

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ VÂN ANH

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DUNG DỊCH FERRATE (FeO_4^{2-}) BẰNG
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội – 2025

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC

VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

NGUYỄN THỊ VÂN ANH

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP DUNG DỊCH FERRATE (FeO_4^{2-}) BẰNG
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9440119

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ



Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

TS. Mai Thị Thanh Thùy

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Phan Thị Bình

Hà Nội – 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "*Nghiên cứu tổng hợp dung dịch ferrate (FeO_4^{2-}) bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải*" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày 29 tháng 10 năm 2025

Tác giả luận án

(Ký và ghi rõ họ tên)



Nguyễn Thị Vân Anh

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Mai Thị Thanh Thủy và PGS.TS. Phan Thị Bình đã tận tâm hướng dẫn, truyền đạt kiến thức và kinh nghiệm quý báu trong suốt quá trình em thực hiện luận án. Sự chỉ dẫn tận tình, những góp ý chân thành, cùng sự hỗ trợ kịp thời của thầy, cô đã giúp em hoàn thành công việc một cách tốt nhất.

Em xin trân trọng cảm ơn Ban Giám đốc, các phòng ban chức năng, cùng đội ngũ giảng viên và nhân viên tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi và hỗ trợ em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

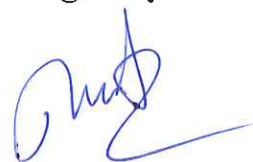
Em xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo và các đồng nghiệp tại Viện Hoá học đã luôn đồng hành, chia sẻ và hỗ trợ em trong công việc và trong quá trình học tập, nghiên cứu.

Em xin gửi lời cảm ơn chân thành đến các anh chị em đồng nghiệp trong Phòng Điện hóa, Viện Hóa học, vì sự hỗ trợ nhiệt tình, sự động viên quý báu, cùng những đóng góp chuyên môn thiết thực trong suốt quá trình tôi hoàn thành và bảo vệ luận án. Xin trân trọng cảm ơn phòng Điện hoá đã hỗ trợ toàn bộ học phí và kinh phí trong quá trình học tập và thực hiện luận án tiến sĩ của em.

Cuối cùng, em xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới gia đình, người thân và bạn bè đã luôn là động lực và là chỗ dựa tinh thần để em vượt qua mọi khó khăn trong quá trình thực hiện luận án.

Xin trân trọng cảm ơn!

Tác giả luận án



Nguyễn Thị Vân Anh

MỤC LỤC

MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC BẢNG	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	ix
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	4
1.1. Tổng quan chung về ferrate	4
1.1.1. Cấu trúc, trạng thái tồn tại	4
1.1.2. Các phương pháp tổng hợp.....	5
1.1.2.1. Phương pháp nhiệt	5
1.1.2.2. Phương pháp ướt.....	6
1.1.2.3. Phương pháp điện hóa.....	7
1.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp ferrate điện hóa.....	9
1.1.3.1. Anot.....	9
1.1.3.2. Chất điện ly	12
1.1.3.3. Nhiệt độ	13
1.1.3.4. Mật độ dòng điện.....	14
1.1.3.5. Thời gian điện phân	14
1.1.4. Độ bền của dung dịch ferrate	16
1.1.4.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền	16
1.1.4.2. Cơ chế phân hủy của ferrate.....	17
1.2. Ứng dụng của ferrate.....	19
1.2.1. Trong xử lý nước và nước thải	19
1.2.1.1. Vai trò của ferrate là chất oxi hóa	20
1.2.1.2. Vai trò của ferrate là chất khử trùng.....	23
1.2.1.3. Vai trò của ferrate là chất keo tụ	25

1.2.2. Trong xử lý chất màu dệt nhuộm	26
1.2.2.1. Giới thiệu về thuốc nhuộm.....	26
1.2.2.2. Các phương pháp xử lý chất màu	28
1.2.2.3. Xử lý chất màu bằng ferrate	29
1.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước	32
1.3.1. Tình hình nghiên cứu ngoài nước	32
1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	33
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	36
2.1. Thực nghiệm	36
2.1.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị thí nghiệm	36
2.1.1.1. Hóa chất	36
2.1.1.2. Các loại điện cực	36
2.1.1.3. Dụng cụ, thiết bị thí nghiệm.....	36
2.1.2. Tiến hành thí nghiệm	37
2.1.2.1. Tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá	37
2.1.2.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu anot	39
2.1.2.3. Nghiên cứu tính chất hóa lý của bề mặt anot thay đổi theo thời gian.....	39
2.1.2.4. Nghiên cứu độ bền của dung dịch ferrate	39
2.1.2.5. Xử lý chất màu azo bằng ferrate.....	40
2.1.3. Công thức tính toán.....	41
2.1.3.1. Tính toán hiệu suất tổng hợp ferrate.....	41
2.1.3.2. Năng lượng tiêu thụ riêng	41
2.1.3.3. Hiệu suất xử lý chất màu.....	41
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	42
2.2.1. Các phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa	42
2.2.1.1. Phương pháp phân cực dòng tĩnh	42
2.2.1.2. Phương pháp quét thế tuần hoàn	43

2.2.1.3. Phương pháp tổng trở điện hoá	44
2.2.2. Các phương pháp nghiên cứu thành phần, cấu trúc, hình thái học bề mặt của anot	45
2.2.2.1. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM	45
2.2.2.2. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X.....	46
2.2.2.3. Phương pháp quang phổ Raman	46
2.2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X	46
2.2.3. Phương pháp phân tích nồng độ ferrate, chất màu	47
2.2.3.1. Phương pháp quang phổ UV-vis	47
2.2.3.2. Phương pháp sắc ký lỏng khối phổ LC-MS.....	48
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	49
3.1. Nghiên cứu tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa	49
3.1.1. Nghiên cứu lựa chọn vật liệu anot.....	49
3.1.1.1. Nghiên cứu tính chất điện hoá của vật liệu anot	49
3.1.1.2. Ảnh hưởng của vật liệu anot tới quá trình tổng hợp ferrate....	58
3.1.1.3. Nghiên cứu cấu trúc, đặc điểm hình thái học của vật liệu anot	61
3.1.2 Nghiên cứu điều kiện tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa sử dụng anot gang cầu	65
3.1.2.1. Ảnh hưởng của dung dịch điện ly	65
3.1.2.2. Ảnh hưởng của mật độ dòng	66
3.1.2.3. Ảnh hưởng của thời gian điện phân.....	68
3.1.2.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ S/V.....	69
3.2. Nghiên cứu sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt vật liệu anot gang cầu theo thời gian tổng hợp.....	70
3.2.1. Nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc và hình thái học của anot gang cầu theo thời gian tổng hợp	70
3.2.2. Nghiên cứu thành phần của lớp thụ động.....	73
3.2.2.1. Phân tích phổ EDS.....	73

