm thành phần nước thải công nghiệp thường chứa nhiều chất ô nhiễm với nồng độ cao, nên việc xử lý nước thải công nghiệp gặp nhiều khó khăn. Hiện nay biện pháp xử lý nước thải công nghiệp thường thấy nhất là kết

hợp các phương pháp vật lý, lý-hóa, hóa học và sinh học. Trong đó phương pháp xử lý sinh học bằng bùn hoạt tính là phương pháp hiệu quả nhất về mặt kinh tế trong xử lý các chất hữu cơ. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, AOPs có thể mang lại một số lợi thế như loại bỏ các chất không phân hủy được còn tồn tại sau quá trình xử lý sinh học hoặc sử dụng để phân hủy một phần các hợp chất độc hại, khó phân hủy thành các hợp chất dễ phân hủy hơn [62].

Bằng cách này, các nghiên cứu về việc kết hợp AOPs và công nghệ sinh học để xử lý nước thải của một số ngành công nghiệp đã tăng lên rất nhiều trong những năm gần đây như nghiên cứu ứng dụng các Ozone, UV/H₂O₂, UV/O₃, Fenton, photo-Fenton, hydrogen peroxide, ôxy hóa điện hóa,... trong xử lý nước thải công nghiệp, nước thải dệt nhuộm, nhà máy bột giấy,... kết quả bước đầu rất khả quan [63].

Bảng 1.1. Bảng tổng hợp hiệu quả xử lý nước thải công nghiệp bằng AOPs và AOPs kết hợp sinh học

STT	Loại nước thải	COD ban đầu (mg/l)	Hiệu quả xử lý COD (%)			AOP áp dụng	TLTK
			Sinh học (%)	AOPs (%)	AOP/sinh học (%)		
1	Dệt may	408	-	36	65	UV/Fenton	[64]
2	Dược phẩm	800	-	33	95	UV/Fenton	[65]
3	Công nghiệp	500	-	34	84	UV/Fenton	[66]
4	Bột giấy	1.586	20	21	40	O ₃	[67]

1.2.2.2. AOPs trong xử lý nước thải đô thị

Nước thải đô thị là những nước thải phát sinh trong đô thị, bao gồm các thành phần chính là nước thải sinh hoạt, nước thải sản xuất, nước thải thấm qua và nước thải tự nhiên. Do vậy, chúng có thành phần rất phức tạp, trong đó có những chất được phân loại là nguy hiểm hoặc độc hại do các tác động xấu có

thể xảy ra (nhiễm độc thần kinh, rối loạn nội tiết, ung thư) [68]. Các chất này có nguồn gốc từ nước thải của các nhà máy sản xuất các sản phẩm chăm sóc cá nhân, dược phẩm, thuốc trừ sâu, phụ gia xăng, chất chống cháy, thuốc, chất hóa dẻo và một danh sách dài các hóa chất thường được gọi là “Chất gây ô nhiễm đáng lo ngại (CEC)” [69].

Các hợp chất này thường được thấy ở nồng độ ng/L hoặc $\mu\text{g/L}$ trong nước thải đô thị và thường ít được nhắc đến trong các quy chuẩn chất lượng nước thải trước khi xả vào môi trường. Do vậy, nước thải đô thị được xem là con đường xâm nhập chính của CEC vào môi trường. Trong quá trình xử lý hoặc trong điều kiện tự nhiên, các chất này có thể biến đổi bởi nhiều quá trình hóa học, quang hóa, sinh học, dẫn tới sự hình thành các sản phẩm biến đổi (TPs), các sản phẩm này có thể tồn tại lâu hơn hoặc nguy hiểm hơn các chất ban đầu [70, 71].

Để loại bỏ các chất vi lượng này, một số nghiên cứu ứng dụng các hệ AOPs đã được thực hiện. Kết quả cho thấy, hệ Fenton dị thể kết hợp chiếu sáng bằng năng lượng mặt trời cho hiệu quả xử lý khá tốt. Khoảng 95% các chất gây ô nhiễm thuộc nhóm CEC với nồng độ từ vài ng/L đến vài chục $\mu\text{g/L}$ đã được xử lý [72].

Bên cạnh quá trình Fenton, quá trình ozone hóa xúc tác cũng được áp dụng để khử trùng nước thải đô thị và loại bỏ các chất vi lượng. Kết quả cho thấy, việc bổ sung các ion kim loại Fe^{2+} , Co^{2+} và Al^{3+} vào hệ xử lý ozone đã làm tăng khả năng khử trùng, loại bỏ atrazine và ức chế sự hoạt động của vi khuẩn [73].

1.2.2.3. AOPs trong xử lý nước rỉ rác

Hiện nay, chôn lấp vẫn là phương pháp xử lý chất thải rắn sinh hoạt được áp dụng phổ biến ở nhiều nước trên thế giới. Một mối quan tâm lớn về môi trường của các bãi chôn lấp là vấn đề nước rỉ rác. Nước rỉ rác là loại nước thải có chứa nhiều thành phần phức tạp, rất độc hại, có thể gây độc cấp tính hoặc mãn tính khi tiếp xúc. Các chất hữu cơ hòa tan, amoniac, sunfua, kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ xenobiotic, vi khuẩn gây bệnh là những chất gây ô nhiễm chính trong nước rỉ rác [74]. Nếu không được quản lý hoặc xử lý thích hợp,

những chất ô nhiễm này có thể gây ô nhiễm nghiêm trọng cho nước ngầm, nước mặt và đất.

Việc xử lý nước rỉ rác đã được tiến hành từ những năm 1970, ban đầu các công nghệ được áp dụng phổ biến là công nghệ xử lý sinh học, vật lý/hóa học. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý không cao. Đến năm 1990, lần đầu tiên AOPs được áp dụng để xử lý nước rỉ rác với mục đích: (1) tăng hiệu quả xử lý, (2) loại bỏ trực tiếp các thành phần hữu cơ hoặc (3) tạo tiền đề cho các công nghệ xử lý khác [75].

Trên thực tế, gốc $\text{OH}\cdot$ sinh ra trong các quá trình AOPs phản ứng với hầu hết các phân tử hữu cơ có trong nước rỉ rác, trừ carbon tetrachloride, chloroform, tetrachloroethane và trichloroethane. Do vậy hiệu quả xử lý nước rỉ rác của các quá trình AOP là khá cao, dưới đây là hiệu quả xử lý nước rỉ rác của các quá trình AOPs khác nhau:

Bảng 1.2. Bảng tổng hợp hiệu quả xử lý nước rỉ rác bằng AOPs

STT	Quá trình AOPs	Hiệu quả xử lý COD			
		Lớn nhất (%)	Nhỏ nhất (%)	Trung bình (%)	Độ lệch chuẩn (%)
1	Ozone hóa	88	6	53	24
2	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	78	18	43	23
3	O_3/UV	83	31	52	19
4	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	92	57	77	11
5	Fenton	90	35	71	13

Nguồn: Deng Y. [75].

1.2.2.4. AOPs trong xử lý nước ô nhiễm vi sinh

Nước thải đầu ra không chỉ chứa các hợp chất vô cơ, hữu cơ có hại mà còn chứa các vi sinh vật gây bệnh như *Coliform*, *E.coli*, *Cryptosporidium sp.*,

Legionella sp. Để xử lý các vi sinh vật này, các nhà máy xử lý nước thải thường áp dụng công nghệ Clo hóa, bức xạ UV-C và ozone. Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn còn một số nhược điểm như các sản phẩm phụ của quá trình khử trùng [76]. Do vậy, các quá trình AOPs được nghiên cứu để thay thế cho các phương pháp khử trùng truyền thống.

Nghiên cứu của Garcia và cộng sự cho thấy, hệ Fenton sử dụng năng lượng ánh sáng mặt trời với các yếu tố đầu vào 5 mg/l Fe^{3+} , 10 mg/l H_2O_2 và thời gian chiếu sáng 10 giờ, cho hiệu quả bất hoạt 5 log *E.coli*. Trong khi đó, để khử hoạt tính *Fusarium*, các thông số đầu vào cần thiết là 2,5 mg/l Fe^{3+} , 5 mg/l H_2O_2 , sau 3 giờ chiếu sáng, số lượng *Fusarium* giảm 3,4 log [77].

Quá trình Fenton cũng được áp dụng để khử hoạt tính của virus coliphage MS2 (MS2), quá trình này diễn ra nhanh chóng, trong quá trình này, 1,10-phenanthroline và bipyridine được bổ sung để tăng tỷ lệ bất hoạt của MS2 [78].

Nghiên cứu của Bandala và cộng sự cho thấy, ở điều kiện Fe^{2+} 10 mm/l và H_2O_2 280 mm/l, hệ Fenton cho hiệu quả khử hoạt tính trứng giun sán đạt 83% sau 120 phút xử lý. Hiệu quả của quá trình được nâng cao nếu kết hợp chiếu sáng của ánh sáng mặt trời và đạt hiệu quả khử hoạt tính giun sán lên tới 99%. Trong khi đó, quá trình clo hóa không cho tác dụng gì đến trứng giun sán ở nồng độ 550 mg/l [79].

Bên cạnh các loại vi sinh vật gây bệnh thường gặp trên, hiện nay, các vi sinh vật thuộc nhóm “mầm bệnh mới nổi” cũng đang được quan tâm do sự xuất hiện ngày càng nhiều của chúng trong nước thải và các thủy vực tự nhiên. Chúng là các vi khuẩn kháng thuốc kháng sinh (ARB) và gen kháng kháng sinh (ARG).

ARB thường được tìm thấy trong nước thải bệnh viện, nhà máy xử lý nước thải và nước thải từ hoạt động chăn nuôi gia súc. Hiện nay, các phương pháp khử trùng thông thường chính là khử trùng bằng clo, áp dụng ozone và UV-C.

Tuy nhiên, hiệu quả khử trùng của clo đối với ARB không đáng kể, thậm chí, tỷ lệ nhiều ARB tăng lên khi thêm các hợp chất clo [80]. Còn đối với hệ

bức xạ UV-C, các nghiên cứu chỉ ra rằng, với cường độ 30 mJ/cm² thường hay được áp dụng hiện nay, phương pháp này không cho hiệu quả trong việc gây chết ARB và loại bỏ ARG. Nguyên nhân là do, cường độ thích hợp để bất hoạt 4-5 log tế bào ARB là 10-20 mJ/cm², trong khi cường độ cần thiết để loại bỏ ARG là 200-400 mJ/cm². Mặt khác, ảnh hưởng của của ozon hóa đối với ARB đã được đánh giá trong một số cuộc điều tra, kết quả cho thấy phương pháp này cũng không khả thi để tiêu diệt ARB và loại bỏ ARG.

Trong tình hình đó, AOPs đã được nghiên cứu để xử lý ARB và ARG. Nghiên cứu của Michael và cộng sự cho thấy, hệ Fenton sử dụng năng lượng ánh sáng mặt trời là phương pháp hiệu quả để xử lý ofloxacin (OFX) và trimethoprim (TMP) ở mức nồng độ thấp (100µg/l) trong nước thải sinh hoạt. Trong đó, các điều kiện ban đầu Fe²⁺ 5mg/l và H₂O₂ 75 mg/l cho hiệu quả xử lý OFX và TMP tốt nhất [81].

1.2.2.5. AOPs trong xử lý nước thải chứa chất màu

Các nghiên cứu về ứng dụng AOPs trong xử lý nước thải chứa chất màu cũng đã được tiến hành. Về cơ bản, hiệu quả xử lý chất màu bằng các phương pháp AOPs là rất cao, có khả năng khoáng hóa hoàn toàn các nhóm chất màu.

Nese và Filiz đã tiến hành nghiên cứu xử lý chất màu Direct Blue 71 bằng hệ Fenton, kết quả cho thấy, trong điều kiện nồng độ Fe²⁺ 3 mg/l; Nồng độ thuốc nhuộm 100 mg/l; pH 3, H₂O₂ 132 mg/l; Nhiệt độ 20-60°C; Thời gian xử lý 20 phút. Hiệu quả xử lý chất màu có thể đạt, 94%, hiệu quả xử lý COD đạt 50,7% [82].

Azbar và cộng sự đã nghiên cứu xử lý nước thải nhà máy dệt nhuộm. Kết quả cho thấy trong điều kiện nồng độ hỗn hợp xúc tác Nhôm sunfat, Clorua sắt và Sunfat sắt ở mức 500 mg/l; H₂O₂ 300 mg/l; pH 3; Thời gian xử lý 90 phút thì hiệu suất xử lý có thể đạt đến 96% [83].

Từ các kết quả nghiên cứu trên có thể thấy, AOPs có khả năng áp dụng cho nhiều loại nước thải, hiệu quả xử lý cao, có khả năng xử lý hoàn toàn nhiều loại chất ô nhiễm độc hại, nhờ vậy giảm các tác động tiêu cực đến môi trường. Tuy nhiên, để các nghiên cứu trên có thể triển khai ứng dụng trong điều kiện

thực tế thì cần phải tính toán thêm các bài toán về kinh tế. Trên thực tế, chi phí vận hành một hệ AOPs thường cao hơn so với các công nghệ xử lý nước thải truyền thống khác.

Trong phạm vi của luận văn, chúng tôi quan tâm đến việc sử dụng các quá trình AOPs mà cụ thể là quá trình Fenton và Ozon hóa kết hợp với vật liệu xúc tác nano để xử lý chất màu.

1.3. CÔNG NGHỆ XÚC TÁC NANO TRONG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

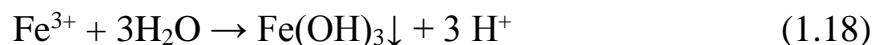
Vật liệu nano (nano materials) là vật liệu được cấu tạo từ các phần tử có kích thước ≤ 100 nm. Vật liệu nano có thể có nhiều hình dạng khác nhau như dạng hạt, dạng ống, dạng sợi,...

Trong lĩnh vực môi trường, vật liệu nano có khả năng hoạt động như một chất hấp phụ trong quá trình lọc hoặc như một chất xúc tác cho các phản ứng oxy hóa hóa học trong các hệ xử lý [84]. Trong đó, việc sử dụng vật liệu nano như là một chất xúc tác đã nhận được sự quan tâm lớn cả từ khía cạnh khoa học và công nghiệp [85]. Chúng đóng vai trò quan trọng trong việc chuyển đổi chất thải nguy hại thành dạng ít nguy hại hơn.

1.3.1. Công nghệ nano - Fenton trong xử lý nước thải

Hóa học Fenton liên quan đến việc tạo ra gốc $\text{OH}\cdot$ từ H_2O_2 với sự có mặt của các ion Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} (Phương trình 1.1).

Mặc dù hiệu quả xử lý của quá trình Fenton cao, nhưng quá trình này cũng có những nhược điểm như: yêu cầu được vận hành ở $\text{pH} < 3,0$ để ngăn chặn sự hình thành các kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Phương trình 1.18) [86].



Để giải quyết vấn đề này, các vật liệu xúc tác chứa sắt như Fe^0 , goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), cát chứa sắt, sắt trên chất mang Fe/SiO_2 , Fe/TiO_2 , Fe/than hoạt tính, Fe/Zeolit , Fe_3O_4 , $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được phát triển và đưa vào sử dụng trong các hệ phản ứng Fenton. Tuy nhiên, tốc độ phản ứng của các hệ xúc tác dị thể thường chậm hơn so với các hệ đồng thể do sự kết tụ của các hạt rắn làm giảm

số vị trí phản ứng và hoạt tính của chất xúc tác [87, 88]. Để cải thiện tốc độ phản ứng phân hủy xúc tác, hầu hết các hệ Fenton dị thể đều cần đến các nguồn cung cấp năng lượng từ bên ngoài như chiếu xạ bằng tia UV hay ánh sáng mặt trời [89]. Nhưng bản thân các chất mang này lại tạo ra khả năng chống chuyển khối giữa các vị trí xúc tác và các chất ô nhiễm hữu cơ, làm giảm hiệu quả xử lý. Mặt khác, chúng cũng làm giảm sự xâm nhập của ánh sáng và ức chế sự phân hủy quang học [88, 90].

Nhiều công trình nghiên cứu đã cho thấy, các hạn chế nêu trên có thể được khắc phục bằng các sử dụng các vật liệu xúc tác nano.

Các hạt nano magnetit biến tính ($\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$) cho hoạt tính xúc tác cao hơn so với magnetit nguyên sinh (Fe_3O_4). Khi áp dụng vào trong các hệ phân hủy chất chống ung thư 5-Fluorouracil (5-UF) và Cyclophosphamide (CP), nano magnetit biến tính có công thức $\text{Fe}_{2,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_4$ cho hiệu quả xử lý cao nhất. Tỷ lệ rửa trôi Cu và Fe thấp cho thấy tính ổn định của xúc tác magnetit biến tính, mặt khác hoạt tính của xúc tác vẫn được duy trì ở mức cao (>90%) sau 4 chu kỳ sử dụng [91].

Việc ứng dụng các hạt nano làm chất xúc tác cho các phản ứng tương tự Fenton và quang - Fenton cũng đã được một số nhà nghiên cứu mô tả. So với các vật liệu xúc tác thông thường, các hạt nano cho thấy hoạt tính xúc tác cao hơn. Ưu điểm của việc sử dụng các hạt nano làm chất xúc tác cho các phản ứng tương tự Fenton là sẽ bù đắp được nhược điểm của việc yêu cầu bức xạ UV để tăng tốc phản ứng [3].

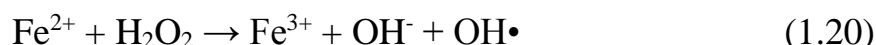
Valdés-Solís và cộng sự đã phát triển các hạt nano ferit mangan với diện tích bề mặt cao có thể đẩy nhanh phản ứng giống Fenton mà không cần bức xạ UV. Các chất xúc tác nano này rất dễ phản ứng vì các vị trí hoạt động nằm trên bề mặt. Do đó, chúng có sức cản khuếch tán thấp và dễ dàng tiếp cận với các phân tử cơ chất [92].

Zelmanov và Semiat đã nghiên cứu sự phân hủy xúc tác của ethylene glycol và phenol bởi các hạt nano sắt (III) ôxyt trong điều kiện không có bức xạ

UV. Kết quả cho thấy, tốc độ phân hủy của hệ nano - Fenton cao hơn lần lượt 2-4 lần và 35 lần so với các công bố trước đó áp dụng hệ Fenton/H₂O₂/UV [93].

Kwon và cộng sự đã đánh giá hai chất xúc tác ôxyt sắt cho quá trình ôxy hóa cacbon monôxyt và metan ở nhiệt độ thấp. Một trong những vật liệu (NANOCAT®) có kích thước hạt trung bình là 3 nm và diện tích bề mặt cụ thể là 250 m²/g, trong khi vật liệu kia (Fe₂O₃PVS) có kích thước hạt trung bình là 300 nm và diện tích bề mặt là 4 m²/g. Mặc dù, cả hai chất xúc tác đều có hiệu quả, chất xúc tác nano cho thấy hoạt tính vượt trội vì diện tích bề mặt cao [94].

Trong các quá trình Fenton điện hóa, H₂O₂ được tạo thành thông qua quá trình khử O₂ trên catot (Phương trình 1.19), gốc OH• được tạo ra từ phản ứng giữa H₂O₂ và Fe²⁺ thêm vào (Phương trình 1.20), Fe³⁺ tạo ra bị khử trên catot, tái tạo Fe²⁺ (Phương trình 1.21).



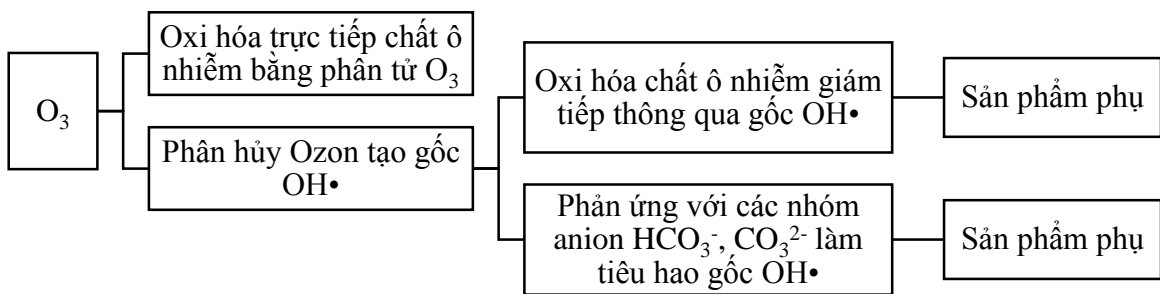
Vì pH tối ưu cho quá trình Fenton (pH <3) không phù hợp với giá trị pH tối ưu cho quá trình tạo H₂O₂ (pH > 7) nên tốc độ phân hủy trong quá trình Fenton điện hóa không nhanh. Trong trường hợp này, việc kết hợp giữa dây nano lõi-vỏ Fe/Fe₂O₃ với ống nano cacbon (CNTs) và sợi cacbon hoạt tính (AC) làm cực âm sẽ làm tăng tốc độ phân hủy lên nhanh hơn. Điều này được nghiệm chứng khi so sánh hiệu quả xử lý Rhodamine B (RhB) trong hệ sono-Fenton sử dụng các dây nano lõi-vỏ Fe@Fe₂O₃ và các xúc tác sắt thông thường Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺. Kết quả cho thấy hiệu quả xử lý RhB của hệ Fenton sử dụng xúc tác nano cao hơn hẳn các xúc tác sắt thông thường và đạt đến hiệu quả khử màu gần 100%, xử lý TOD đạt gần 60% chỉ sau 60 phút [95, 96].

Một công nghệ thay thế khác đó là sự kết hợp giữa quá trình quang điện hóa xúc tác (PEC) và Fenton điện hóa (EF). Theo đó, các thanh nano Bi₂WO₆ được đặt trên tấm ôxyt thiếc pha tạp flo (FTO) được sử dụng làm cực dương và các dây nano lõi-vỏ Fe/Fe₂O₃ gắn sợi AC được sử dụng làm cực âm trong hệ

thống PEC/EF. Kết quả cho thấy, hệ thống PEC/EF cho hoạt tính cao hơn nhiều so với các hệ PEC và EF đơn lẻ trong việc xử lý Rhodamine B trong nước ở điều kiện pH tự nhiên. Hiệu quả xử lý tăng lần lượt 154% và 26% so với các hệ đơn lẻ tương ứng [97].

1.3.2. Công nghệ nano - Catazone trong xử lý nước thải

Ozone hóa là một phương pháp hấp dẫn và ngày càng quan trọng để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước và nước thải. Quá trình này có thể được thực hiện theo hai con đường:



Hình 1.1. Các con đường phân hủy chất hữu cơ của Ozon [57]

Tuy nhiên, do quá trình oxy hóa chọn lọc giữa O_3 và các chất ô nhiễm, quá trình oxy hóa một số chất hữu cơ diễn ra chậm, dẫn đến việc loại bỏ không hoàn toàn các chất gây ô nhiễm hoặc tạo ra các sản phẩm trung gian độc hại. Hơn nữa, quá trình ozon hóa còn thường dẫn đến sự hình thành và tích tụ andehit và axit cacbôxylic, những chất này không thể bị phân hủy bằng ozon dẫn đến hiệu quả khoáng hóa thấp [5, 98].

Người ta đã chứng minh rằng quá trình ozone hóa các hợp chất hữu cơ có thể được cải thiện một cách hiệu quả khi có mặt chất xúc tác. Đặc biệt, các oxyt kim loại rắn hữu ích hơn các ion kim loại, vì trong môi trường nước, các ion kim loại được coi là chất độc hại [99].

Trong nghiên cứu của mình, Yang và cộng sự đã nhận thấy, trong điều kiện bình thường, hiệu suất xử lý Nitrobenzene đã tăng lên gấp 5 lần khi có mặt các hạt nano- TiO_2 , so với chỉ có ozone [100].

Moussavi và cộng sự đã thử nghiệm hệ ozon hóa trong xử lý thuốc nhuộm màu và formaldehyde. Kết quả cho thấy, việc bổ sung các tinh thể MgO vào hệ xử lý đã làm tăng đáng kể tốc độ khử màu và loại bỏ COD, giảm thời gian xử lý so với quá trình ozon hóa thông thường. Mặt khác, quá trình ozon hóa xúc tác với các tinh thể MgO còn cải thiện đáng kể khả năng phân hủy sinh học, giúp nước sau xử lý dễ xử lý bằng con đường sinh học hơn [101].

Tabatabael và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của kích thước hạt ZnO đến hiệu quả quá trình ozon hóa xúc tác nhằm xử lý 4-nitrochlorobenzene (4NCB). Trong đó, ZnO được chế tạo ở hai dạng kích thước là nano và micro. Kết quả cho thấy, nồng độ 4NCB giảm khi kích thước hạt ZnO tăng từ nano lên micro và pH tăng từ 3 lên 9. Điều này cho thấy gốc OH• không ảnh hưởng đến sự phân hủy của 4NCB nhưng bề mặt của chất xúc tác lại đóng vai trò quan trọng đến hiệu quả xử lý [102].

Fan và cộng sự đã sử dụng ống nano cacbon đa vách MWCNTs (Multiwalled Carbon Nanotubes) làm chất xúc tác trong quá trình ozon hóa atrazine. Kết quả cho thấy, khi đưa MWCNTs vào quá trình ozon hóa pha lỏng sẽ làm giảm tốc độ chuyển hóa Atrazine nhưng về tổng thể lại tăng quá trình khoáng hóa và làm giảm độc tính của nước thải sau xử lý so với hệ ozon hóa không xúc tác [103].

Zhu và cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ Quinolone bằng cách ozon hóa xúc tác sử dụng vật liệu xúc tác nano MgO. Kết quả cho thấy, nano MgO thể hiện hoạt tính xúc tác cao trong quá trình ozon hóa xúc tác, nhờ vậy tăng cường đáng kể cả sự phân hủy và khoáng hóa của Quinoline. Mặt khác, việc áp dụng công nghệ ozon hóa xúc tác trước khi tiến hành xử lý sinh học đã cải thiện khả năng phân hủy sinh học của nước thải có chứa Quinoline (tăng tỷ lệ BOD/COD), giảm độc tính và hoạt tính resazurin dehydrogenase (DHA) trong nước thải nhà máy than, khí hóa lỏng [104].

Zhang và cộng sự đã nghiên cứu quá trình ozon hóa N, N-dimethylacetamide (DMAC) bằng cách sử dụng các hạt nano từ tính đồng ferit (CuFe_2O_4) (MNPs) làm chất xúc tác và nhận thấy rằng quá trình $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{O}_3$ cho hiệu quả phân hủy DMAC và hiệu quả loại bỏ TOC cao hơn so với quá

trình ozon hóa truyền thống. Hơn nữa, khi có mặt chất xúc tác, tỷ lệ BOD₅/COD cũng tăng đáng kể, từ 0,03 lên 0,33, cho thấy sự cải thiện khả năng phân hủy sinh học [105].

Liu và cộng sự đã nghiên cứu sự phân hủy và khoáng hóa của 4-Clo-3-Metyl Phenol (CMP) bằng quá trình ozon hóa sử dụng hỗn hợp ống nano cacbon-kẽm (Zn-CNTs) làm chất xúc tác. Kết quả cho thấy, nano Zn-CNTs cải thiện sự khoáng hóa của CMP, thông qua sự hình thành gốc OH• trong quá trình Zn-CNTs/O₃. Mặt khác, Zn-CNTs sẽ tăng cường sự hình thành H₂O₂ trên bề mặt chất xúc tác, điều này cũng sẽ tạo điều kiện cho quá trình khoáng hóa CMP [106].

Gần đây nhất, Esrafil và cộng sự đã sử dụng các hạt nano từ tính TiO₂ trong hệ Ozone hóa quang xúc tác để loại bỏ Ceftaxide (CFT), kết quả cho thấy: Ở điều kiện tối ưu (nồng độ CFT 10 mg/l, pH 11, liều lượng chất xúc tác 1,0 g/l và lưu lượng ozone 0,22 g /h), hiệu suất loại bỏ và khoáng hóa đạt 75,5% sau 15 phút xử lý [107].

CHƯƠNG 2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN VẬT LIỆU

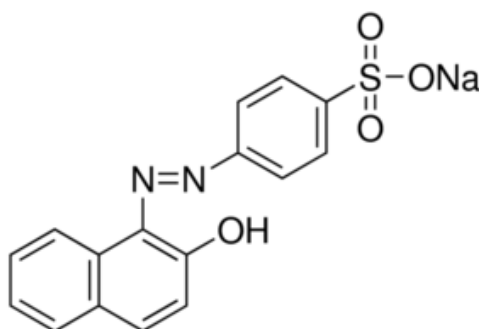
- Đối tượng nghiên cứu: Chất màu Axit Orange II.

Chất màu Axit Orange II (hay còn gọi là Orange 7) là chất màu trực tiếp thuộc nhóm chất màu azo, do vậy có đầy đủ các tính chất của chất màu nhóm này như: độ bền màu cao, khó bị phân hủy bởi vi sinh vật.

Trong môi trường nước, Axit Orange II có màu đỏ - vàng; trong rượu có màu da cam; trong môi trường axit sulfuric đặc có màu đỏ tươi. Axit Orange II có tính bền màu cao, dễ dàng đạt được độ đồng đều về màu khi nhuộm.

Công thức phân tử: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$

Khối lượng phân tử: 350,32 g/mol.



Hình 2.1. Công thức cấu tạo của Axit Orange II

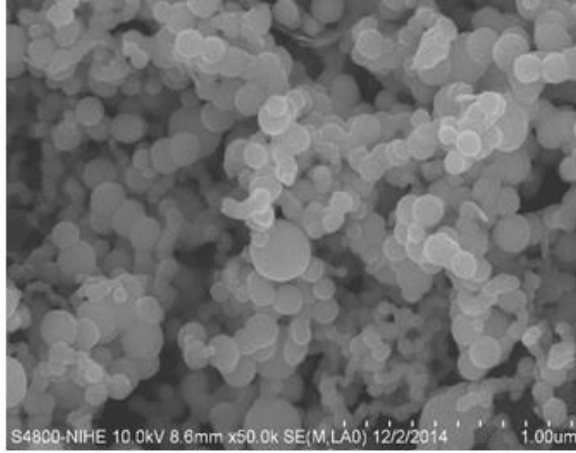
Axit Orange II được sử dụng chủ yếu để nhuộm vải, lụa và len. Ngoài ra, nó cũng được sử dụng cho da, giấy và nylon. Trong một số điều kiện nhất định, Axit Orange II còn được sử dụng trong thực phẩm và công nghiệp hóa mỹ phẩm.

Trong luận văn, Axit Orange II được sử dụng là hóa chất tinh khiết với độ tinh khiết 99%, sản xuất bởi hãng Aladdin - Trung Quốc. Dung dịch Axit Orange II gốc được pha bằng cách cân chính xác 10 g Axit Orange II tinh khiết, pha trong nước và định mức đến 1 lít.

Ở nồng độ 100 ppm, giá trị COD của dung dịch chất màu là 668 mg O_2/l .

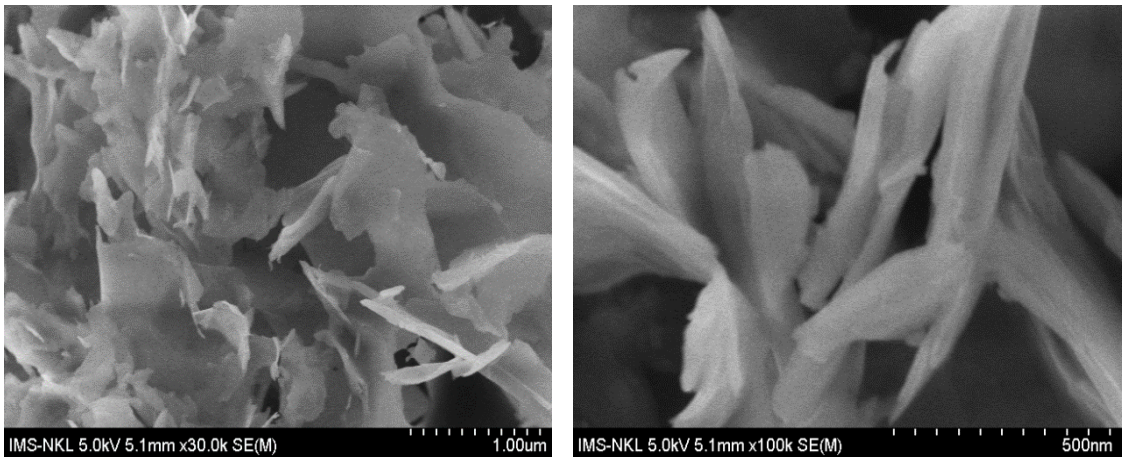
- Vật liệu nano Fe^0 : Vật liệu nano Fe^0 dạng bột được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học tại Phòng Ứng dụng và Chuyển giao công nghệ - Viện Công

ngệ Môi trường. Có cấu tạo dạng lõi vỏ với phần lõi là Fe^0 và vỏ oxit sắt. Các hạt nano Fe^0 có dạng hình cầu, kích thước khá đồng đều, 30-35 nm. Giữa các hạt có sự phân biệt khá rõ ràng, không có sự kết búi.



Hình 2.2. Ảnh SEM vật liệu nano Fe^0

- Vật liệu nano ZnO: Vật liệu nano ZnO được cung cấp bởi Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, có dạng vảy, diện tích bề mặt $35.11\text{m}^2/\text{g}$ (MultiPoint BET), độ tinh khiết lớn hơn 99.9%, thể tích hạt $1.293 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$, kích thước lỗ 1.838 \AA được xác định bằng phương pháp BET tại Viện Công nghệ môi trường (hình 2.3).



Hình 2.3. Ảnh SEM vật liệu nano ZnO

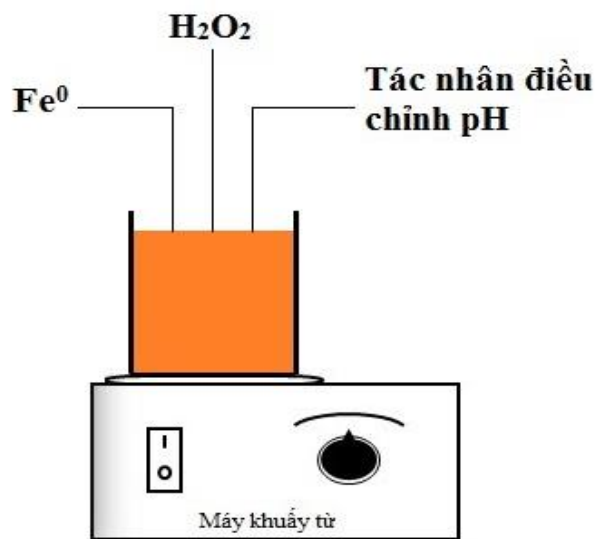
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1.1. Hệ thí nghiệm Fenton

a) Mô tả thực nghiệm:

Các thí nghiệm được tiến hành trong bình thí nghiệm thủy tinh dung tích 1 lít và được bố trí như hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ hệ thí nghiệm Fenton

Các bước tiến hành thí nghiệm như sau:

Bước 1: Pha 1,0 lít dung dịch chất màu Axit Orange II có nồng độ ban đầu xác định từ dung dịch Axit Orange II gốc 10g/l cho vào bình thí nghiệm. Bật máy khuấy.