3.2.2.2. Phân tích phổ Raman	75
3.2.3. Ảnh hưởng của lớp thụ động tới tính chất điện hóa của anot.....	78
3.2.3.1. Phổ quét thế tuần hoàn CV.....	78
3.2.3.2. Phổ tổng trở điện hoá EIS	79
3.2.4. Ảnh hưởng của lớp thụ động tới quá trình tổng hợp ferrate	80
3.3. Nghiên cứu độ bền của dung dịch ferrate đã tổng hợp	81
3.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng tới độ bền của dung dịch ferrate.	81
3.3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	81
3.3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ ferrate ban đầu.....	82
3.3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH.....	83
3.3.2. Động học quá trình tự phân hủy của ferrate	84
3.4. Nghiên cứu xử lý chất màu azo methyl da cam (MO) và reactive red 195 (RR195) bằng ferrate	87
3.4.1. Nghiên cứu điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý chất màu.....	87
3.4.1.1. Ảnh hưởng của pH.....	87
3.4.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ	88
3.4.1.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol ferrate/chất màu	89
3.4.2. Ảnh hưởng của một số ion vô cơ tới quá trình xử lý chất màu	91
3.4.3. Cơ chế phân hủy chất màu azo bằng ferrate.	93
3.4.4. So sánh hiệu quả phân hủy chất màu azo bằng ferrate với các phương pháp khác.....	936
KẾT LUẬN	99
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	100
DANH SÁCH CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ	101
TÀI LIỆU THAM KHẢO	102
PHỤ LỤC.....	PL1

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng anh	Tiếng Việt
Abs	Absorbance	Độ hấp thụ quang
ADN	Acid Deoxyribonucleic	-
aq	aqueous	Dung dịch nước
AOP	Advance oxidation process	Quy trình oxi hóa nâng cao
BDD	Boron doped diamond	Kim cương biến tính bởi boron
BOD	Biological oxygen demand	Nhu cầu oxi sinh học
CAS	Chemical Abstracts Service	-
COD	Chemical oxygen demand	Nhu cầu oxi hóa học
CV	Cyclic voltammetry	Quét thế tuần hoàn
DI	Ductile iron	Gang cầu
E	Volt	Điện thế
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
EEC	Equivalent electrical circuit	Sơ đồ mạch điện tương đương
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa
GCI	Grey cast iron	Gang xám
MB	Methyl blue	Xanh methylen
MO	Methyl Orange	Metyl da cam
MS	Mild steel	Thép CT3
NHE	Normal hydrogen electrode	Điện cực hydro chuẩn
NOM	Nature organic matter	Hợp chất hữu cơ tự nhiên
RR195	Reactive Red 195	Reactive Red 195
s	Solid	Rắn
S	-	Diện tích điện cực anot
SEC	Specific energy consumption	Năng lượng tiêu thụ riêng
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TDS	Total Dissolved Solids	Tổng lượng chất rắn hoà tan
TOC	Total organic carbon	Tổng lượng cacbon
TSS	Total suspended solids	Tổng chất rắn lơ lửng

V	-	Thế tích dung dịch điện ly
vs.	Versus	So với
XRD	X-ray Difrraction	Giản đồ nhiễu xạ tia X
UV-vis	Ultraviolet-Visible	Tử ngoại – nhìn thấy

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số tính chất của gang cầu, gang xám và thép CT3.....	11
Bảng 1.2. Phương trình phản ứng phân hủy theo sơ đồ hình 1.7	18
Bảng 1.3. Thế khử của một số chất oxi hóa, khử trùng sử dụng trong xử lý nước và nước thải	20
Bảng 1.4. Ưu nhược điểm của một số chất oxi hóa và khử trùng	25
Bảng 1.5. Ưu và nhược điểm sử dụng các chất keo tụ khác nhau.....	26
Bảng 1.6. Đặc tính nước thải dệt nhuộm.....	27
Bảng 1.7. Đánh giá xử lý chất màu khác nhau bằng ferrate.....	30
Bảng 1.8. Tính chất của các chất màu MO và RR 195	31
Bảng 2.1. Thành phần vật liệu anot dùng cho tổng hợp ferrate điện hóa.....	36
Bảng 3.1. Giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương hình 3.5d của các vật liệu anot tại các nhiệt độ khác nhau.	56
Bảng 3.2. So sánh hiệu suất tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá trên các vật liệu anot khác nhau.	61
Bảng 3.3. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trên bề mặt DI sau các thời gian điện phân khác nhau	75
Bảng 3.4. Thời gian bán hủy của ferrate tại các nồng độ khác nhau	85
Bảng 3.5. Hằng số tốc độ phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau.....	86
Bảng 3.6. Sản phẩm hình thành sau quá trình phân hủy MO.....	96
Bảng 3.7. So sánh các phương pháp trong xử lý MO.....	97
Bảng 3.8. So sánh các phương pháp trong xử lý RR195	98

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc của ferrate	4
Hình 1.2. Sự tồn tại các dạng khác nhau của ferrate trong môi trường nước	5
Hình 1.3. Mô hình điện hóa tổng hợp ferrate bằng phương pháp anot hòa tan	7
Hình 1.4. Biểu đồ Pourbaix Fe-H ₂ O	12
Hình 1.5. Đường E-t của điện cực anot sắt xếp tại mật độ dòng khác nhau	15
Hình 1.6. Ảnh SEM của anot sắt lưới trước (a) và sau 8 h (b) tổng hợp	15
Hình 1.7. Cơ chế phân hủy ferrate trong môi trường nước	18
Hình 1.8. Cơ chế phân hủy từ Fe(VI) thành Fe(IV)	19
Hình 1.9. Cơ chế phản ứng oxi hóa hợp chất hữu cơ bằng ferrate	23
Hình 1.10. Sơ đồ khử trùng của ferrate.....	24
Hình 2.1. Mô hình tổng hợp ferrate điện hóa	37
Hình 2.2. Nguyên lý áp dòng không đổi theo thời gian (a) và sự biến đổi của E theo t (b)	43
Hình 2.3. Quan hệ giữa dòng và thế trong quét thế tuần hoàn.....	43
Hình 2.4. Mạch điện tương đương của bình điện phân	44
Hình 2.5. Ảnh SEM của bề mặt vật liệu anot a) sắt xếp, b) gang xám, c) sắt lưới, d) sắt cuộn	45
Hình 2.6. Phổ UV-vis của dung dịch ferrate.....	8
Hình 3.1. Phổ CV của các vật liệu anot (a) DI, (b) GCI, (c) MS trong dung dịch NaOH 14 M tại các tốc độ quét khác nhau, (d) So sánh phổ CV giữa các vật liệu tại tốc độ quét 150 mV/s (nhiệt độ 20 °C).	49
Hình 3.2. Phổ CV của các vật liệu anot (a) DI, (b) GCI, (c) MS trong dung dịch NaOH 14 M tại các nhiệt độ khác nhau. (d) So sánh phổ CV giữa các vật liệu anot tại 40 °C (Tốc độ quét thế 100 mV/s).	50
Hình 3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế tới cường độ pic (a) O1, (b) O2, (c) O3, (d) R4 của các vật liệu điện cực DI, GCI, MS.	53
Hình 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cường độ pic (a) O1, (b) O2, (c) O3, (d) R4 của các vật liệu điện cực DI, GCI, MS	53
Hình 3.5. Phổ Nyquist của các vật liệu (a) DI, (b) GCI, (c)MS ở các nhiệt độ khác nhau, (d) EEC (I) của DI và GCI, (II) của MS. (Sai số: <7 %).....	55