Bước 2: Điều chỉnh pH của dung dịch đến pH làm việc bằng H_2SO_4 1M và NaOH 1M.

Bước 3: Thêm một lượng chính xác H_2O_2 và nano Fe^0 vào hệ thí nghiệm rồi theo dõi quá trình phản ứng.

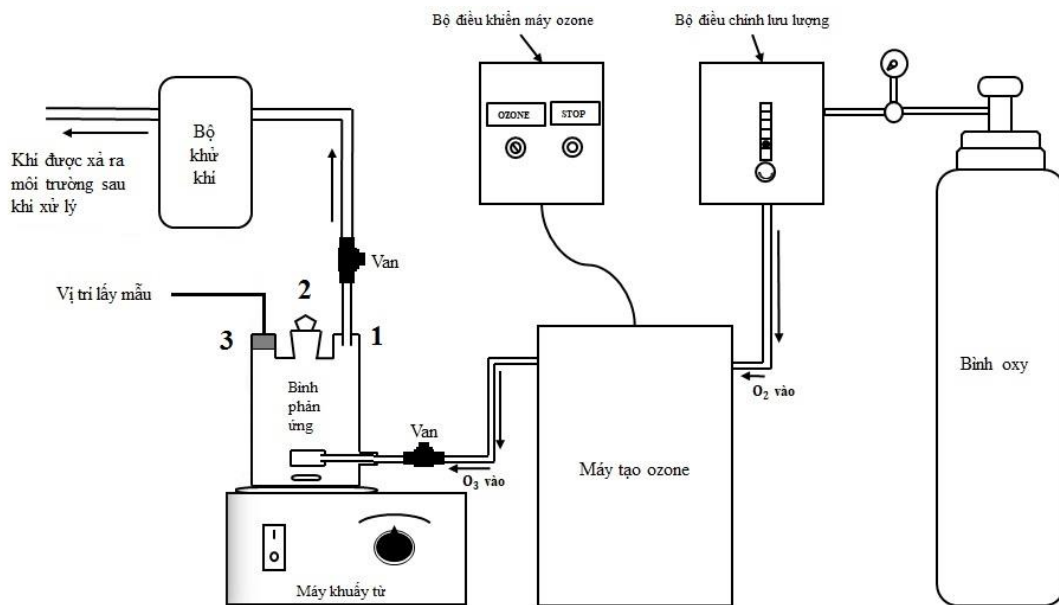
Theo thời gian quá trình thí nghiệm, tiến hành lấy mẫu để phân tích nồng độ chất màu, COD. Các thí nghiệm sử dụng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ để dừng phản ứng trong phân tích.

Các thông số ban đầu (pH, nồng độ chất màu ban đầu, nồng độ Fe° , tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^\circ$) được xác định cho từng thí nghiệm.

2.2.1.2. Hệ thí nghiệm Catazone

a) Mô tả thực nghiệm:

Các thí nghiệm được tiến hành trong hệ thí nghiệm kín bao gồm một hệ sinh Ozon nối với bình phản ứng thủy tinh như hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ hệ thí nghiệm Ozon

- Hệ sinh Ozon: Gồm bình chứa ôxy tinh khiết (99%) 40 lít nối với bơm điều chỉnh lưu lượng sau đó đi vào máy tạo Ozon D-10S (công suất 10 g O_3/h). Ozon dạng khí được tạo ra theo hệ thống ống dẫn đi vào bình phản ứng và phân phối đều bằng quả sủi bọt mịn để tăng khả năng chuyển hóa Ozon từ pha khí sang pha lỏng. Khí Ozon 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 sinh Ozon là van một chiều.

- Bình phản ứng: Là bình thủy tinh 3 cổ dung tích 1,5 lít. Trong đó, 1 cổ (vị trí 1) được nối với bộ khử khí qua van 1 chiều; 1 cổ (vị trí 3) được bịt kín bằng keo silicon, đây là vị trí bơm hóa chất và thu mẫu phân tích sau quá trình sinh Ozon; cổ còn lại (vị trí 2) được dùng trong quá trình chuẩn bị thí nghiệm (cho nước cất, xúc tác nano, điều chỉnh pH), cổ này

được đậy kín bằng nút thủy tinh có mài nhám trong suốt quá trình sinh Ozon cho đến khi kết thúc thí nghiệm đảm bảo hệ phản ứng là hệ kín.

Các bước tiến hành thí nghiệm như sau:

Bước 1: Lắp bình phản ứng vào trong hệ thí nghiệm. Cho nước cất siêu sạch vào bình phản ứng, thêm một lượng xác định nano ZnO tùy theo từng thí nghiệm, bật máy khuấy để nano ZnO phân tán đều trong nước đồng thời điều chỉnh pH = 3 sau đó đậy kín cổ ở vị trí 2 của bình phản ứng bằng nút thủy tinh có mài nhám. Các van cấp và xả khí nối với bình phản ứng để ở chế độ mở. Khởi động hệ thiết bị sinh Ozon chuyển hóa từ khí sang lỏng và tiến hành sinh Ozon trong 15 phút để đạt trạng thái bão hòa, lúc này nồng độ Ozon hòa tan trong dung dịch đạt $9,47 \pm 0,03$ mg/l với tất cả các thí nghiệm. Kết thúc quá trình sinh Ozon để tiến hành thí nghiệm xử lý chất màu AOII, các van nối với bình phản ứng được đồng thời đóng lại để tiến hành thí nghiệm.

Bước 2: Ngay lập tức sau khi dừng chuyển hóa ozon, nồng độ ozon ban đầu được phân tích và thêm một lượng xác định dung dịch chất màu Axit Orange gốc (10g/l) và NaOH 1M để điều chỉnh pH theo mong muốn vào bình phản ứng bằng syringe 10-20ml chuyên dụng rồi theo dõi quá trình phản ứng theo thời gian.

Tại các thời điểm khác nhau, tiến hành lấy mẫu để phân tích nồng độ chất màu, COD. Dùng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ và Glyxerin để dừng phản ứng và cố định mẫu.

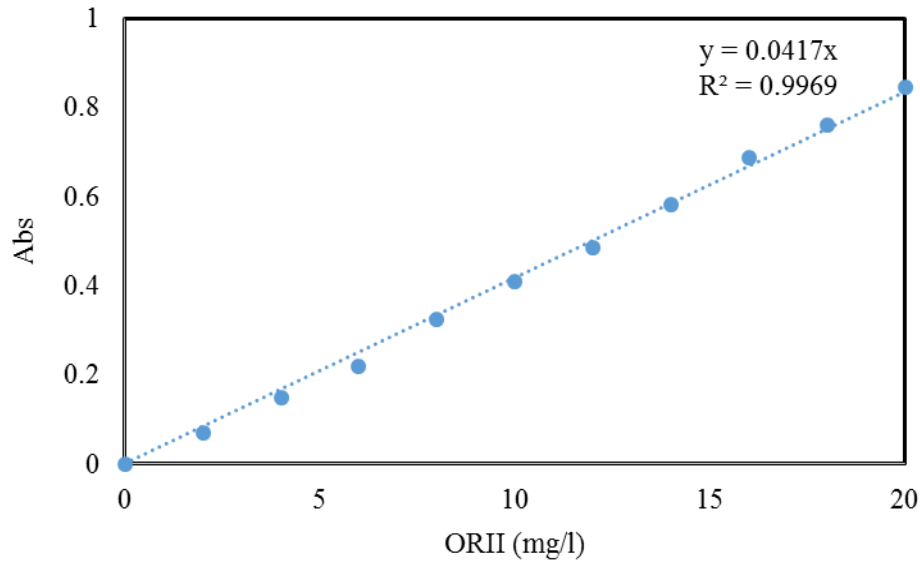
Các thông số ban đầu được xác định cho từng thí nghiệm (NaOH, Axit Orange II và ZnO).

2.2.2. Phương pháp phân tích mẫu

2.2.2.1. Phương pháp xác định nồng độ chất màu Axit Orange II

Theo Ashish Sharma và cộng sự, nồng độ chất màu Axit Orange II có thể được xác định bằng phương pháp đo quang [108]. Trong luận văn, căn cứ kết quả quét phổ dãy dung dịch chuẩn Axit Orange II bằng máy quang phổ khả kiến hai chùm tia UH5300 tại Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, bước sóng có độ hấp thụ tối đa của

Axit Orange II là bước sóng 481 nm. Do vậy, lựa chọn bước sóng 481 nm là bước sóng tối ưu để đo quang phổ lập đường chuẩn của Axit Orange II, kết quả thể hiện tại hình 2.6.



Hình 2.6. Đồ thị phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Axit Orange II

2.2.2.2. Phương pháp xác định nhu cầu ôxy hóa học

- Nhu cầu ôxy hóa học (COD) được xác định bằng phương pháp đo màu theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23 rd Edition. 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) - 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method [109] tại bước sóng 600 nm trên máy quang phổ khả kiến hai chùm tia UH5300 tại Viện Công nghệ môi trường Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Phương pháp phân tích, xử lý số liệu

- Phương pháp xử lý số liệu: Số liệu được xử lý bằng Excel.
- Phương pháp phân tích số liệu: Sử dụng phương pháp thống kê mô tả, thống kê so sánh.

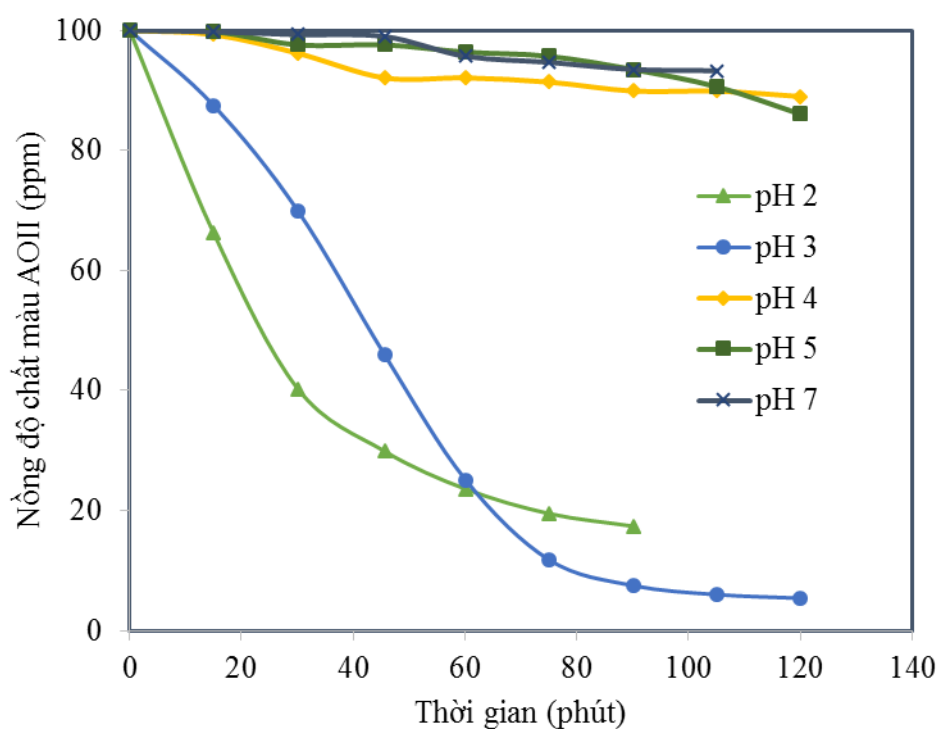
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH FENTON SỬ DỤNG XÚC TÁC NANO Fe° TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU AXIT ORANGE II

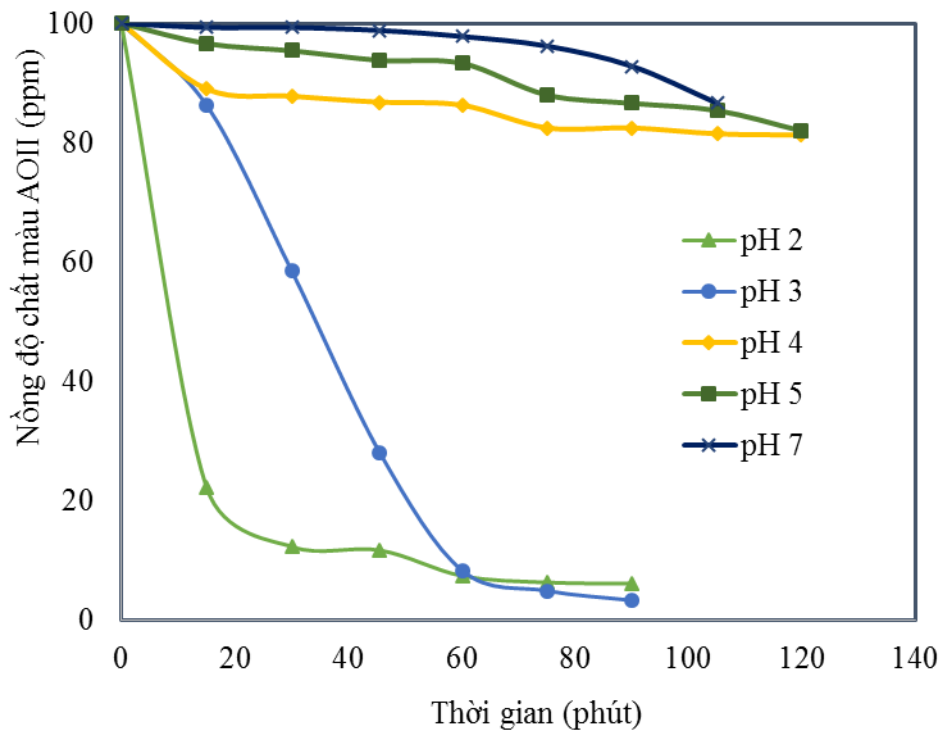
3.1.1. Ảnh hưởng của pH

Tiến hành thí nghiệm ở 5 giá trị pH khác nhau (2, 3, 4, 5, 7) với nồng độ chất màu AOII ban đầu là 100 ppm, nồng độ Fe° 100 ppm, nồng độ H_2O_2 166,5 và 500 ppm. Theo dõi sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian, kết quả thể hiện tại hình 3.1, 3.2.

Kết quả nhận thấy rằng, sự thay đổi nồng độ AOII diễn ra rõ rệt trong điều kiện pH 2 và 3 ở cả hai thí nghiệm với nồng độ H_2O_2 166,5 ppm và 500 ppm. Trong khi đó, khi pH môi trường được nâng lên từ 4 đến 7, sự thay đổi nồng độ dung dịch là không rõ ràng ngay cả sau 2 giờ xử lý.

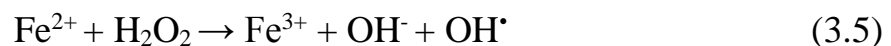
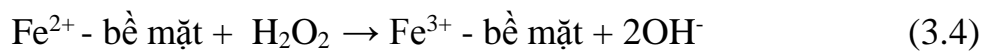
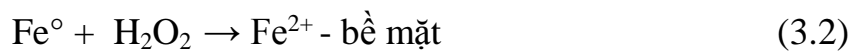
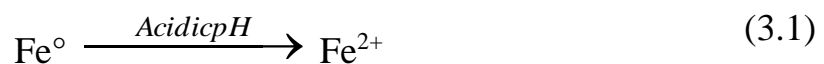


Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến sự thay đổi nồng độ AOII theo thời gian trong điều kiện AOII 100 ppm, Fe° 100 ppm, H_2O_2 166,5 ppm



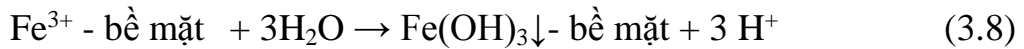
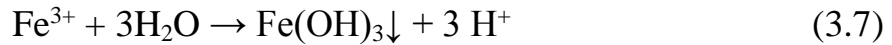
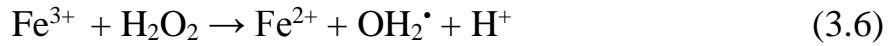
Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH đến sự thay đổi nồng độ AOII theo thời gian trong điều kiện AOII 100 ppm, Fe⁰ 100 ppm, H₂O₂ 500 ppm

Điều này được giải thích là do trong môi trường nước, Fe⁰ dễ dàng bị ôxy hóa tạo thành ion Fe²⁺ ở điều kiện axit (Phương trình 3.1) hoặc khi có mặt chất ôxy hóa (Phương trình 3.2, 3.3). Sau đó Fe²⁺ phản ứng với H₂O₂ tạo ra gốc OH[•] (Phương trình 3.4, 3.5) bắt đầu cho chuỗi các phản ứng phân hủy AOII.



Do vậy, khi pH dung dịch tăng, lượng ion Fe²⁺ tạo ra sẽ giảm làm giảm lượng gốc OH[•] tạo thành.

Mặt khác, trong quá trình xử lý, các ion Fe^{2+} có thể được tái sinh từ Fe^{3+} (Phương trình 3.6). Tuy nhiên, khi pH tăng muối Fe^{3+} bị thủy phân thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và kết tủa (Phương trình 3.7, 3.8).



Các phản ứng này sẽ làm giảm lượng Fe^{3+} tham gia vào phản ứng 3.6 do đó làm giảm lượng ion Fe^{2+} tạo thành. Đồng thời, sự lắng đọng của các kết tủa hydrôxyt sắt trên bề mặt nano Fe^0 cũng làm hạn chế quá trình truyền điện tử hình thành Fe^{2+} .

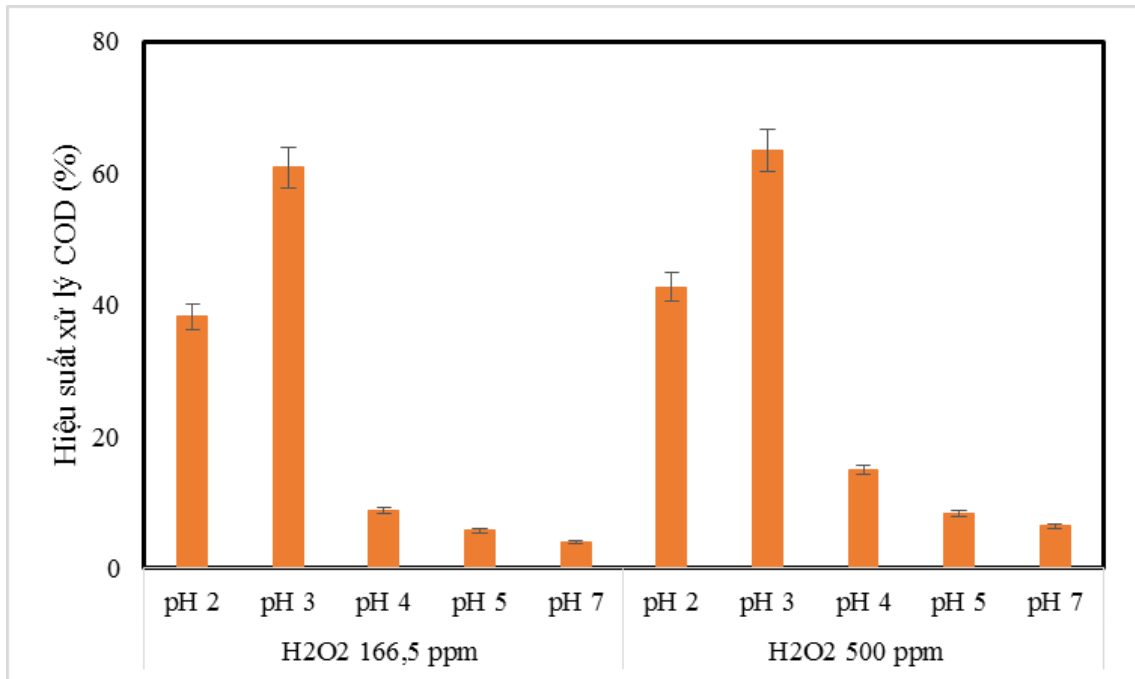
So sánh sự suy giảm nồng độ AOII theo thời gian ở pH 2 và pH 3 nhận thấy: Ở 60 phút đầu, quá trình suy giảm nồng độ ở pH 2 diễn ra nhanh hơn so với pH 3. Tuy nhiên, ở giai đoạn sau, tốc độ suy giảm nồng độ AOII ở pH 2 dần chậm lại, và thấp hơn so với pH 3. Điều này có thể được giải thích là do ở giai đoạn đầu, sự hình thành các ion Fe^{2+} và OH^{\bullet} diễn ra nhanh hơn ở pH 2, nhưng theo thời gian, các ion H^+ dư thừa sẽ phản ứng như một chất thu hồi OH^{\bullet} trong dung dịch (Phương trình 3.9) làm cho lượng OH^{\bullet} tham gia vào phản ứng phân hủy AOII giảm [110, 111]. Đồng thời chúng cũng phản ứng với H_2O_2 hình thành các ion peroxonium (H_2O_2^+) bền (Phương trình 3.10), làm giảm khả năng phản ứng của H_2O_2 với ion Fe^{2+} tạo thành OH^{\bullet} (Phương trình 3.5).



Mặt khác, khi $\text{pH} < 2,5$, phản ứng tái sinh tạo Fe^{2+} (Phương trình 3.6) bị ức chế [112]. Do tốc độ phản ứng 3.6 diễn ra khá chậm nên ảnh hưởng của nó ở giai đoạn đầu của quá trình xử lý không được thể hiện một cách rõ rệt.

Để làm rõ hơn ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý chất màu AOII, tiến hành phân tích nồng độ COD trước và sau xử lý tại các thí nghiệm. Với thời gian

xử lý là 120 phút, hiệu suất xử lý COD tại các giá trị pH khác nhau được thể hiện tại hình 3.3.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD trong điều kiện AOII 100 ppm, Fe^o 100 ppm

Từ hình 3.3 nhận thấy, có sự khác biệt rõ rệt về hiệu suất xử lý COD giữa các thí nghiệm. Ở pH 2, hiệu suất xử lý COD đạt 38,24-42,68% và tăng lên 60,83-63,51% khi pH tăng lên 3. Khi tiếp tục tăng pH lên 4, hiệu suất xử lý COD giảm mạnh còn 8,68-14,92% và tiếp tục giảm còn 5,69-8,31% ở pH 5; 3,89-6,44% ở pH 7.

Như vậy, có thể thấy pH tối ưu cho quá trình Fenton sử dụng vật liệu xúc tác nano Fe^o trong xử lý chất màu Acid Orange II là pH 3. Các kết quả tương tự cũng đã được ghi nhận trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự (2011), Ahmed và cộng sự (2011) [113, 114].

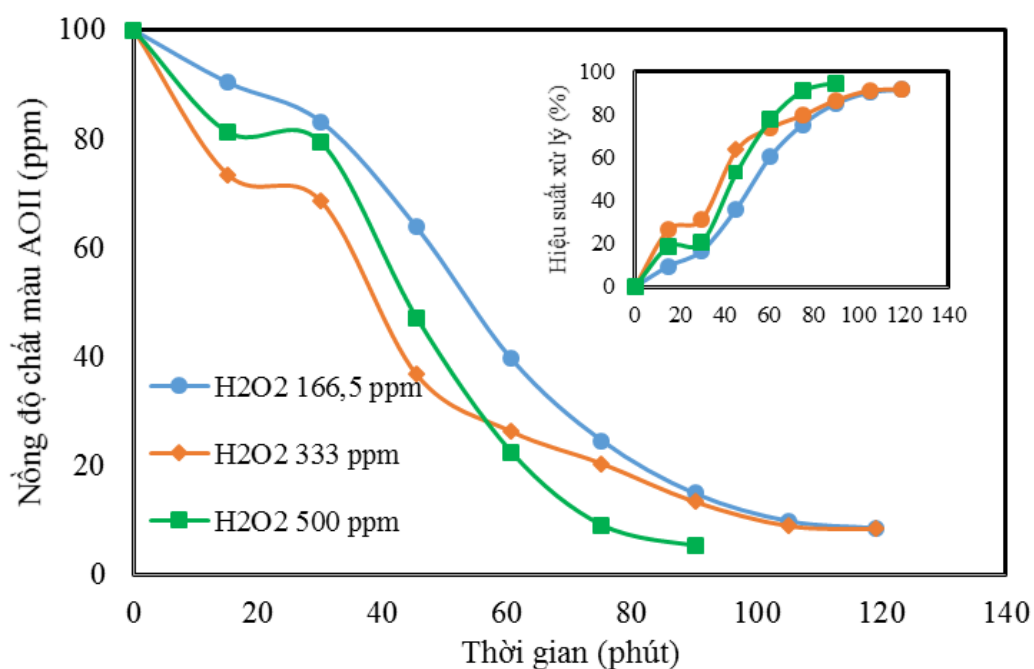
3.1.2. Ảnh hưởng nồng độ Fe^o và H₂O₂

Trong quá trình Fenton, nồng độ chất xúc tác Fe và chất oxy hóa H₂O₂ có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất xử lý. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, chúng không chỉ có tác động riêng rẽ lên hiệu suất xử lý mà mỗi tương quan

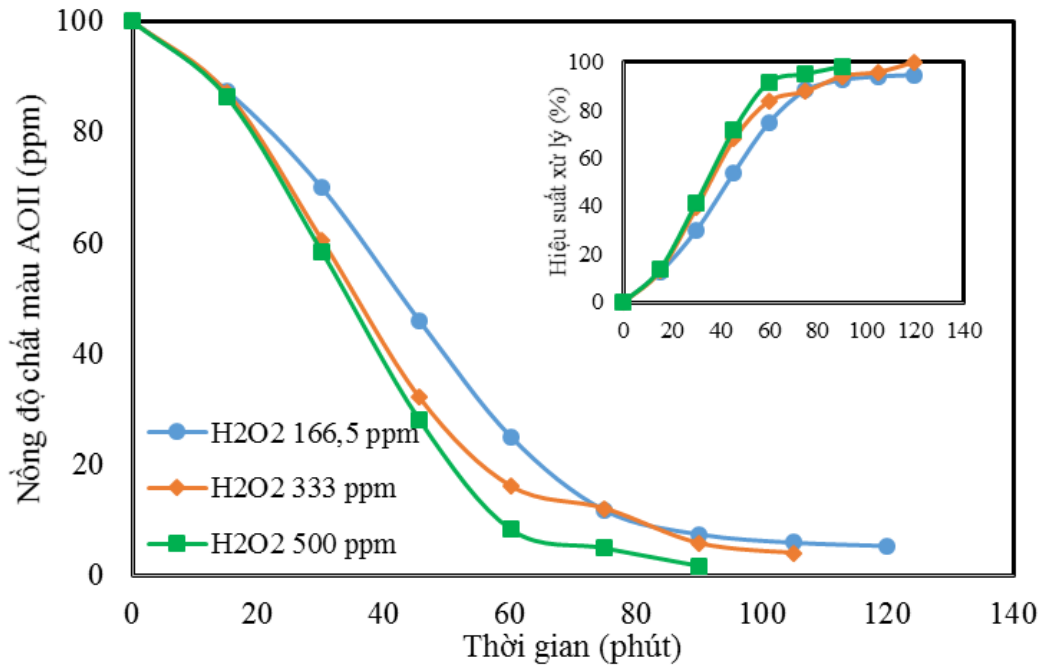
giữa nồng độ hai chất nói trên cũng có những tác động không nhỏ đến hiệu suất xử lý của quá trình Fenton.

Do vậy, luận văn tiến hành đánh giá đồng thời ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác và chất oxy hóa đến hiệu quả xử lý AOII. Trong đó, nồng độ chất xúc tác nano Fe° lần lượt là 50 ppm, 100 ppm và 200 ppm; nồng độ H_2O_2 lần lượt là 166,5 ppm, 333 ppm và 500 ppm; các điều kiện ban đầu là pH 3, nồng độ chất màu AOII là 100 ppm.

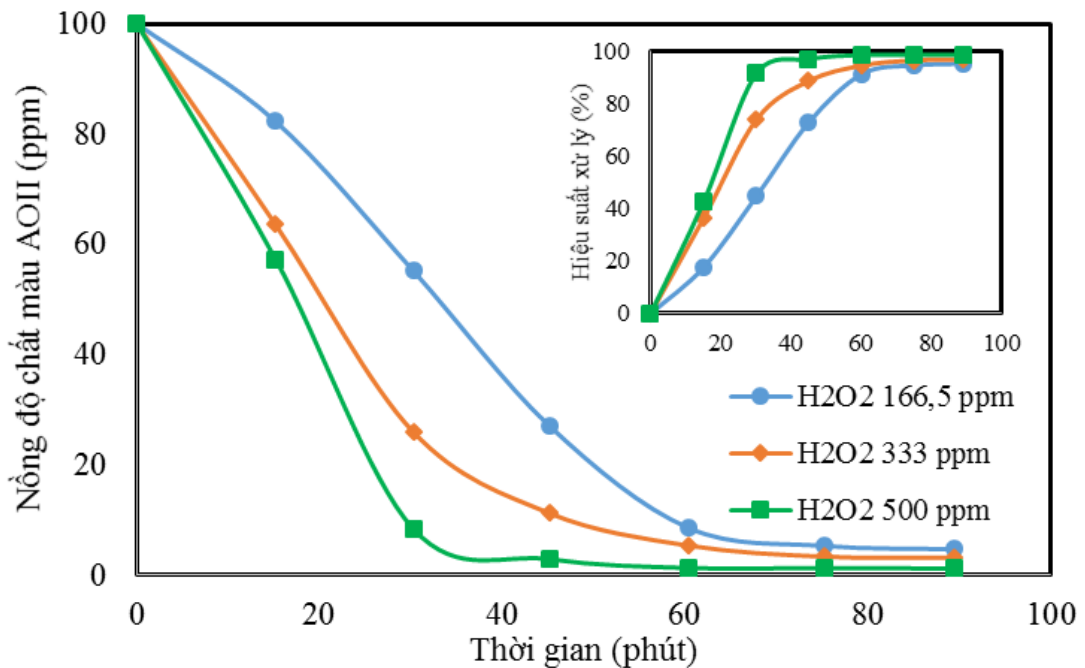
Theo dõi sự thay đổi nồng độ dung dịch và hiệu suất xử lý theo thời gian, kết quả thể hiện tại hình 3.4, 3.5, 3.6.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của H_2O_2 đến sự thay đổi nồng độ AOII và hiệu suất xử lý theo thời gian trong điều kiện pH 3, $[\text{AOII}] = 100$ ppm, $[\text{Fe}^{\circ}] = 50$ ppm



Hình 3.5. Ảnh hưởng của H₂O₂ đến sự thay đổi nồng độ AOII và hiệu suất xử lý theo thời gian trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm, [Fe[°]] = 100 ppm

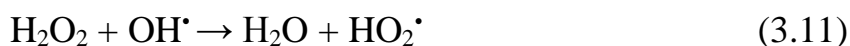


Hình 3.6. Ảnh hưởng của H₂O₂ đến sự thay đổi nồng độ AOII và hiệu suất xử lý theo thời gian trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm, [Fe[°]] = 200 ppm

Từ hình 3.4, 3.5, 3.6 cho thấy: Có sự khác nhau về mức độ suy giảm và tốc độ suy giảm nồng độ AOII giữa các thí nghiệm. Kéo theo đó là sự khác nhau về hiệu suất xử lý và thời gian xử lý, cụ thể như sau:

- Thí nghiệm sử dụng nồng độ chất xúc tác Fe° 50 ppm: Trong thí nghiệm này, tốc độ suy giảm nồng độ AOII diễn ra nhanh nhất trong khoảng thời gian từ phút thứ 30 đến phút thứ 60 của quá trình xử lý.

So sánh mức độ suy giảm nồng độ AOII giữa các nồng độ H_2O_2 nhận thấy: Có sự khác biệt về mức độ suy giảm nồng độ AOII giữa các công thức theo thời gian. Ở giai đoạn đầu của quá trình xử lý (từ lúc bắt đầu đến phút thứ 45), sự suy giảm nồng độ chất màu AOII diễn ra mạnh nhất ở nồng độ H_2O_2 333 ppm, tiếp đó là nồng độ H_2O_2 500 ppm và thấp nhất là nồng độ H_2O_2 166,5 ppm. Điều này có thể giải thích là do trong cùng điều kiện ban đầu, khi nồng độ H_2O_2 thấp, sự hình thành gốc OH^\bullet bị hạn chế. Khi tăng nồng độ H_2O_2 sự hình thành gốc OH^\bullet tăng theo phản ứng 3.5, tuy nhiên, khi tăng nồng độ H_2O_2 lên quá cao, lúc này H_2O_2 sẽ không chỉ tham gia vào quá trình hình thành gốc OH^\bullet mà còn đóng vai trò như một chất tiêu thụ gốc OH^\bullet (Phương trình 3.11, 3.12) dẫn đến suy giảm hiệu suất xử lý.



Ở giai đoạn tiếp theo của quá trình xử lý (sau phút thứ 45), sự suy giảm nồng độ AOII diễn ra mạnh nhất ở nồng độ H_2O_2 500 ppm và đạt hiệu suất xử lý 94,7% ở phút thứ 90. Trong khi đó sự suy giảm nồng độ AOII ở nồng độ H_2O_2 333 ppm trở nên kém hơn và có xu hướng gần với sự suy giảm nồng độ AOII ở H_2O_2 166,5 ppm. Ở phút thứ 120, hiệu suất xử lý của hai giá trị nồng độ H_2O_2 này không có sự sai biệt đáng kể, lần lượt là 91,68 % và 91,50%.

- Thí nghiệm sử dụng nồng độ chất xúc tác Fe° 100 ppm: Trong thí nghiệm này, tốc độ suy giảm nồng độ AOII diễn ra nhanh nhất trong khoảng thời gian từ phút thứ 15 đến phút thứ 45 của quá trình xử lý đối với hai giá trị

nồng độ H_2O_2 333 ppm và 500 ppm. Riêng tại nồng độ H_2O_2 166,5 ppm, tốc độ suy giảm nồng độ AOII diễn ra nhanh nhất trong khoảng thời gian từ phút thứ 30 đến phút thứ 60.

So sánh mức độ suy giảm nồng độ AOII giữa các nồng độ H_2O_2 nhận thấy: Ở thời điểm phút thứ 15 của quá trình xử lý, mức độ suy giảm nồng độ AOII không có sự khác biệt đáng kể giữa các giá trị nồng độ H_2O_2 khác nhau. Tuy nhiên, ở thời gian tiếp theo, mức độ suy giảm nồng độ AOII đã có sự khác biệt, trong đó mức độ suy giảm nồng độ AOII diễn ra mạnh nhất ở nồng độ H_2O_2 500 ppm, tiếp đó là nồng độ H_2O_2 333 ppm và cuối cùng là công thức nồng độ H_2O_2 166,5 ppm. Cùng với đó, thời gian xử lý giữa các giá trị nồng độ H_2O_2 cũng có sự khác biệt đáng kể, cụ thể: Nồng độ H_2O_2 500 ppm cho hiệu suất xử lý AOII cao nhất, đạt 98,2% sau 90 phút. Tiếp đó là nồng độ H_2O_2 333 ppm với hiệu suất xử lý AOII đạt 95,13% sau 105 phút. Hiệu suất xử lý AOII ở nồng độ H_2O_2 166,5 ppm là thấp nhất và đạt 94,6% sau 120 phút.