Hình 3.6. Phổ tổng trở dạng Bode tại các nhiệt độ khác nhau của các vật liệu.....	57
Hình 3.7. Ảnh hưởng của các vật liệu anot DI, GCI, MS tới (a) nồng độ ferrate tạo thành, (b) hiệu suất tổng hợp tại các thời gian khác nhau.	58
Hình 3.8. Ảnh hưởng của các vật liệu anot tới (a) nồng độ ferrate tạo thành và (b) hiệu suất tổng hợp tại các thời gian điện phân khác nhau.	59
Hình 3.9. Năng lượng tiêu thụ riêng của quá trình tổng hợp ferrate điện hoá sử dụng các vật liệu anot DI, GCI và MS.....	60
Hình 3.10. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các vật liệu DI, GCI và MS (a) trước và (b) sau tổng hợp ferrate 3 h.....	62
Hình 3.11. Ảnh SEM của các vật liệu anot (a,b,c) trước điện phân, (d,e,f) sau 3h điện phân.	63
Hình 3.12. Ảnh SEM (a) cấu trúc graphit dạng cầu, (b) cấu trúc graphit dạng phiến trong vật liệu DI và GCI.	64
Hình 3.13. (a) Ảnh hưởng của tỷ lệ mol K/Na trong dung dịch hỗn hợp KOH-NaOH có nồng độ OH ⁻ 14 M đến nồng độ ferrate, (b) Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến nồng độ ferrate tạo thành.....	65
Hình 3.14. Điện thế đáp ứng của anot DI tại các mật độ dòng khác nhau.....	67
Hình 3.15. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới hiệu suất và nồng độ ferrate tạo thành	68
Hình 3.16. Ảnh hưởng của thời gian điện phân tới hiệu suất và	69
Hình 3.17. Ảnh hưởng của tỷ lệ S/V tới hiệu suất và nồng độ ferrate tạo thành	70
Hình 3.18. Giảm độ XRD của anot DI trước và sau thời gian điện phân khác nhau.	71
Hình 3.19. Ảnh SEM của bề mặt anot DI trước và sau các thời gian điện phân khác nhau (2, 6, và 15 h).....	72
Hình 3.20. Phổ EDS của anot DI sau các thời gian điện phân khác nhau (2, 6 và 15 h).	74
Hình 3.21. Phổ Raman của anot DI ở các thời gian điện phân khác nhau (2, 6 và 15h) (a) Vùng A – Nốt than chì hình cầu, (b) Vùng B – Vùng biên xung quanh nốt than chì hình cầu, (c) Vùng C – Vùng bên ngoài nốt than chì hình cầu.....	76
Hình 3.22. Phổ CV của vật liệu DI (a) trước khi điện phân, (b) sau khi điện phân ở các thời gian khác nhau.	79

Hình 3.23. (a) Phổ tổng trở dạng Bode của anot DI tại các thời gian điện phân khác nhau, (b) tổng trở tại tần số 10 mHz.	80
Hình 3.24. Ảnh hưởng thời gian hoạt động của anot tới nồng độ ferrate tạo thành	80
Hình 3.25. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ bền của dung dịch ferrate.....	82
Hình 3.26. Ảnh hưởng của nồng độ ferrate ban đầu tới quá trình phân hủy ferrate	83
Hình 3.27. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH tới quá trình phân hủy ferrate	84
Hình 3.28. Mối quan hệ giữa $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0})$ và thời gian t	85
Hình 3.29. Mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$	86
Hình 3.30. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý chất màu MO và RR195	87
Hình 3.31. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất xử lý MO, RR195	88
Hình 3.32. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol ferrate/chất màu tới hiệu suất phân hủy a) MO, b) RR195.....	90
Hình 3.33. Ảnh hưởng của một số cation tới hiệu suất phân hủy (a) MO, (b) RR195 bằng ferrate.....	92
Hình 3.34. Ảnh hưởng của một số anion tới hiệu suất phân hủy (a) MO, (b) RR195 bằng ferrate.	93
Hình 3.35. Phổ UV-vis của dung dịch (a) MO, (b) RR195 trước và sau xử lý	94
Hình 3.36. Phổ LC-MS của dung dịch MO trước (a) và sau xử lý (b)	945

MỞ ĐẦU

Dệt may là một trong những ngành công nghiệp chủ lực, đóng vai trò quan trọng trong tăng trưởng kinh tế. Tuy nhiên, sự phát triển mạnh mẽ của ngành dệt may đã tạo ra một lượng nước thải khổng lồ, gây ra một loạt các vấn đề nghiêm trọng về môi trường. Theo báo cáo của tổ chức World Bank, ngành công nghiệp dệt may đóng góp khoảng 20% tổng lượng nước thải công nghiệp trên toàn cầu. Nước thải chứa thuốc nhuộm hữu cơ độc hại không chỉ gây tác động tiêu cực đến hệ sinh thái mà còn đe dọa tới sức khỏe con người [1]. Nguồn nước có chứa hàm lượng thuốc nhuộm vượt tiêu chuẩn sẽ hạn chế quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của chúng. Bên cạnh đó, việc tiếp xúc lâu dài với nguồn nước bị ô nhiễm thuốc nhuộm có thể dẫn đến các vấn đề sức khỏe như các bệnh về da, phổi và đường tiêu hóa [2].