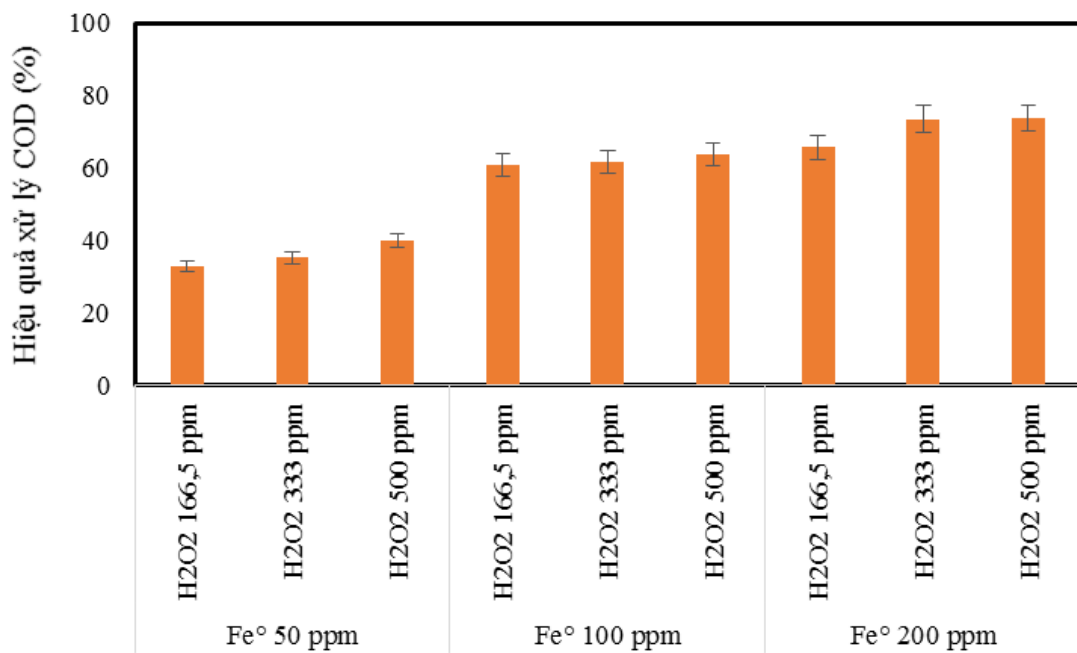
- Thí nghiệm sử dụng nồng độ chất xúc tác Fe° 200 ppm: Trong thí nghiệm này, tốc độ suy giảm nồng độ AOII diễn ra nhanh nhất trong khoảng thời gian từ khi bắt đầu đến phút thứ 30 của quá trình xử lý. Mặt khác, có sự khác biệt về mức độ suy giảm nồng độ AOII giữa các giá trị nồng độ H_2O_2 ngay sau khi bắt đầu quá trình xử lý. Trong đó, sự suy giảm nồng độ AOII vẫn diễn ra mạnh nhất ở nồng độ H_2O_2 500 ppm, tiếp đó là công thức H_2O_2 333 ppm và thấp nhất là nồng độ H_2O_2 166,5.

Tuy nhiên, từ sau phút thứ 60 của quá trình xử lý, tốc độ suy giảm nồng độ AOII ở cả ba giá trị nồng độ H_2O_2 trở nên chậm hơn và không có sự khác biệt đáng kể. Tại thời điểm phút thứ 60, nồng độ H_2O_2 166,5 ppm cho hiệu suất xử lý AOII đạt 89,94%; nồng độ H_2O_2 333 ppm cho hiệu suất xử lý AOII đạt 94,63% còn nồng độ H_2O_2 500 ppm cho hiệu suất xử lý AOII đạt 98,7%. Đến thời điểm phút thứ 90, nồng độ H_2O_2 166,5 ppm cho hiệu suất xử lý AOII đạt 95,3%; nồng độ H_2O_2 333 ppm cho hiệu suất xử lý AOII đạt 96,86% còn nồng độ H_2O_2 500 ppm cho hiệu suất xử lý AOII đạt 98,8%.

Từ những kết quả trên cho thấy, trong phạm vi của luận văn, khi nồng độ chất xúc tác Fe° tăng, tốc độ phản ứng phân hủy chất màu AOII tăng lên

đáng kể nhờ đó rút ngắn thời gian xử lý cần thiết. Trong khi đó, việc tăng nồng độ chất oxy hóa H_2O_2 lại có tác động chủ yếu đến hiệu suất xử lý.

Để làm rõ hơn ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác Fe° và H_2O_2 có ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý, tiến hành phân tích nồng độ COD trước và sau xử lý tại các công thức thí nghiệm. Với thời gian xử lý là 120 phút, hiệu suất xử lý COD tại các giá trị Fe° và H_2O_2 khác nhau được thể hiện tại hình 3.7.



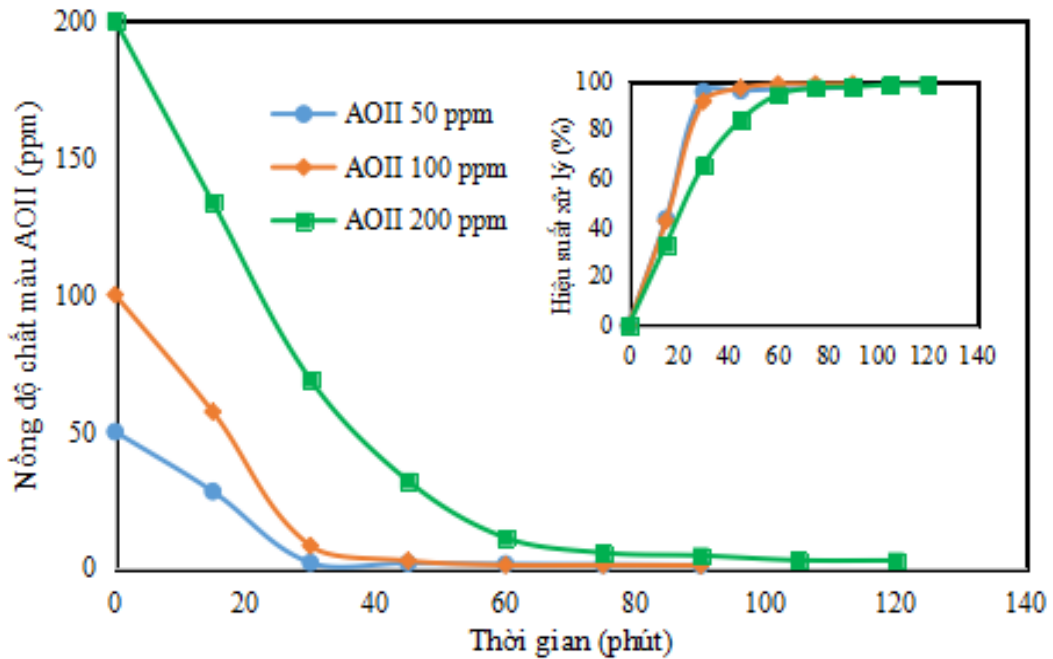
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ nồng độ Fe° và H_2O_2 đến hiệu suất xử lý COD trong điều kiện pH 3, [AOII]=100 ppm

Qua hình 3.7 nhận thấy: Hiệu suất xử lý COD ở nồng độ Fe° 50 ppm thấp hơn hẳn so với các nồng độ Fe° 100 ppm và 200 ppm. Trong khi đó không có sự sai khác đáng kể về hiệu suất xử lý COD giữa các nồng độ H_2O_2 . Ở thí nghiệm nồng độ Fe° 100 ppm, hiệu suất xử lý COD tăng nhẹ từ 60,83 lên 63,61% khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 166,5 ppm lên 500 ppm. Ở thí nghiệm nồng độ Fe° 200 ppm, hiệu suất xử lý COD tăng từ 65,72 lên 73,51% khi khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 166,5 ppm lên 333 ppm và lên 73,72% khi nồng độ H_2O_2 tăng lên 500 ppm.

Như vậy, trên cơ sở hiệu suất xử lý, thời gian xử lý, nồng độ Fe° và H_2O_2 thích hợp cho quá trình xử lý chất màu AOII lần lượt là 200 ppm và 500 ppm.

3.1.3. Ảnh hưởng nồng độ chất màu ban đầu

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu đến hiệu quả xử lý, tiến hành thí nghiệm ở 3 giá trị nồng độ AOII (50, 100 và 200 ppm) trên nền pH 3, nồng độ nano Fe° 200 ppm, nồng độ H_2O_2 500 ppm. Theo dõi sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian, kết quả thể hiện tại hình 3.8



Hình 3.8. Sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian và hiệu suất xử lý tại các giá trị nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện pH 3, $[\text{Fe}^\circ]=200$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ ppm

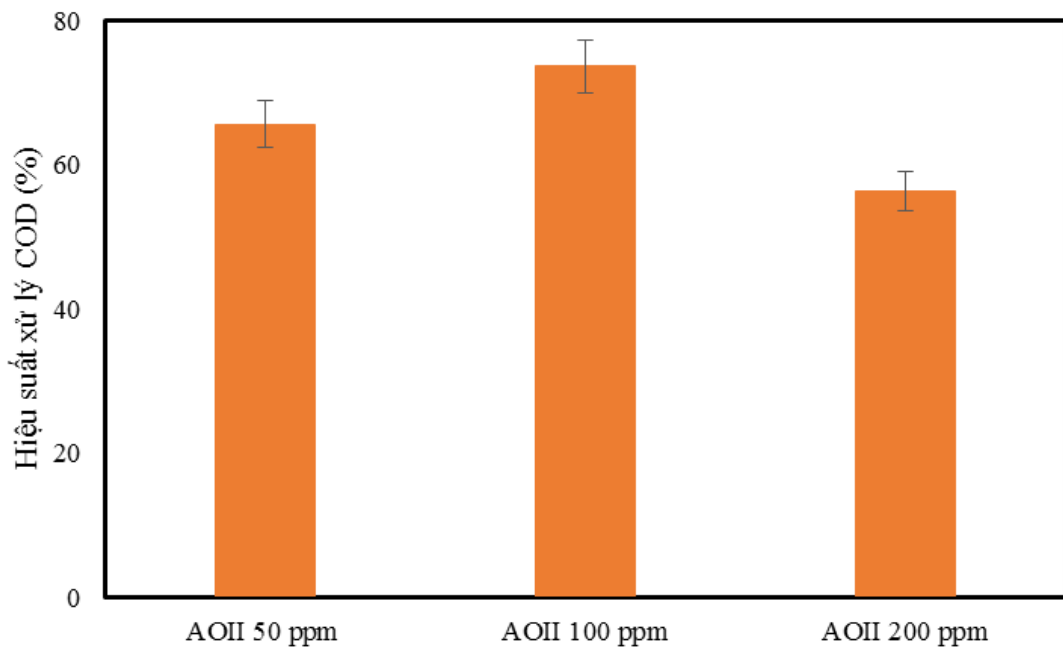
Từ hình 3.8 cho thấy: Không có sự khác biệt đáng kể về hiệu suất xử lý AOII ở hai giá trị nồng độ chất màu ban đầu 50 và 100 ppm. Ở giai đoạn đầu của quá trình xử lý (từ khi bắt đầu đến phút thứ 30), hiệu suất xử lý AOII ở thí nghiệm sử dụng nồng độ chất màu ban đầu 50 ppm cao hơn so với thí nghiệm sử dụng nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm. Tuy nhiên, từ phút thứ 45 trở đi, hiệu suất xử lý AOII của thí nghiệm sử dụng nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm lại cao hơn so với thí nghiệm sử dụng nồng độ chất màu ban đầu 50 ppm. Điều này được giải thích là do ở nồng độ chất màu ban đầu 50 ppm, sự chênh lệch nồng độ quá lớn giữa chất màu và H_2O_2 đã dẫn đến phản ứng giữa H_2O_2 và

OH^\bullet (Phương trình 3.11, 3.12) làm giảm lượng OH^\bullet và do đó làm giảm hiệu quả xử lý.

Các kết quả tương tự cũng đã được ghi nhận trong các nghiên cứu của Ji và cộng sự (2011), Zhang và cộng sự (2014) khi thử nghiệm hiệu quả của hệ Fenton - Catalyst trong xử lý chất màu [115, 116].

Khi tăng nồng độ chất màu ban đầu lên 200 ppm, hiệu suất xử lý ở thời điểm trước phút thứ 60 thấp hơn hẳn so với hai công thức còn lại. Tuy nhiên, khi thời gian xử lý càng lâu, sự chênh lệch hiệu suất xử lý càng giảm.

Tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu đến hiệu suất xử lý COD tại phút thứ 120, kết quả thể hiện tại hình 3.9.



Hình 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu đến hiệu suất xử lý COD trong điều kiện pH 3, $[\text{Fe}^\circ]=200$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ ppm

Từ hình 3.9 cho thấy: Hiệu suất xử lý COD đạt giá trị cao nhất ở công thức nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm (73,72%), tiếp đó là công thức nồng độ chất màu ban đầu 50 ppm (65,67%) và thấp nhất ở công thức nồng độ chất màu ban đầu 200 ppm (56,38%).

Như vậy, trên cơ sở hiệu quả xử lý AOII và COD, nồng độ chất màu ban đầu tối ưu cho quá trình xử lý được xác định là 100 ppm.

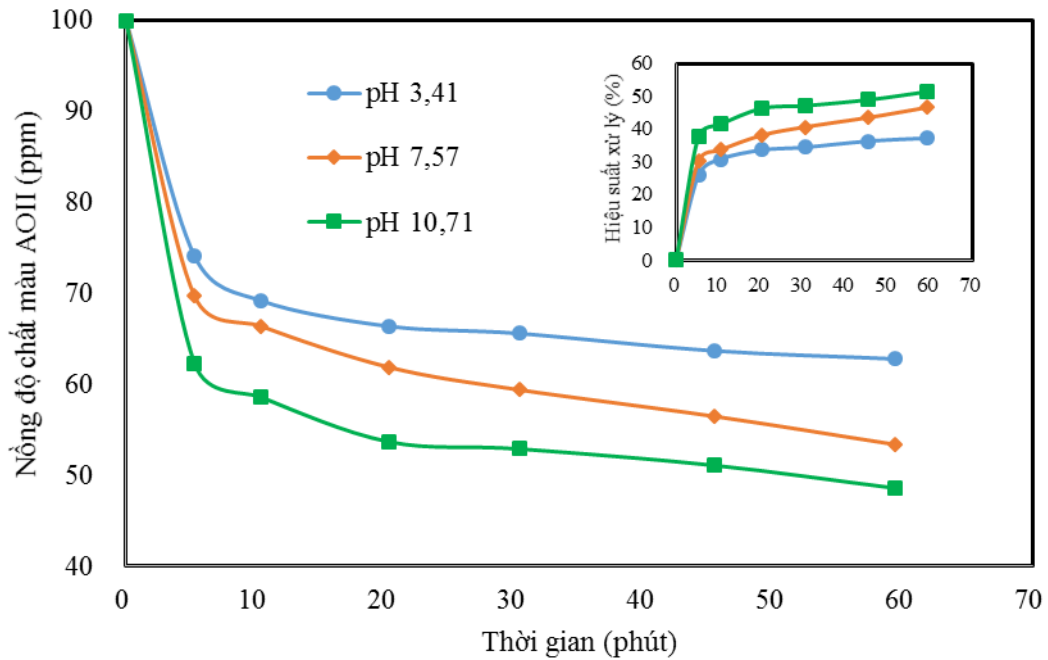
Tổng hợp các nghiên cứu trước đó, xét đến các yếu tố về hiệu suất xử lý AOII, COD, thời gian xử lý, nhu cầu hóa chất, điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý chất màu AOII bằng quá trình Fenton sử dụng vật liệu xúc tác nano Fe^{\bullet} là: pH 3, nồng độ Fe^{\bullet} 200 ppm, nồng độ H_2O_2 500 ppm, nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm, thời gian xử lý 60 phút, hiệu suất xử lý AOII đạt 98,7%, hiệu suất xử lý COD đạt 73,72%.

3.2. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CATAZONE SỬ DỤNG XÚC TÁC NANO ZnO TRONG XỬ LÝ CHẤT MÀU AXIT ORANGE II

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

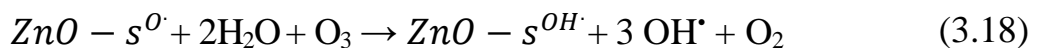
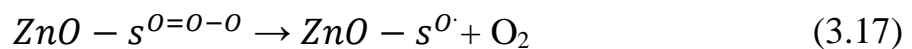
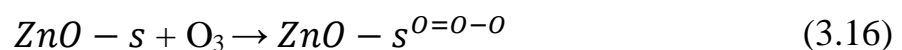
Trong quá trình catazone, pH dung dịch đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng đến tính chất của các vị trí hoạt động bề mặt của chất xúc tác và phản ứng phân hủy ozone trong pha nước [117]. Đánh giá ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý chất màu Axit Orange II (AOII), luận văn tiến hành thí nghiệm ở các giá trị pH khác nhau lần lượt là 3,41 ; 7,57 và 10,71 với các điều kiện ban đầu như sau: Nồng độ chất màu AOII 100 ppm, nồng độ ZnO 100 ppm. Theo dõi sự thay đổi nồng độ AOII và hiệu suất xử lý theo thời gian, kết quả thể hiện tại hình 3.10.