Thuốc nhuộm azo chứa một hoặc nhiều nhóm chức bền ($-N=N-$), chiếm tới hai phần ba tổng lượng thuốc nhuộm và được ứng dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp như dệt may, da giày và sản xuất giấy. Việc loại bỏ thuốc nhuộm azo ra khỏi nước thải là một vấn đề cấp thiết, thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học và các tổ chức bảo vệ môi trường toàn cầu. Hiện nay, nhiều phương pháp được nghiên cứu và ứng dụng để xử lý thuốc nhuộm như phản ứng Fenton [3], phương pháp điện hóa [4], đông tụ [5], sinh học [6], hấp phụ [7], quang xúc tác [8],... Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn tồn tại một số hạn chế, chẳng hạn như tạo ra các sản phẩm phụ gây ô nhiễm thứ cấp, thời gian xử lý lâu hoặc quá trình tổng hợp vật liệu phức tạp. Gần đây, phương pháp oxy hóa bằng ferrate(VI) đã được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực xử lý thuốc nhuộm hữu cơ nhờ vào những ưu điểm so với phương pháp truyền thống. Thứ nhất, ferrate là chất oxy hóa mạnh với thế khử lên tới 2,2 V trong môi trường axit, do đó nó có thể oxy hóa hiệu quả nhiều hóa chất độc hại trong thời gian ngắn [9, 10]. So với nhiều chất oxy hóa khác như ozon, NaClO và clo, chất oxy hóa ferrate cho hiệu quả xử lý vượt trội [11-13]. Thứ hai, ferrate còn được biết đến là chất oxy hóa xanh vì sản phẩm cuối cùng của quá trình xử lý tạo ra $\text{Fe}(\text{OH})_3$, một chất keo tụ thân thiện với môi trường [14]. Ngoài ra, ferrate còn là một chất khử trùng có khả năng loại bỏ các loại vi sinh vật gây bệnh khác nhau như vi khuẩn, vi rút, nấm, trong đó có cả những loại kháng clo. Do đó,

trong chu trình xử lý nước và nước thải, ferrate không chỉ là một chất oxi hóa xanh, mạnh mà còn là một chất khử trùng hiệu quả, đồng thời hoạt động như một chất keo tụ. Những điều này làm cho ferrate trở thành giải pháp đa năng, thân thiện với môi trường để xử lý nước.

Hiện nay có ba phương pháp chính trong tổng hợp ferrate bao gồm: phương pháp ướt, phương pháp nhiệt và phương pháp điện hóa. Việc đánh giá và so sánh các phương pháp tổng hợp ferrate cho thấy một số hạn chế của phương pháp ướt và phương pháp nhiệt. Phương pháp ướt có hiệu suất thấp, nhiều sản phẩm phụ nên cần phải thêm bước tinh chế để loại bỏ các sản phẩm dư thừa sau khi tổng hợp [15]. Phương pháp nhiệt có hiệu suất phản ứng thấp, thực hiện ở nhiệt độ cao gây nguy cơ cháy nổ và tiêu tốn nhiều năng lượng [16]. Trong khi đó, phương pháp điện hóa có quy trình đơn giản, không sử dụng hóa chất và không có sản phẩm phụ độc hại, thời gian tổng hợp ngắn, giá thành thấp,... Bên cạnh đó, phương pháp điện hoá có thể tổng hợp ferrate tại chỗ (in-situ) để xử lý trực tiếp nguồn nước thải ô nhiễm [17], vì vậy có thể giải quyết được nhược điểm không bền của ferrate và khó khăn trong quá trình bảo quản và vận chuyển.

Hiện nay, nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đã tập trung tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá, phát triển hệ thống sản xuất ferrate tại chỗ và ứng dụng trong xử lý nước và nước thải. Cùng với đó là các ứng dụng của ferrate trong xử lý chất hữu cơ độc hại khó phân huỷ và các loại virus kháng clo cũng được nghiên cứu và cho hiệu quả xử lý tốt. Tại Việt Nam, số lượng công trình công bố nghiên cứu về ferrate vẫn còn hạn chế, đặc biệt chưa có nhóm nghiên cứu trong nước nghiên cứu về tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá.

Chính vì các lý do trên, đề tài “*Nghiên cứu tổng hợp dung dịch ferrate(FeO_4^{2-}) bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải*” được đặt ra.

Mục tiêu của luận án

- Tìm điều kiện thích hợp để tổng hợp dung dịch ferrate bằng phương pháp điện hoá.
- Xác định độ bền của dung dịch ferrate.
- Ứng dụng dung dịch ferrate đã tổng hợp để xử lý chất màu azo.

Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu điều kiện ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá bao gồm: vật liệu anot, chất điện ly, thời gian điện phân, mật độ dòng, nhiệt độ.
- Nghiên cứu sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot: Nghiên cứu tính chất điện hoá, thành phần, cấu trúc và đặc điểm hình thái học của lớp thụ động tạo thành trên bề mặt anot và ảnh hưởng của lớp thụ động tới hiệu suất tổng hợp ferrate.
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới độ bền, động học quá trình phân huỷ ferrate.
- Xử lý chất màu azo bằng dung dịch ferrate đã tổng hợp: nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý chất màu (thời gian, tỷ lệ mol ferrate/chất màu, nhiệt độ, nồng độ các ion), so sánh khả năng xử lý chất màu azo với các phương pháp khác

Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của luận án

Nghiên cứu sẽ góp phần làm rõ cơ chế điện hoá trong quá trình tổng hợp ferrate(VI), cung cấp dữ liệu về ảnh hưởng của vật liệu anot, điều kiện điện phân đến hiệu suất tổng hợp. Kết quả của nghiên cứu sẽ đóng góp cơ sở khoa học cho việc phát triển công nghệ tổng hợp ferrate điện hoá sử dụng trực tiếp cho quá trình xử lý nước thải.

Nghiên cứu sẽ mang lại giải pháp xử lý nước thải hiệu quả, an toàn với môi trường và chi phí hợp lý. Kết quả nghiên cứu sẽ hỗ trợ việc ứng dụng ferrate vào các hệ thống xử lý nước thải sinh hoạt và công nghiệp, đặc biệt đối với các chất hữu cơ khó phân hủy và vi sinh vật gây hại. Ngoài ra kết quả đề tài sẽ góp phần mở rộng phạm vi ứng dụng của công nghệ điện hoá trong các ngành công nghiệp và bảo vệ môi trường.

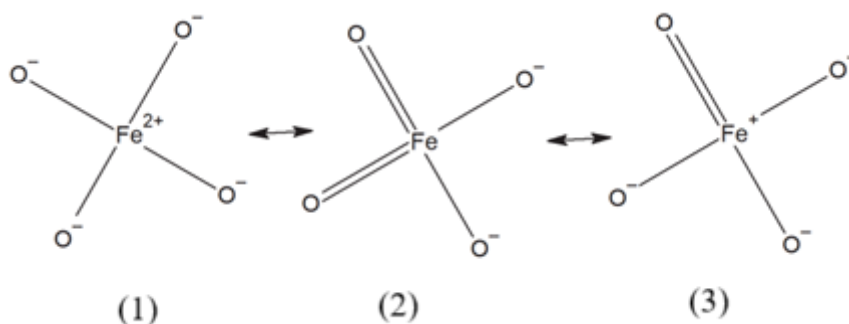
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan chung về ferrate.

1.1.1. Cấu trúc, trạng thái tồn tại.

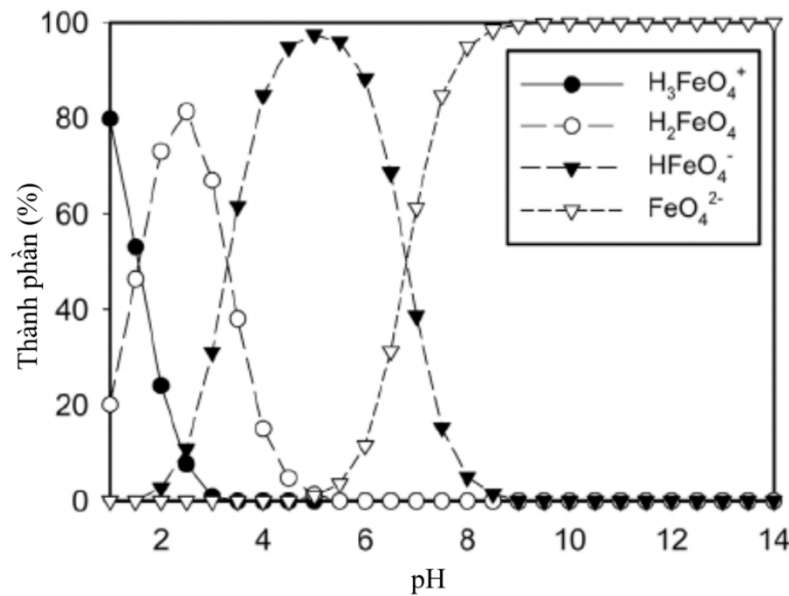
Sắt là một nguyên tố phổ biến và quan trọng nhất trong tự nhiên với số oxy hóa phổ biến là 0, +2 và +3. Ngoài ra sắt còn tồn tại ở các trạng thái oxy hoá cao hơn (+4, +5 và +6) trong môi trường có khả năng oxy hóa mạnh. Trong số đó, sắt ở trạng thái oxy hóa +6 (ferrate(VI)) tương đối ổn định và dễ tổng hợp hơn so với các trạng thái còn lại [18].

Nghiên cứu quang phổ tia X cho thấy ferrate(VI) được hình thành từ bốn nguyên tử oxy tạo thành liên kết cộng hóa trị với một nguyên tử sắt trung tâm có số oxy hóa là +6. Cấu trúc tứ diện của ferrate(VI) được xác nhận thông qua các nghiên cứu đồng vị oxy trong dung môi nước và cho thấy bốn nguyên tử oxy bao quanh nguyên tử sắt. Các nghiên cứu khác đã chứng minh rằng ion ferrate(VI) có thể có ba cấu trúc lai cộng hưởng với các nguyên tử oxy (Hình 1.1). Trong đó, cấu trúc 2 và 3 được coi là các cấu trúc chính [19, 20].



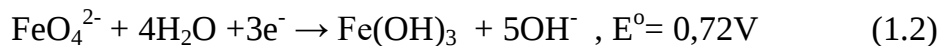
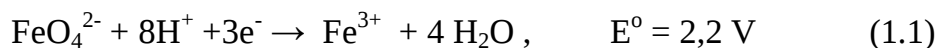
Hình 1.1. Cấu trúc của ferrate [20].

Trong môi trường nước, tùy thuộc vào độ pH mà ferrate tồn tại ở 4 dạng khác nhau như Hình 1.2. Hai dạng H_2FeO_4 và HFeO_4^- không bền được tìm thấy trong môi trường đệm photphat nồng độ 0,2 M. H_3FeO_4^+ được tìm thấy trong dung dịch đệm photphat/acetate 0,025 M. Dựa vào giá trị pK_a thấy rằng trong môi trường kiềm, ferrate(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng FeO_4^{2-} , trong môi trường trung tính HFeO_4^- chiếm ưu thế [21].



Hình 1.2. Sự tồn tại các dạng khác nhau của ferrate trong môi trường nước [22].

Ferrate khá ổn định ở trạng thái rắn, tuy nhiên trong môi trường nước ferrate không bền dễ bị phân huỷ thành sắt (III) theo phản ứng (1.1) (trong môi trường axit) và phản ứng (1.2) (trong môi trường bazơ).



Thế khử của Fe(VI)/Fe(III) lên đến 2,2 V trong môi trường axit nên ferrate(VI) có tính oxi hoá mạnh, có thể phân huỷ nhiều chất hóa học hữu cơ, vô cơ độc hại trong nguồn nước thải. Do vậy ferrate là một chất oxi hóa tiềm năng trong việc xử lý các vấn đề môi trường.

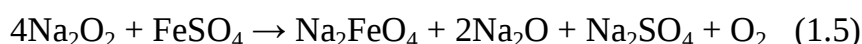
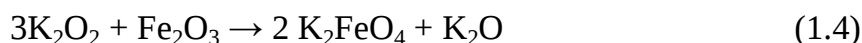
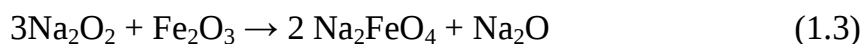
1.1.2. Các phương pháp tổng hợp.

Có ba phương pháp chính để tổng hợp ferrate bao gồm: phương pháp nhiệt, phương pháp ướt và phương pháp điện hóa.