Từ hình 3.10 nhận thấy: Sự suy giảm nồng độ AOII diễn ra nhanh chóng ngay sau khi quá trình catazone bắt đầu. Ở phút thứ 5 của quá trình xử lý, nồng độ AOII ở pH 3,41 giảm còn 70,1 ppm; nồng độ AOII ở pH 7,57 giảm còn 69,7 ppm và nồng độ AOII ở pH 10,71 giảm còn 62,3 ppm. Theo thời gian, sự chênh lệch về mức độ suy giảm nồng độ AOII giữa các công thức ngày càng tăng, sự khác biệt về hiệu suất xử lý cũng ngày càng lớn. Trong đó, pH 10,71 cho hiệu suất xử lý cao nhất, đạt 51,4% sau 60 phút. Tiếp đó là pH 7,54 với hiệu suất xử lý đạt 46,6% và thấp nhất là pH 3,41 với hiệu suất xử lý là 37,2%.



Hình 3.10. Sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian và hiệu suất xử lý tại các giá trị pH khác nhau trong điều kiện [AOII]=100 ppm, [ZnO]=100 ppm

Điều này được giải thích là do bản chất của chất xúc tác nano ZnO có chứa tâm hoạt động kiềm tính. Các tâm hoạt động này sẽ tăng cường sự hấp phụ O_3 hòa tan lên trên bề mặt sau đó phản ứng với O_3 phân tử tạo ra các gốc tự do $ZnO - s^{\cdot}$. Các gốc tự do này tiếp tục phản ứng với H_2O và O_3 để sinh ra OH^{\cdot} (Phương trình 3.16, 3.17, 3.18).

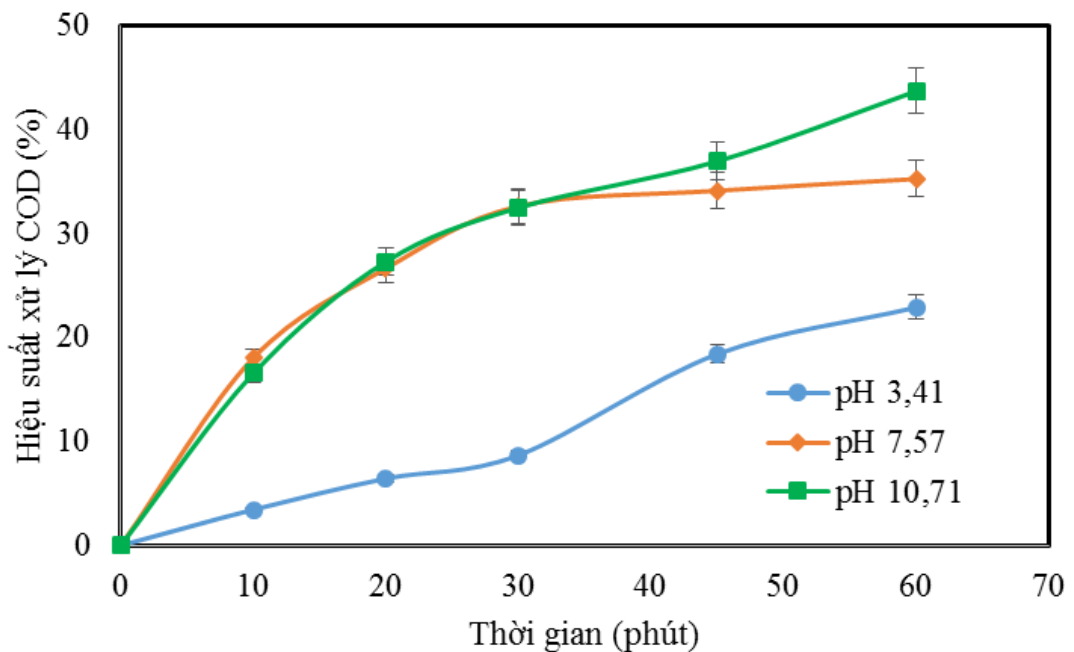


Trong khí đó, AOII là chất nhuộm thuộc nhóm anion, do vậy trong môi trường axit, AOII sẽ bị hấp phụ lên bề mặt ZnO mạnh hơn, dẫn đến tình trạng cạnh tranh các vị trí hoạt động trên bề mặt ZnO giữa AOII với các phân tử O_3 , từ đó làm giảm lượng gốc OH^{\cdot} tạo thành.

Mặt khác, theo Guo và cộng sự (2012) khả năng tự phân hủy của O_3 tạo ra gốc OH^\bullet trong môi trường kiềm diễn ra nhanh hơn so với môi trường axit và trung tính [118].

Theo đó, hiệu suất xử lý AOII trong môi trường axit phụ thuộc nhiều vào sự phân hủy AOII trực tiếp của O_3 và khả năng hấp phụ của ZnO. Trong môi trường kiềm, hiệu suất phân hủy AOII chủ yếu đến từ sự phân hủy gián tiếp thông qua gốc OH^\bullet . Nghiên cứu của Whelan và cộng sự đã chỉ ra rằng, so với sự phân hủy trực tiếp của O_3 và khả năng hấp phụ của ZnO, thì quá trình phân hủy gián tiếp thông qua gốc OH^\bullet diễn ra nhanh và mạnh hơn nhiều [85], kết quả thí nghiệm trên đã một lần nữa chứng minh điều đó.

Đánh giá ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD, kết quả thể hiện tại hình 3.11.



Hình 3.11. Hiệu suất xử lý COD theo thời gian tại các giá trị pH khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, $[ZnO]=100$ ppm

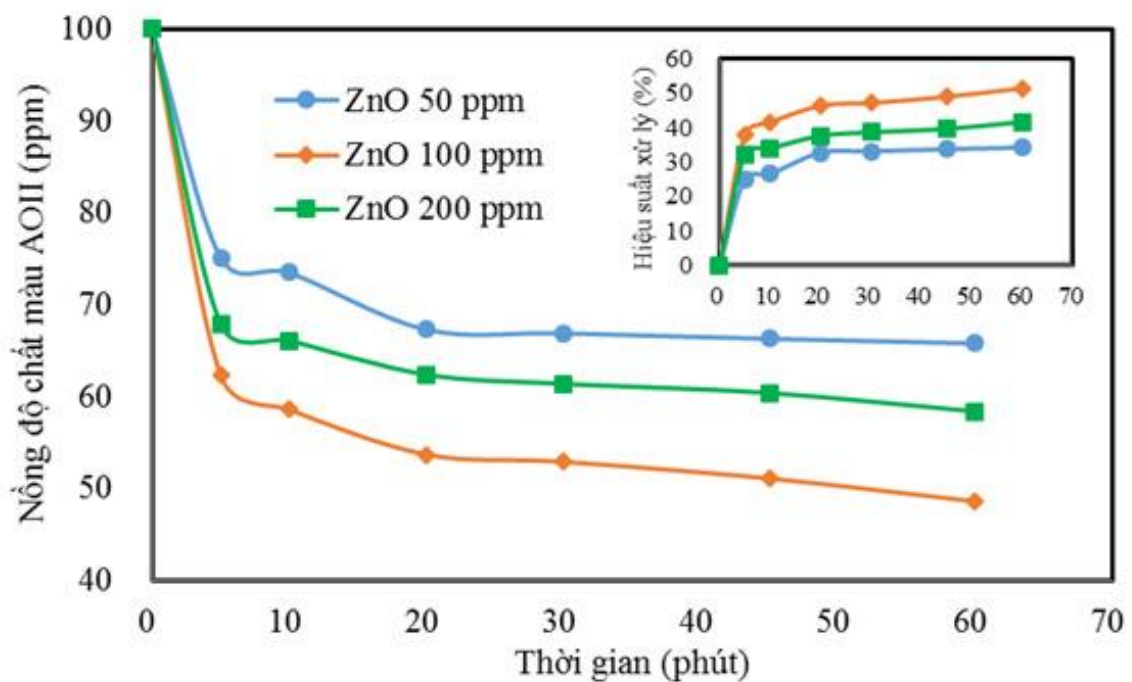
Từ hình 3.11 nhận thấy: Khác với AOII, quá trình xử lý COD diễn ra từ từ. Trong đó, ở pH 3,41, hiệu suất xử lý COD thấp hơn hẳn hai giá trị pH còn lại, chỉ đạt 22,9% sau 60 phút xử lý.

So sánh hiệu suất xử lý COD giữa hai thí nghiệm sử dụng pH 7,57 và 10,71 nhận thấy: Ở nửa đầu của quá trình xử lý (từ khi bắt đầu đến phút thứ 30), không có sự khác biệt đáng kể về hiệu suất xử lý COD giữa hai thí nghiệm. Từ sau thời điểm phút thứ 30, hiệu suất xử lý giữa hai thí nghiệm đã có sự sai khác rõ rệt và tăng dần theo thời gian. Đến phút thứ 60, hiệu suất xử lý COD ở pH 7,57 đạt 35,25%; còn ở pH 10,71, hiệu suất xử lý COD đạt 43,7%.

Như vậy, trong quá trình cataxone sử dụng vật liệu xúc tác nano ZnO, môi trường thích hợp cho quá trình xử lý là môi trường kiềm.

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác nano ZnO

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác nano ZnO đến hiệu quả xử lý, tiến hành thí nghiệm ở 3 giá trị nồng độ nano ZnO 50, 100 và 200 ppm, các điều kiện ban đầu lần lượt là: nồng độ chất màu AOII 100 ppm; pH 10,71. Theo dõi sự thay đổi nồng độ AOII và hiệu suất xử lý theo thời gian, kết quả thể hiện tại hình 3.12.

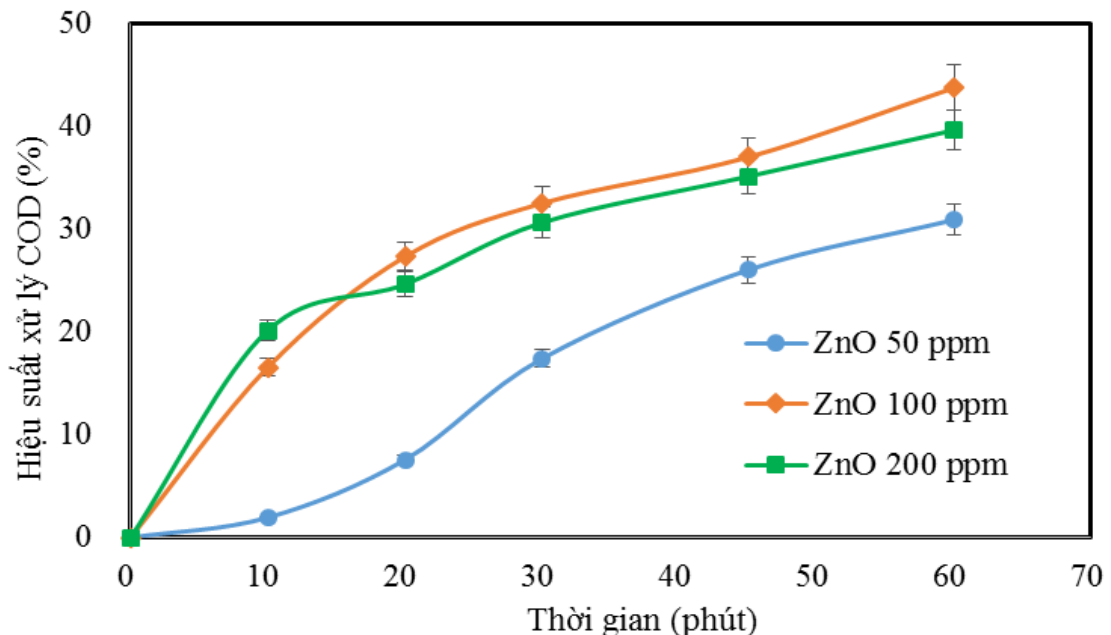


Hình 3.12. Sự thay đổi nồng độ dung dịch theo thời gian và hiệu suất xử lý tại các nồng độ nano ZnO khác nhau trong điều kiện [AOII]=100 ppm, pH 10,71

Từ hình 3.12 nhận thấy: Trong quá trình catalyze sử dụng vật liệu xúc tác nano ZnO để xử lý chất màu AOII, khi tăng nồng độ nano ZnO từ 50 ppm lên 100 ppm, hiệu suất xử lý tăng lên đáng kể. Điều này được giải thích là do khi nồng độ chất xúc tác tăng sẽ dẫn đến sự gia tăng tương ứng của khả năng hấp phụ và phân hủy O_3 , từ đó tăng sự hình thành gốc OH^\cdot . Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ nano ZnO lên 200 ppm, hiệu suất xử lý lại giảm.

Nguyên nhân là do khi nồng độ quá cao, các hạt nano có xu hướng kết tụ, làm cho kích thước hạt tăng lên làm giảm diện tích bề mặt tiếp xúc và khả năng hoạt hóa của các hạt nano do đó làm giảm khả năng hấp phụ và phân hủy O_3 hình thành gốc OH^\cdot . Kết quả là, tại giá trị nồng độ nano ZnO 100 ppm hiệu suất xử lý chất màu cao nhất, đạt 51,4%; tiếp đến là nồng độ nano ZnO 200 ppm với hiệu suất xử lý đạt 41,6% và cuối cùng là nồng độ nano ZnO 50 ppm với hiệu suất xử lý đạt 34,2% sau 60 phút phản ứng.

Tiến hành đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác đến hiệu quả xử lý COD, kết quả thể hiện tại hình 3.13.



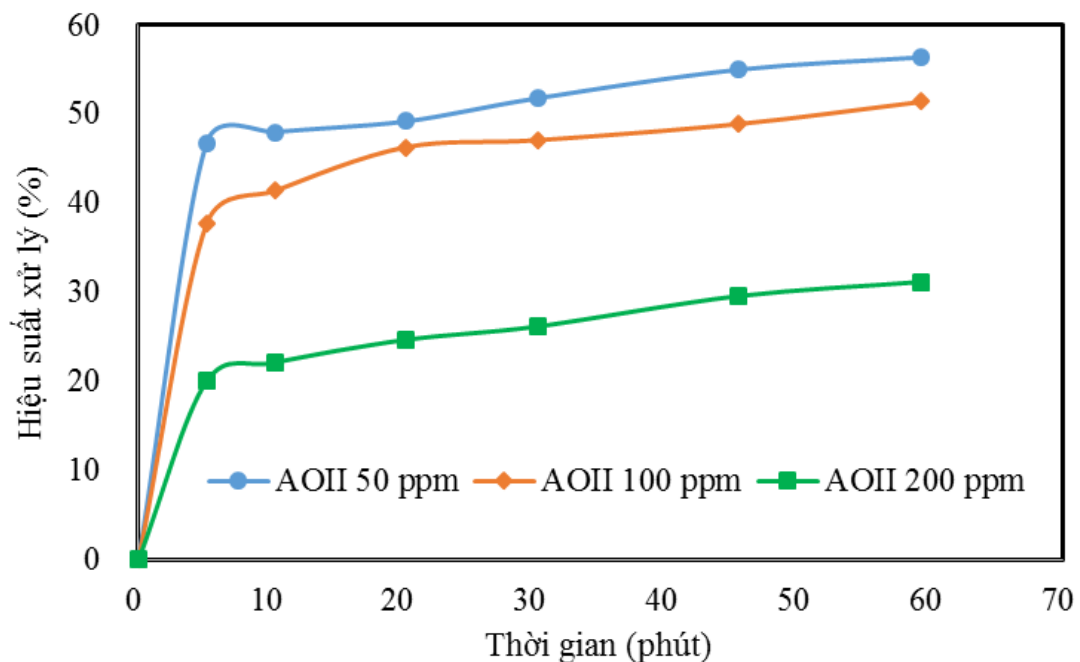
Hình 3.13. Hiệu suất xử lý COD theo thời gian tại các tại các nồng độ nano ZnO khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, pH 10,71

Từ hình 3.13 nhận thấy: Trong cùng điều kiện ban đầu, có sự khác biệt rõ rệt về hiệu suất xử lý COD giữa các giá trị nồng độ nano ZnO khác nhau. Nếu như ở thời điểm phút thứ 10, hiệu suất xử lý COD cao nhất ở nồng độ nano ZnO 200 ppm thì sang đến phút thứ 20, giá trị nồng độ cho hiệu suất xử lý COD cao nhất lại là 100 ppm và điều này duy trì trong suốt thời gian còn lại của quá trình xử lý.

Như vậy, nồng độ xúc tác nano ZnO tối ưu cho quá trình ozone hóa chất màu AOII là 100 ppm.

3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu đến hiệu quả xử lý, tiến hành thí nghiệm ở 3 giá trị nồng độ AOII (50, 100 và 200 ppm), các điều kiện ban đầu lần lượt là: nồng độ ZnO AOII 100 ppm; pH 10,71. Theo dõi hiệu suất xử lý theo thời gian, kết quả thể hiện tại hình 3.14.



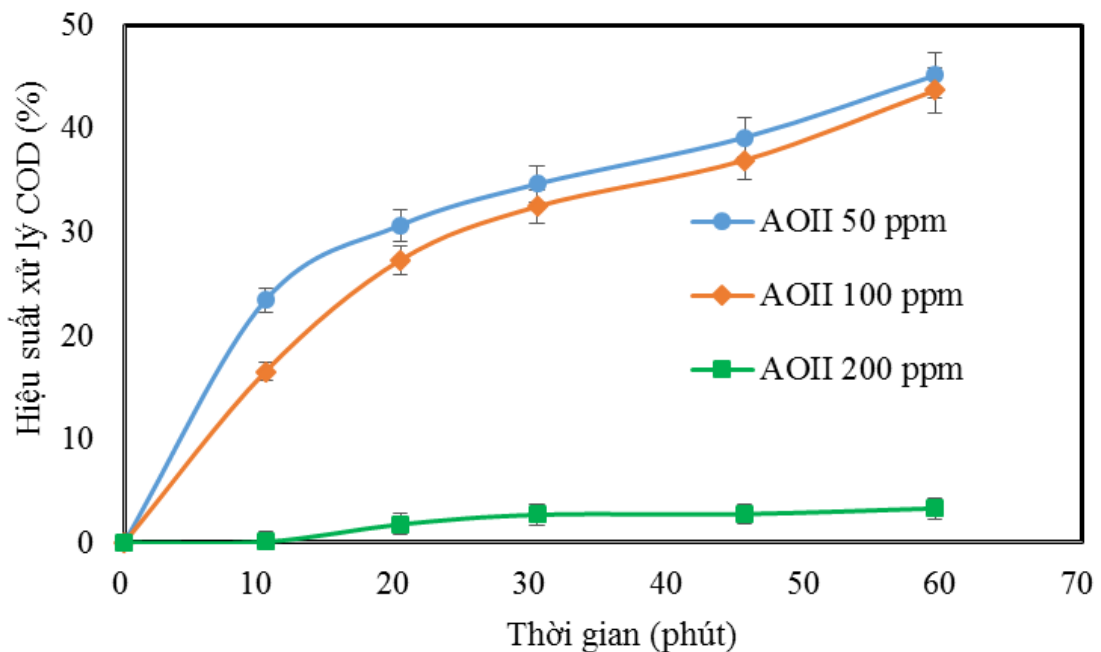
Hình 3.14. Hiệu suất xử lý AOII tại các giá trị nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện [ZnO]=100 ppm, pH 10,71

Từ hình 3.14 nhận thấy: Khi tăng nồng độ chất màu ban đầu thì hiệu suất xử lý giảm. Nguyên nhân là do trong cùng điều kiện ban đầu, khi nồng

độ chất màu tăng thì tỷ lệ gốc OH^{\bullet} tạo ra trên một phân tử chất màu giảm, làm giảm hiệu suất xử lý.

Mặt khác, mặt dù trong môi trường kiềm, sự phấp phụ của AOII lên bề mặt ZnO bị hạn chế, song khi tăng nồng độ AOII, quá trình này sẽ gia tăng một cách thụ động, điều này cũng dẫn tới sự cạnh tranh các vị trí hoạt động trên bề mặt nano ZnO giữa các phân tử chất màu với các phân tử O_3 từ đó làm giảm tốc độ hình thành các gốc OH^{\bullet} [119-121]. Sự chênh lệch giữa tăng hiệu suất xử lý do tăng hấp phụ và giảm do giảm sự hình thành gốc OH^{\bullet} quyết định hiệu suất xử lý chung cho quá trình. Đây được xem là nguyên nhân giải thích vì sao khi tăng gấp đôi nồng độ chất màu ban đầu (từ 50 ppm lên 100 ppm), hiệu suất xử lý giảm không đáng kể. Nhưng khi tăng nồng độ chất màu ban đầu lên 200 ppm thì hiệu suất xử lý lại giảm mạnh.

Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu đến hiệu quả xử lý COD, kết quả thể hiện tại hình 3.15.



Hình 3.15. Hiệu suất xử lý COD theo thời gian tại các giá trị nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện $[\text{ZnO}] = 100 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 10,71$

Từ hình 3.15 nhận thấy: Cũng giống như hiệu suất xử lý AOII, hiệu suất xử lý COD cũng giảm khi nồng độ chất màu ban đầu tăng, cụ thể như sau: Khi

nồng độ chất màu ban đầu tăng lên gấp đôi từ 50 lên 100 ppm, hiệu suất xử lý COD giảm từ 23,44 xuống 16,54% ở thời điểm phút thứ mười. Theo thời gian, sự chênh lệch này có xu hướng giảm dần. Ở thời điểm phút thứ 60, hiệu suất xử lý COD ở thí nghiệm sử dụng nồng độ chất màu ban đầu 50 ppm là 45,14% và ở thí nghiệm sử dụng nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm là 43,7%. Điều này cho thấy, trong điều kiện ban đầu giả định, ưu thế về hiệu suất xử lý ở nồng độ chất màu ban đầu 50 ppm cao hơn không đáng kể so với nồng độ chất màu 100 ppm.

Khi tiếp tục tăng nồng độ chất màu lên 200 ppm, hiệu suất xử lý COD có sự suy giảm rõ rệt. Ở thời điểm phút thứ 10, nồng độ COD trong dung dịch gần như không thay đổi, phải đến phút thứ 20, nồng độ COD mới bắt đầu giảm và đến phút thứ 60, hiệu suất xử lý COD ở công thức này mới chỉ đạt 3,31%.

Như vậy, nếu xét trên khía cạnh mức độ tiêu hao nguyên liệu đầu vào và hiệu suất xử lý, nồng độ chất màu ban đầu thích hợp nhất cho quá trình Catazone sử dụng vật liệu xúc tác nano ZnO là 100 ppm.

Tổng hợp các nghiên cứu trước đó, xét đến các yếu tố về hiệu suất xử lý AOII, thời gian xử lý, nhu cầu hóa chất, điều kiện thích hợp nhất cho quá trình xử lý chất màu AOII bằng quá trình Catazone sử dụng vật liệu xúc tác nano ZnO là: pH kiềm, nồng độ ZnO 100 ppm, nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm, thời gian xử lý 60 phút, hiệu suất xử lý AOII đạt 51,4%, hiệu suất xử lý COD đạt 43,7%.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố ban đầu đến hiệu quả xử lý chất màu Axit Orange II bằng các quá trình Fenton sử dụng vật liệu nano Fe^0 và quá trình Ozone hóa sử dụng vật liệu xúc tác nano ZnO , đồng thời xác định được các điều kiện xử lý tối ưu cho từng quá trình, cụ thể như sau:

- Điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý chất màu AOII bằng quá trình Fenton sử dụng vật liệu xúc tác nano Fe^0 là: pH 3, nồng độ nano Fe^0 200 ppm, nồng độ H_2O_2 500 ppm, nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm, thời gian xử lý 60 phút, hiệu suất xử lý AOII đạt 98,7%, hiệu suất xử lý COD đạt 73,72%.

- Điều kiện thích hợp nhất cho quá trình xử lý chất màu AOII bằng quá trình Catazone sử dụng vật liệu xúc tác nano ZnO là: pH kiềm, nồng độ nano ZnO 100 ppm, nồng độ chất màu ban đầu 100 ppm, thời gian xử lý 60 phút, hiệu suất xử lý AOII đạt 51,4%, hiệu suất xử lý COD đạt 43,7%.

Kiến nghị

Các kết quả nghiên cứu thu được mở ra triển vọng ứng dụng quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng vật liệu nano như quá trình nano - Fenton hoặc nano - Catazone trong xử lý nước thải công nghiệp chứa chất màu, đặc biệt là ngành công nghiệp dệt nhuộm, có thể nghiên cứu sâu hơn để đưa vào hệ xử lý nhằm thay thế cho một vài công đoạn hoặc nâng cao hiệu quả xử lý cho toàn hệ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao Hữu Trọng, Hoàng Thị Lĩnh, 2003, *Giáo trình Lý thuyết màu sắc và nguyên tắc tổng hợp thuốc nhuộm*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật.
2. Diego R. Manentiabc, Petrick A. Soaresc, Aparexito N. Módenesb, Fernando R. Espinoza Quiñonesb, Rui A. R. Boaventurac, Rosângela Bergamascoa, Vítor J. P. Vilar, 2015. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* volume 266, pp 203-212.
3. Garrido-Ramírez E. G., Theng B. K. G., Mora M. L., 2010, Clays and ôxyte minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Applied Clay Science*, 47, pp. 182-192.
4. 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.
5. Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B., 2010, The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B*, 99, 27-42.
6. Heinz Mustroph, 2014, Dyes, General Survey, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Available at https://doi.org/10.1002/14356007.a09_073.pub2.
7. Hassan, M. M. and Carr, C. M., 2018. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehousa effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209(1), pp 201-219.
8. Shamey, R. and Zhao, X., 2014, *Modelling, simulation and control of the dyeing process*, Amsterdam: Elsevier.
9. Grégorio Crini, 2006, Nonconventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, 97 (9), pp 1061–1085.
10. V.K. Gupta, Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review, *Journal Environmental Management*, 90 (8), pp 2313–2342.
11. Mohd Rafatullah, Rokiah Hashim Othman Sulaiman, Anees Ahmad, 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1–3), pp 70–80.

12. Chandrakant R. Holkar, Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari, Naresh M. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit, 2016, A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, *Journal Environmental Management*, 182, pp 351–366.

13. Jafar Abdi, Manouchehr Vossoughi, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Iran Alemzadeh, 2017, Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal, *Chemical Engineering Journal*, 326, pp 1145–1158.

14. Thai Anh Nguyen, Ruey-Shin Juang, 2013, Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review, *Chemical Engineering Journal*, 209, pp 109–117.

15. M.S. El-Geundi, H.M. Ismail, K.M.E. Attyia, 1995, Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuffs, *Adsorption Science Technology*, 12 (2), pp 109–117.

16. Jin X, Liu G, Xu Z, Yao W, 2007, Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 74, pp 239-243.

17. Afif Hethnawi, Nashaat N. Nassar, Abdallah D. Manasrah, Gerardo Vitale, 2017, Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column, *Chemical Engineering Journal*, 320, pp 389–404.

18. Rita. Kant, 2012, Textile dyeing industry an environmental hazard, *Natural Science*, 04 (01), pp 22-26.

19. S. Montoya-Suarez, F. Colpas-Castillo, E. Meza-Fuentes, J. Rodriguez-Ruiz, R. Fernandez-Maestre, 2015, Activated carbons from waste of oil-palm kernel shells, sawdust and tannery leather scraps and application to chromium(VI), phenol, and methylene Blue dye adsorption, *Water Science Technology*, 73 (1), pp 21–27].

20. Muhammad A. Rauf, S. Salman Ashraf, 2012, Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes, *Chemical Engineering Journal*, 209, pp 520–530.

21. Myrna Solís, Aida Solís, Herminia Inés Pérez, Norberto Manjarrez, Maribel Flores, 2012, Microbial decolouration of azo dyes: a review, *Process Biochemistry*, 47 (12), pp 1723–1748.

22. Rony Mia, Md Selim, Al Mojnun Shamim, Miraduzzaman Chowdhury, Suraiya Sultana, Manijah Armin, Musfic Hossain, Rozina Akter, Shuvo Dey, Hasnun Naznin, 2019, Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommendation for mitigation, *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 5(4), pp 220-226.

23. Begum, R.A., Zaman, M. W., Mondol, A.T.M.I., Islam, M.S. and Hossian, K.M.F, 2011, Effects of Textile Industrial Waste water and uptake of Nutrients of the Yield of Rice. *Bangladesh Journal of Agricultural Research*, 36(2):320-321.

24. Kanan, A. H., Marine, S.S., Raihan, F., Redwan, M. and Miah, M. D., 2014, Textile effluents change Physiochemical parameters of Water and Soil threat for Agriculture, *African Journal of Agronomy*, 10: 219-223.

25. Azmy, S.A. M, 2013, Sri Lanka report on coastal pollution loading and water quality criteria, *BOBLME Country report on pollution - Sri Lanka BOBLME-2011-Ecology*, pp 14:31.

26. Bộ công thương, 2010, *Tài liệu sản xuất sạch hơn ngành dệt nhuộm*.

27. Nguyen Thi Phuong Loan, 2011, Greening Textile Industry in Vietnam, Thesis, Wageningen University, Wageningen.

28. Khan, S., and Malik, A., 2018, Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of textile dye. *Environmental Science and Pollution Research - International*, 25(5), pp 4446-4458.

29. Setiadi, T., Andriani, Y. and Erlania, M., 2006, Treatment of textile wastewater by a combination of anaerobic and aerobic processes: A denim processing plant case. In S Ohgaki, K Fukushi, H Katayama, S Takizawa & C Polprasert (Eds.), *Southeast Asian Water environment 1: Selected papers from the first International symposium on Southeast Asian Water environment*

(*Biodiversity and Water environment*), Bangkok, Thailand, October 2003, pp 159-166.

30. Vikrant, K., Giri, B. S., Raza, N., Roy, K., Kim, H., Rai, B. N., et al, 2018, Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. *Bioresource Technology*, 253, pp 355-367.

31. Sandhya. S., 2010. Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: Role of azoreductase. In H. A. Erkurt (Ed.), *Biodegradation of azo dyes. The handbook of environmental chemistry* (vol 9), pp 39-57, Berlin, Heidelberg: Springer.

32. Vargas, A. M. M., Paulino, A. T. & Nozaki, J., 2009, Effects of daily nickel intake on the bio-accumulation, body weight and length in tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 91(4), pp 751-759.

33. Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y. & Shimada, Y., 2016, Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes, *Water Research*, 100, pp 458-465.

34. Rawat, D., Mishra, V. & Sharma, R. S., 2016. Detoxification of azo dyes in context of environmental processes. *Chemosphere*, 155, pp 591-605.

35. Copaciu, F., Opris, O., Coamn, V., Ristoiu, D., Niinemet, U. & Copolovici, L., 2013, Diffuse water pollution by anthraquinone and azo dyes in environment importantly alters foliage volatiles, carotenoids and physiology in wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(3), 1478.

36. Christie, R. M., 2007, *Environmental aspects of textile dyeing*, Elsevier.

37. Clark, M (Ed.), 2011, *Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes*, Elsevier.

38. Hunger, K., 2003, *Industrial: Chemistry, properties and applications*, Weinheim: Wiley-VCH.

39. Tiwari, S., Tripathi, A. & Gàu, R., 2016, Bioremediation of plant refuges and xenobiotics. In R. L. Singh (Ed), *Principles and applications of environmental biotechnology for a sustainable future*, pp 85-142. Singapore: Springer Science.

40. Galán, J., Rodríguez, A., Gómez, J.M., 2013, Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 219, pp 62-68.

41. Ashoka, H.S., Inamdar, S.S., 2010, Adsorption Removal Methyl Red from Aqueous Solution with treated Sugar Bagasse and Activated carbon. *Global Journal of Environmental Research*, 4(3), pp 175-182.

42. Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., 2012, Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 403, pp 69-78.

43. Rehman, MSU., Munira, M., Ashfaqa, M., Rashid, N., Nazar, M.F., 2013. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, pp 54-62.

44. Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, V.D., Mahamuni, N.M, Pandit, A.B., 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, pp 351-366.

45. Chollom, M.N., Rathilal, S., Pillay, V.L., Alfa, D., 2015, The applicability of nanofiltration for the treatment and reuse of textile reactive dye effluent. *Water SA*, 41, 398-405.

46. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., Hamitouche, H., 2010, Electro-coagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chemical Engineering and Processing* 49 (11), 1176-1182.

47. Daneshvar, N., Khataee, A.R., Amani Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., 2007, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), pp 566-572.

48. Raghuanand, S., Basha, A., 2007, Chemicalorelectrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), pp 324-330.

49. Dawood, S., Sen, T.K., 2014. Review on dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non- Conventional Adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1, 1-11.

50. Pazdzior, K., Wrebiak, J., Klepacz-Smotka, A., Gmurek, M., Bilinska, L., Kos, L., et al, 2017, Influence of ozonation and biodegradation on t oxycity of industrial textile wastewater, *Journal of Environmental Management*, 195, pp 166-173.

51. Imran, M., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., Mumtaz, M. W. & Arshad, M., 2015, Microbio biotechnology for decolorization of textile wastewater. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(1), pp 73-92.

52. Pajot, H. F., Figueroa, I. I., Spencer, J. F. & Farina, J. I., 2008, Phenotypical and genetic characterization of *Trichosporon sp.* HP.2023. A yeast isolate from Las Yungas rainforest (Tucuman, Argentin) with dye-decolorizing ability. *Antonie van Leeuwenhoek*, 94(2), pp 233-244.

53. Toor, M.K., 2010, Enhancing adsorption capacity of Bentonite for dye removal: Physiochemical modification and characterization in Department of Chemical Engineering. *University of Adelaide*. p. 209.

54. Susana Rodríguez Couto, Johann Faccelo Osma, José Luis Toca Herrera, 2009, Removal of synthetic dyes by an eco-friendly strategy, *Engineering in Life Sciences*, 9 (2), pp 116-123.

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

56. M. Sathasivam, S. Shanmugapriya, V. Yogeshwaran, A. K.Priya, 2019, Industrial Waste Water Treatment Using Advanced  xydation Process - A Review, *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 8(3), pp 485-488.

57. 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.

58. Tang WZ, 2003, *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. CRC Press.

59. Govindaraj Divyapriya, Indumathi M. Nambi, and Jaganathan Senthilnathan, 2016, Nanocatalysts in Fenton Based Advanced Ôxydation Process for Water and Wastewater Treatment, *Journal of Bionanoscience*, Vol. 10, pp 356–368

60. Damodhar Ghime and Prabir Ghosh, 2020, Advanced Ôxydation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds, Advanced Ôxydation Processes - Applications, Trends, and Prospects in book *Advanced Ôxydation Processes: Applications, Trends, and Prospects*, Publisher IntechOpen

61. José Antonio Garrido-Cardenas, Belén Esteban-García, Ana Agüera, José Antonio Sánchez-Pérez and Francisco Manzano-Agugliaro, 2020, Article Wastewater Treatment by Advanced Ôxydation Process and Their Worldwide Research Trends, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17,170

62. Amor, C.; Marchão, L.; Lucas, M.S.; Peres, J.A., 2019, Application of advanced ôxydation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water*, 11, 205

63. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011, Combination of Advanced Ôxydation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Tatal Envirinment*, 409(20), pp 4141-4166

64. D. R. Manenti, A. Módenes, P. Soares, F. Espinoza-Quiñones, R. Boaventura, R. Bergamasco, V. Vilar, 2014, Assessment of a multistage syste based on electrocoagulation, solar photo Fenton and biological ôxydation processes for real textile wasterwater, *Chemical Engineering Journal*, 252, pp 120-130.