1.1.2.1. Phương pháp nhiệt.

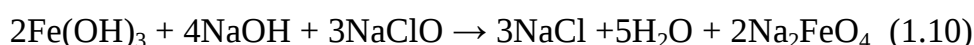
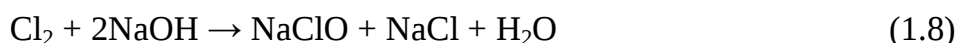
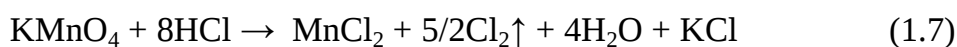
Phương pháp nhiệt (hay phương pháp hóa học khô) được thực hiện bằng cách nung nóng mạt sắt, oxit sắt với peroxit của kim loại kiềm ở nhiệt độ cao theo phản ứng (1.3) và (1.4) [23, 24]. Kanari và cộng sự lấy nguồn sắt là muối sắt FeSO_4 , sản phẩm phụ của quá trình sản xuất titan dioxit để giảm chi phí đầu vào (phản ứng 1.5) [25, 26]. Một số nghiên cứu khác không sử dụng trực tiếp peroxit mà cho sắt hoặc oxit sắt phản ứng với KOH nóng chảy trong không khí để tạo thành ferrate(VI). Ban

đầu K_2O_2 được tạo thành từ phản ứng của KOH với O_2 trong không khí theo phản ứng (1.6), sau đó K_2O_2 tham gia phản ứng với muối sắt hoặc sắt oxit để tạo thành ferrate (phản ứng 1.4). Phương pháp nhiệt có một ưu điểm là ferrate được tạo ra ở dạng rắn nên hạn chế được khả năng phân hủy ferrate. Tuy nhiên, phương pháp nhiệt hiện nay không được ứng dụng nhiều do độ tinh khiết của ferrate tạo thành không cao chỉ đạt khoảng 30 % và phản ứng tổng hợp yêu cầu nhiệt độ cao, áp suất cao nên dễ gây ra cháy nổ. Ngoài ra, vật liệu, thiết bị sử dụng cho tổng hợp ferrate theo phương pháp nhiệt ngoài việc phải có khả năng chịu được nhiệt độ, áp suất cao còn phải có khả năng chịu ăn mòn kiềm. Chính những lý do trên dẫn đến chi phí sản xuất cao nên phương pháp này khó có thể áp dụng ở quy mô lớn.



1.1.2.2. Phương pháp ướt.

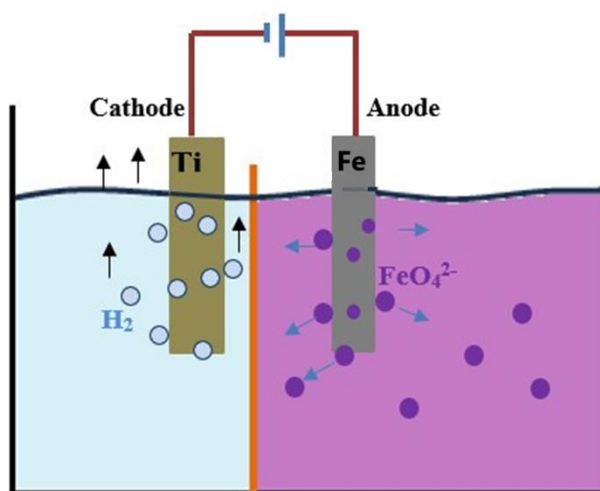
Phương pháp ướt hay còn gọi là oxi hoá hoá học được biết đến từ những năm 1950 bởi Thomson và cộng sự, ferrate được tạo thành do phản ứng giữa muối sắt và hypoclorit hoặc clo trong môi trường kiềm mạnh (thường sử dụng NaOH hoặc KOH). Phương pháp này đã được sử dụng nhiều để tổng hợp ferrate lỏng và rắn do điều kiện tổng hợp đơn giản thực hiện ở nhiệt độ, áp suất thường và sử dụng các hóa chất rẻ tiền. Quy trình tổng hợp ferrate theo phương pháp ướt gồm nhiều bước: điều chế clo, điều chế hypoclorit và cuối cùng là sử dụng hypoclorit để oxi hóa Fe(II) thành Fe(VI) trong môi trường kiềm. Các bước tổng hợp ferrate được mô tả bằng các phương trình phản ứng (1.7)-(1.10) [27]. Nguồn muối sắt thường được sử dụng chính để oxi hóa thành ferrate là $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $FeCl_3$, $FeSO_4$,... Ngoài cách tổng hợp clo theo phản ứng (1.7), clo còn có thể tổng hợp từ quá trình điện phân muối ăn [28].





Dung dịch ferrate không bền nên quá trình bảo quản và vận chuyển gặp khó khăn. Do vậy việc chuyển ferrate từ dạng dung dịch sang dạng rắn là cần thiết để hạn chế quá trình phân hủy. Vì Na_2FeO_4 có độ tan lớn trong dung dịch kiềm bão hòa trong khi đó độ tan của K_2FeO_4 thấp hơn nhiều, do vậy để thu được ferrate dạng rắn cần tạo kết tủa K_2FeO_4 theo phản ứng (1.11). Tuy nhiên, ferrate tổng hợp theo phương pháp ướt sẽ lẫn nhiều hoá chất dư thừa và sản phẩm phụ nên đòi hỏi các quy trình hoà tan và kết tủa phải được lặp lại nhiều lần nhằm nâng cao chất lượng và độ sạch của sản phẩm rắn. Quá trình lọc rửa lúc đầu sử dụng dung dịch KOH loãng và lạnh, tiếp theo là các dung môi hữu cơ như benzen, etanol và dietyl ete. Ferrate sau khi lọc rửa được sấy khô trong chân không [29]. Sản phẩm cuối cùng có thể đạt độ tinh khiết 99 %. Chính vì vậy mà muối ferrate rắn trở nên khá đắt đỏ.

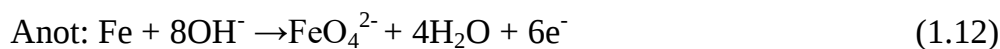
1.1.2.3. Phương pháp điện hóa.



Hình 1.3. Mô hình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa sử dụng anot hòa tan.

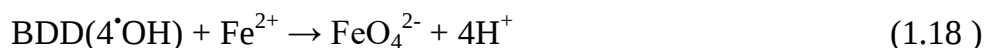
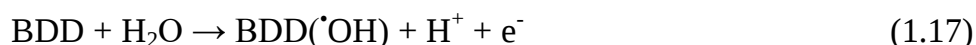
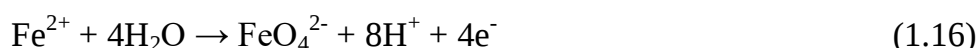
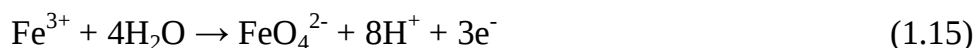
Hiện nay, phương pháp điện hoá đang được nhiều nhà khoa học sử dụng để tổng hợp ferrate nhờ vào những ưu điểm vượt trội như quy trình thân thiện với môi trường, không yêu cầu nhiều loại hoá chất, không có sản phẩm phụ, thời gian tổng hợp ngắn, giá thành thấp,... Đối với phương pháp điện hóa, quá trình hình thành ferrate thường là quá trình oxi hoá sắt hoặc hợp kim của sắt như thép, gang... (quá trình hoà tan anot) bằng tác nhân oxi hóa là dòng điện trong môi trường kiềm đặc theo phản ứng (1.12). Quá trình tổng hợp ferrate điện hóa thường dùng bình

điện phân có màng ngăn không cho anion đi qua (Hình 1.3). Dung dịch điện phân là dung dịch kiềm đặc (dung dịch NaOH hoặc KOH). Phương trình phản ứng xảy ra tại các điện cực như sau:



Ngoài ra, dung dịch ferrate điện hóa còn được tổng hợp bằng cách sử dụng chất điện ly là NaOH, KOH nóng chảy hoặc hỗn hợp cả hai hydroxit nóng chảy [30-32]. Hỗn hợp eutectic của NaOH và KOH trong đó NaOH chiếm 51,5 % là tốt nhất do nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (170 °C) và độ dẫn điện cao [33]. Trong nghiên cứu của Jan Hives đã chứng minh không có sự xuất hiện của lớp thụ động trên bề mặt anot trong môi trường kiềm nóng chảy bằng phổ tổng trở điện hóa [34]. Hỗn hợp kiềm nóng chảy không có sự xuất hiện của nước nên sẽ làm giảm được quá trình phân hủy của ferrate [35]. Tuy nhiên nhiệt độ phản ứng cần duy trì ở khoảng 200 °C đòi hỏi tiêu tốn năng lượng và thiết bị sẽ cồng kềnh, phức tạp, và giá thành sản xuất cao hơn.

Bên cạnh đó, có một số ít nghiên cứu đã sử dụng vật liệu anot là điện cực trơ kim cương biến tính bởi boron (boron doped diamond - BDD) và nguồn sắt là muối sắt để tổng hợp ferrate [35, 36]. Sự hình thành ferrate là quá trình oxi hoá ion Fe(II,III) trực tiếp và gián tiếp trên bề mặt điện cực anot BDD theo các phản ứng (1.15)-(1.18) [37, 38]. Vật liệu BDD có nhiều điểm mạnh, đặc biệt là quá thế thoát oxi cao (khoảng 2,3-2,4 V vs. SHE) [39]. Do vậy, ferrate có thể được tổng hợp ở vùng pH trung tính, đồng thời hạn chế xảy ra sự cạnh tranh giữa quá trình tổng hợp ferrate và quá trình điện phân nước. Tuy nhiên, vật liệu BDD đắt tiền và hiệu suất tổng hợp không cao nên việc ứng dụng phương pháp này còn hạn chế.



Như vậy các hướng tiếp cận tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa bao gồm sử dụng điện cực anot hòa tan, điện cực anot trơ, chất điện ly nóng chảy. Trong đó, phương pháp hòa tan anot được sử dụng nhiều hơn vì có ưu điểm là hệ thiết bị đơn giản, vật liệu rẻ tiền, quá trình tổng hợp ferrate sẽ dễ dàng hơn [35].

Khi so sánh với phương pháp uớt và phương pháp nhiệt, phương pháp điện hóa có nhiều ưu điểm như hiệu suất tổng hợp cao hơn, quy trình tổng hợp đơn giản, dễ dàng điều khiển và vận hành, ferrate tổng hợp có độ tinh khiết cao, giá thành thấp. Ngoài ra, phương pháp điện hóa còn dễ dàng tổng hợp ferrate trực tiếp tại chỗ (in-situ) cho việc xử lý nước và nước thải, hạn chế được chi phí bảo quản và vận chuyển.

Với những ưu điểm nổi bật của phương pháp điện hóa, luận án tiến hành tổng hợp ferrate thông qua quá trình điện hóa sử dụng điện cực anot hoà tan. Hiệu suất tổng hợp ferrate phụ thuộc vào các yếu tố như vật liệu điện cực, chất điện ly, mật độ dòng anot, nhiệt độ và thời gian điện phân, tỷ lệ giữa diện tích hoạt động của anot và thể tích dung dịch điện ly S/V.

1.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp ferrate điện hóa.

1.1.3.1. Anot.

Trong phương pháp điện hóa, ferrate thường được tổng hợp bằng cách hòa tan anot sắt hoặc hợp kim sắt trong môi trường có tính kiềm cao. Có nhiều nguồn sắt được sử dụng để chế tạo vật liệu anot như thanh sắt, dây sắt, lưới sắt, cuộn sắt, gang xộp, gang xám, gang trắng và thép mềm có hàm lượng cacbon và silic khác nhau [40-43]. Có nhiều công bố liên quan đến việc nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu điện cực anot trong quá trình tổng hợp ferrate. Trong đó có hai tiêu chí chính được xem xét cho việc lựa chọn điện cực anot: thứ nhất là hàm lượng sắt và cacbon, thứ hai là độ xộp của điện cực [40, 44, 45]. Theo công trình [46] hiệu suất trong quá trình tổng hợp ferrate tăng theo hàm lượng cacbon, đạt 15 % đối với sắt thô, 27 % đối với thép và 50 % đối với gang ở mật độ dòng điện 10 mA/cm² khi sử dụng chất điện ly là dung dịch NaOH 16,5 M. Nghiên cứu khác đã cho thấy hiệu suất tổng hợp ferrate cao nhất là 65 % khi sử dụng anot bằng gang chứa 3,16 % C ở dạng sắt cacbua (Fe₃C), với nhiệt độ tổng hợp 20 °C và dung dịch điện ly NaOH 14 M. Denver và Pletcher đã chứng minh trong cùng một điều kiện tổng hợp, anot bằng

thép có hàm lượng cacbon 0,9 % có hiệu suất tổng hợp đạt 70 % và giảm xuống 12 % khi hàm lượng cacbon là 0,08 % [47]. Ảnh hưởng của độ xốp anot tới quá trình tổng hợp ferrate được nghiên cứu bởi De Koninck M. [48]. Nhóm tác giả đã so sánh điện cực lá và bột sắt nguyên chất (dạng viên). Kết quả cho thấy điện cực dạng viên có hiệu suất tổng hợp ferrate cao hơn, nồng độ ferrate tạo thành cũng cao hơn. Theo tài liệu [44] việc sử dụng điện cực anot xốp đã làm tăng diện tích tiếp xúc với chất điện ly, điều này góp phần làm tăng hiệu suất tổng hợp và nồng độ ferrate tạo thành. Ở điều kiện tổng hợp tối ưu (nồng độ điện ly NaOH 16 M, mật độ dòng điện phân 3,3 mA/cm², thời gian tổng hợp 5 h, nhiệt độ 30 °C), dung dịch ferrate thu được có nồng độ khoảng 25 mM và hiệu suất tổng hợp đạt 52,3 % khi sử dụng anot dạng xốp.