65. C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Aguera, S. Malato, 2009, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Water Research*, Vol. 43, pp 661-668.

66. A. Zapata, I. Oller, C. Sirtori, A. Rodríguez, J. Sánchez-Pérez, A. Lopez, M. Mezcua, S. Malato, 2010, Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 160, pp 447-456.

67. 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.

68. Genthe, B., Le Roux, W.J., Schachtschneider, K., Oberholster, P.J., Aneck-Hahn, N.H., Chamier, J., 2013, Health risk implications from simultaneous exposure to multiple environmental contaminants, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 93, pp 171-179.

69. Bueno, M.J.M., Gomez, M.J., Herrera, S., Hernando, M.D., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2012, Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 2164, pp 267-273.

70. Petrovic, M., Eljarrat, E., Lopez De Alda, M.J., Barceló, D., 2004, Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(3), pp 549-562.

71. Pérez-Estrada L.A., Malato S., Agüera A.; Fernández-Alba A. R., 2007, Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs, *Catalysis Today*, 129(1-2), pp 207-214.

72. Klammerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A., 2013, Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47, pp 833-840.

73. Jacqueline A. Malvestiti, Alberto Cruz-Alcalde, Núria López-Vinent, Renato F. Dantas, Carme Sans, 2019, Catalytic ozonation by metal ions

for municipal wastewater disinfection and simultaneous micropollutants removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, 259:118104

74. Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH, 2002, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, 32(4); pp 297-336

75. Deng Y, 2009, Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: a review. *International Journal Environment and Waste Management*, 4(3), pp 366-84.

76. X. Zhu, X. Zhang, 2016, Modeling the formation of TOCl, TOBr and TOI during chlor (am) ination of drinking water, *Water Research*, 96, pp 166-176

77. I. García-Fernández, M.I. Polo-López, I. Oller, P. Fernández-Ibáñez, 2012, Bacteria and fungi inactivation using Fe³⁺/sunlight, H₂O₂/sunlight and near neutral photo-Fenton: a comparative study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121, pp 20-29

78. J.Y. Kim, C. Lee, D.L. Sedlak, J. Yoon, K.L., 2012, Inactivation of MS2 coliphage by Fenton's reagent, *Water Research*, 44, pp 2647-2653

79. E.R. Bandala, L. González, J.L. Sanchez-Salas, J.H. Castillo, 2012, Inactivation of Ascaris eggs in water using sequential solar driven photo-Fenton and free chlorine, *Journal of Water and Health*, 10, pp 20-30.

80. Huang, J.J.; Hu, H.Y.; Wu, Y.H.; Wei, B.; Lu, Y., 2013, Effect of chlorination and ultraviolet disinfection on tetA-mediated tetracycline resistance of Escherichia coli, *Chemosphere*, 90 (8), pp 2247-2253

81. Michael I, Hapeshi E, Michael C, Varela AR, Kyriakou S, Manaia CM, et al. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. *Water Res*, 46, pp 5621-34.

82. Nese Ertugay, Filiz Nuran Acar, 2017, Removal of COD and color from direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study, *Arab. J. Chem.* 10, pp S1158–S1163.

83. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, 2004, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* 55 (1), pp 35–43.

84. Whelan A. M et al, 2015, Nanotechnology Solutions for Global Water Challenges, in book *Water Challenges and Solutions on a Global Scale*, Publisher ACS ebook.

85. Amimul Ahsan, Ahmad Fauzi Ismail, 2019, *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Application*, Elsevier Inc.

86. Yan J, Tang H, Lin Z, Anjum MN, Zhu L., 2012, Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 87, pp 111-117.

87. Yan J., Tang H., Lin Z., Anjum M. N., Zhu L., 2012, Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 87, pp 111-117.

88. Shin S., Yoon H., Jang J., 2008, Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications*, 10, pp 178-182.

89. Lam F. L. Y., Hu X., 2007, A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range. *Catalysis Communications*, 8, pp 2125-2129.

90. Liu S. Q., Feng L. R., Xu N., Chen Z. G., Wang X. M., 2012, Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. *Chemical Engineering Journal*, 203, pp 432-439.

91. Elissandro Soares Emídio, Peter Hammer, Raquel F Pupo Nogueira, 2019, Simultaneous degradation of the anticancer drugs 5-fluorouracil and cyclophosphamide using a heterogeneous photo-Fenton process based on copper-containing magnetites ($\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$), *Chemosphere* 241: 124.990.

92. Valdés-Solís T., Valle-Vigón P., Álvarez S., Marbán G., Fuertes A. B., 2007, Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. *Catalysis Communications*, 8, pp 2037-2042.

93. Zelmanov G., Semiat R., 2008, Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Research*, 42, pp 492-498.

94. S.C. Kwon, M. Fan, T.D. Wheelock, B. Saha, 2007, Nano and micro iron oxide catalysts for controlling the emission of carbon monoxide and methane, *Separation and Purification Technology Journal*, 58, pp 40-48.

95. Ai Z., Lu L., Li J., Zhang L., Qiu J., Wu M., 2007, Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine B by a novel sono-Fenton process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, pp 4087-4093.

96. Li J., Ai Z., Zhang L., 2009, Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment, *Journal Hazardous Materials*, 164, pp 18-25.

97. Ding X., Ai Z., Zhang L., 2012, Design of a visible light driven photoelectrochemical/electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment. *Journal Hazardous Materials*, 239-240, pp 233-240.

98. Zhai X, Chen Z, Zhao S, Wang H, Yang L., 2010, Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. *Journal Environmental Science*, 22(10), pp 1527-1533.

99. Jung H., Kim J. W., Choi H., Lee J. H., Hur H. G., 2008, Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, pp 208-213.

100. Y. Yang, J. Ma, Q. Qin, X. Zhai, 2007, Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267, pp. 41-48.

101. 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.

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

103. 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.

104. 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

105. 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.

106. Y. Liu, A. Zhou, Y.L. Liu, J.L. Wang, 2018, Enhanced degradation and mineralization of 4-chloro-3-methyl phenol by Zn-CNTs/O₃ system, *Chemosphere*, 191, pp 54-63.

107. Esrafil Asgari, Mahdi Farzadkia, Ali Esrafil, Mojtaba Yegane Badi, Sevda Fallah Jokandan, Hamid Reza Sobhi, 2020, Application of a photocatalytic ozonation process using TiO₂ magnetic nanoparticles for the removal of Ceftazide from aqueous solution: Evaluation of performance, comparative study and mechanism, *Optik*, 212, 164667.

108. Ashish Sharma, Manisha Verma and A. K. Haritash, 2016, Degradation of toxic azo dye (AO 7) using Fenton's process, *Advances in Environmental Research*, Vol 5, No 3, PP 189-200.

109. R. B. Baird, A. D. Eaton, Editors E. W. Rice, 2017, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, *Publisher: American Water Works Association (AWWA, WEF and APHA)*.

110. Marco S. Lucas, Jose A., 2006, Peres Decolorisation of azo dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo Fenton oxydation, *Dyes Pigments*, 71, pp 236-244.
111. K. Barbusinski, J. Majewski, 2003, Degradation of azo dye acid red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder, *Polish Journal Environmental Studies*, 12, pp 151-155.
112. Pignatello J J., 1992, Dark and photoassisted Fe^{3+} -Catalyzed degradation of chlorophenol herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 26, pp 944-951.
113. Y.Y. Zhang, C. He, V.K. Sharma, X.Z. Li, S.H. Tian, Y. Xiong, 2011, A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxydation for treatment of acid orange II-containing wastewater, *Separation and Purification Technology*, 80, pp 45-51
114. K.A.M. Ahmed, H. Peng, K.B. Wu, K.X. Huang, 2011, Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnO_x) and their electrochemical and photocatalytic properties, *Chemical Engineering Journal*, 172, pp 531-539.
115. Ji F, Li C, Zhang J, Deng L, 2011, Efficient decolorization of dye pollutants with $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *Desalination*, 269, pp 284-290.
116. Zhang F, Feng C, Li W, Cui J, 2014, Indirect electrochemical oxydation of dye wastewater containing acid orange 7 using Ti/ RuO_2 -Pt electrode. *International Journal Electrochemical Science*, 9, pp 943-954.
117. M. F. R. Pereira, A. G. Goncalves, J. J. M. Orfao, 2014, Carbon materials as catalysts for the ozonation of organic pollutants in water, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, vol 14, pp 18-24.
118. Y. Guo, L. Yang, X. Wang, 2012, The application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment, *Journal of Environment and Analytical Toxicology*, vol 20(6).
119. A.M. Abdelsamad, T.A. Gad Allah, F.A. Mahmoud, M.I. Badawy, 2018, Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ ZnO thin films, *Journal of Water Process Engineering*, 25, pp. 88-95.

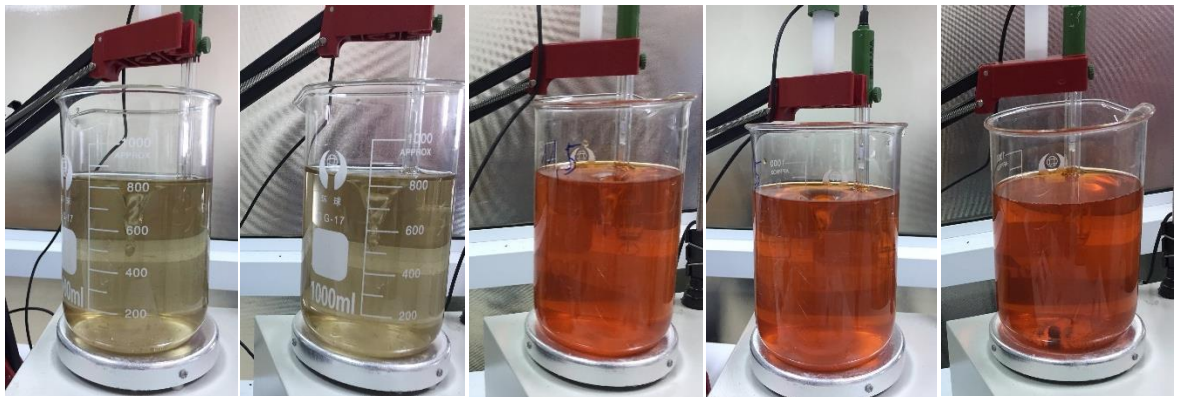
120. Y. Liu, H. Lv, S. Li, X. Xing, G. Xi, 2012, Preparation and photocatalytic property of hexagonal cylinder-like bipods ZnO microcrystal photocatalyst, *Dyes and Pigments*, 95, pp. 443-449.

121. R. Ebrahimi, A. Maleki, Y. Zandsalimi, R. Ghanbari, B. Shahmoradi, R. Rezaee, M. Safari, S.W. Joo, H. Daraei, S.H. Puttaiah, 2019, Photocatalytic degradation of organic dyes using WO₃-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, pp. 297-305.

PHỤ LỤC



Hệ thí nghiệm Fenton



pH 2

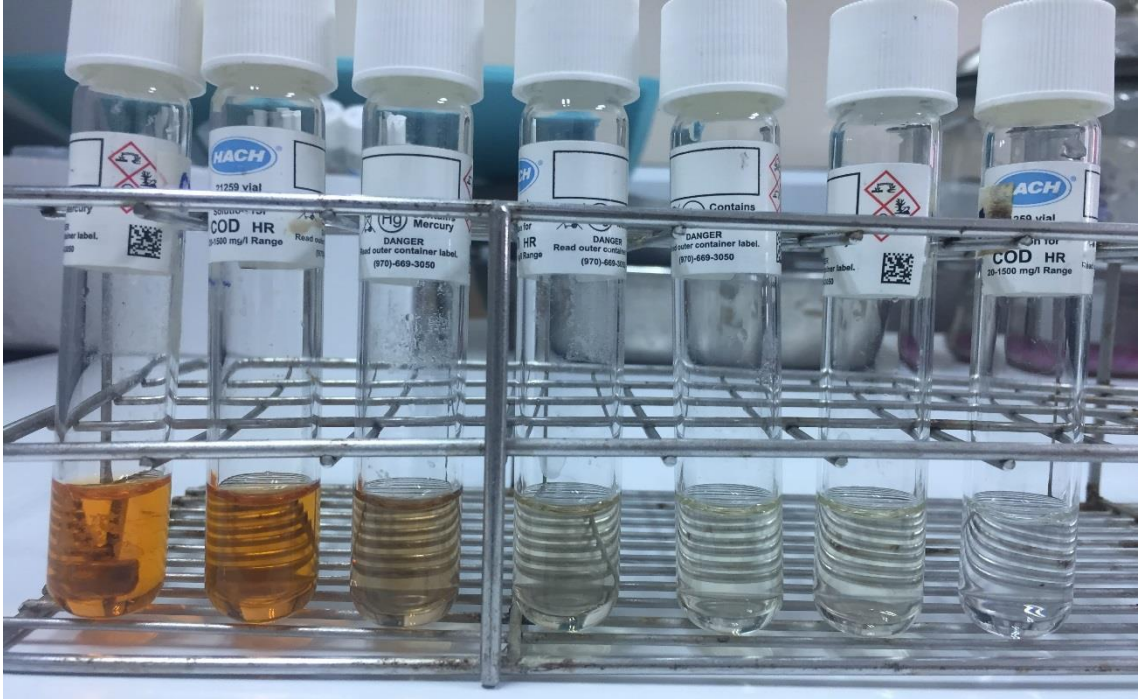
pH 3

pH 4

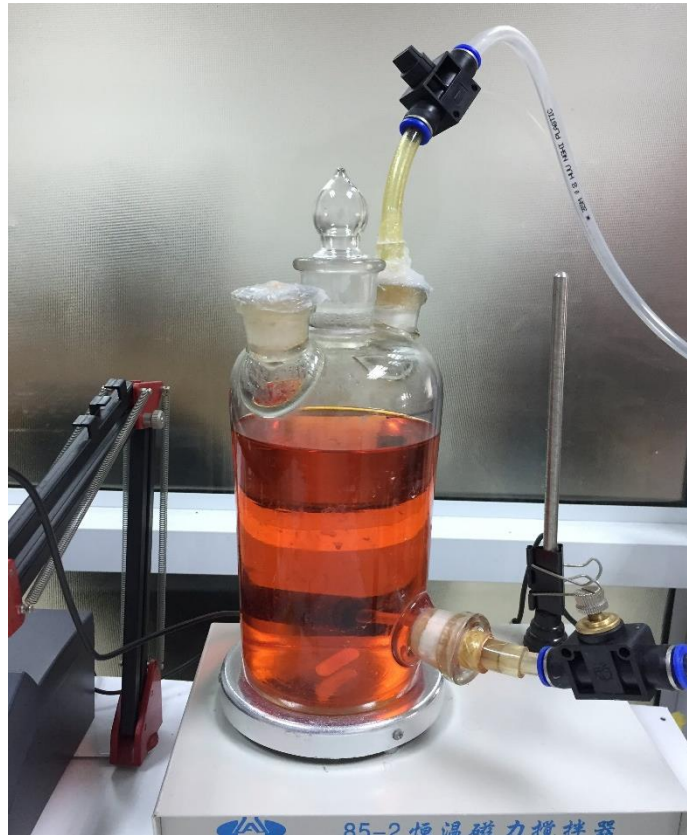
pH 5

pH 7

Màu sắc dung dịch sau xử lý nano - Fenton tại các giá trị pH khác nhau trong điều kiện $[AOII]=100$ ppm, $[Fe^{\circ}]=100$ ppm, $t=90$ phút



Sự thay đổi màu sắc dung dịch theo thời gian trong quá trình xử lý nano - Fenton ở điều kiện xử lý tối ưu: pH 3, $[\text{Fe}^0]=200$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ ppm, $t=90$ phút



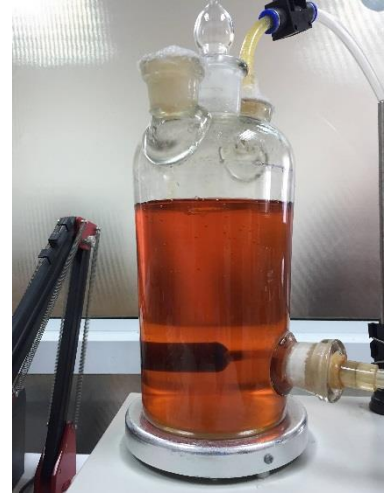
Bình phản ứng hệ nano - Catazone



pH 3,41



pH 7,57



pH 10,71

Màu sắc dung dịch sau xử lý nano - Catazone tại các giá trị pH khác nhau trong điều kiện [AOII]=100 ppm, [ZnO]=100 ppm, t=60 phút



[ZnO]=50 ppm



[ZnO]=100 ppm



[ZnO]=200 ppm

Màu sắc dung dịch sau xử lý nano - Catazone tại các nồng độ nano ZnO khác nhau trong điều kiện [AOII]=100 ppm, pH 10,71, t=60 phút



[AOII]=50 ppm



[AOII]=100 ppm



[AOII]=200 ppm

Màu sắc dung dịch sau xử lý nano - Catazone tại các nồng độ chất màu ban đầu khác nhau trong điều kiện [ZnO]=100 ppm, pH 10,71, t=60 phút