Ngoài ra vật liệu anot còn liên quan đến sự tạo thành lớp thụ động trên bề mặt điện cực trong quá trình tổng hợp ferrate. Lớp thụ động được sinh ra trên bề mặt anot gây suy giảm hiệu suất trong quá trình tổng hợp ferrate. Sắt xốp và gang xám được dùng để chế tạo anot cho quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa và hiệu suất tổng hợp ferrate khi sử dụng anot sắt xốp cao hơn khi sử dụng anot gang xám do lớp thụ động của sắt xốp ít hơn [43]. Một nghiên cứu tương tự đã so sánh vật liệu anot gang trắng với sắt nguyên chất và chứng minh rằng sắt cacbua trong gang trắng đã làm tăng hiệu suất tổng hợp ferrate do làm giảm lớp thụ động [42]. Mặt khác, Macova Z. và các cộng sự đã phát hiện ra thép giàu silic là vật liệu anot phù hợp để tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa do làm giảm lớp thụ động và hòa tan pha silicat thuận lợi hơn [49]. Trong nghiên cứu [40], các tác giả đã so sánh lớp thụ động hình thành trên bề mặt các vật liệu anot khác nhau gồm gang xám, gang trắng và thép. Kết quả phân tích lớp thụ động cho thấy trên bề mặt gang xám có thành phần chính là γ -FeOOH, đây là một pha không ổn định dễ bị hòa tan. Trong khi đó trên bề mặt gang trắng và thép chủ yếu tạo thành pha α -Fe₂O₃, đây là pha có độ hòa tan thấp nhất trong môi trường kiềm đặc. Do đó lớp thụ động trên gang xám kém ổn định nhất, điều này giúp hiệu suất tổng hợp ferrate sử dụng gang xám tốt nhất.

Tổng quan về vật liệu anot sử dụng trong tổng hợp ferrate điện hóa cho thấy có nhiều nghiên cứu so sánh ảnh hưởng của hàm lượng cacbon có trong vật liệu tới

hiệu suất tổng hợp ferrate nhưng hầu như chưa có công bố nào nghiên cứu vai trò của hình dạng cacbon đối với hiệu suất tổng hợp. Do vậy, trong luận án này sẽ lựa chọn các vật liệu có cấu trúc cacbon khác nhau sử dụng làm anot để đánh giá ảnh hưởng của cấu trúc cacbon tới hiệu suất tổng hợp ferrate. Các vật liệu sử dụng làm anot phải đảm bảo có giá thành thấp và dễ gia công. Các vật liệu được lựa chọn bao gồm vật liệu gang cầu với cấu trúc cacbon là graphit dạng cầu, vật liệu gang xám với cấu trúc cacbon là graphit dạng phiến và vật liệu thép CT3 với cacbon phân tán đều trong mạng tinh thể. Trong đó gang cầu là vật liệu anot mới, chưa từng có công bố nào sử dụng anot gang cầu để tổng hợp ferrate. Mặt khác gang cầu có hàm lượng cacbon và silic tương đối cao, đây là các yếu tố thuận lợi cho quá trình tổng hợp ferrate.

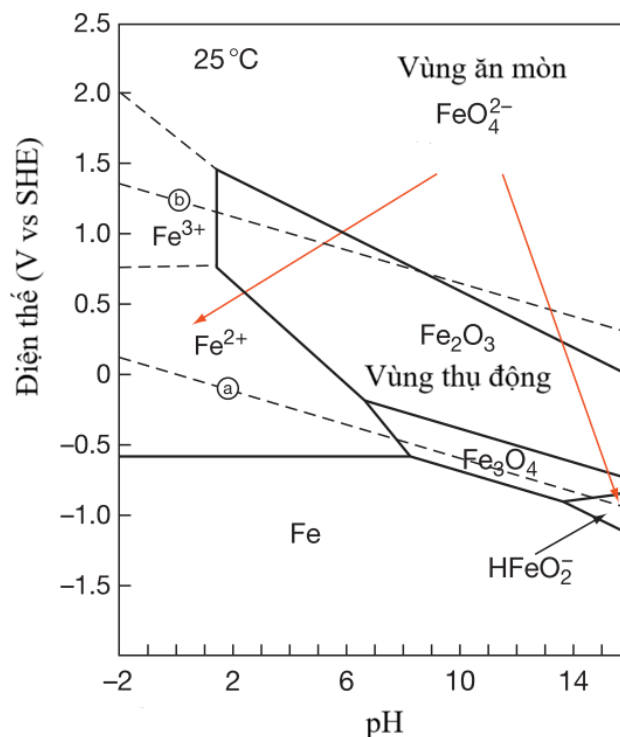
Một số tính chất cơ, hoá, lý của các vật liệu anot được lựa chọn nghiên cứu trong luận án được thể hiện trong Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một số tính chất của gang cầu, gang xám và thép CT3 [50].

Tính chất	Gang cầu	Gang xám	Thép CT3
Cấu trúc vi mô	Cacbon dạng graphit hình cầu, nền ferrit hoặc peclit	Cacbon ở dạng graphit tấm, nền ferrit hoặc peclit	Cacbon phân tán đều trong mạng tinh thể nền ferrit hoặc peclit
Độ bền kéo (MPa)	400-1000	100-400	370-490
Tính dẫn nhiệt (W/mK)	25-42	46-59	50-60
Độ giãn nở nhiệt ($\mu\text{m/mK}$)	10-12	10-12	11-13
Khả năng gia công	Tốt	Rất tốt	Tốt
Khả năng chống oxi hoá	Trung bình	Thấp	Cao
Ứng dụng tiêu biểu	Chi tiết máy, trục, bánh răng	Vỏ máy, bệ máy, vật đúc lớn không chịu tải trọng động	Kết cấu xây dựng, đường ống, chi tiết cơ khí chịu tải trọng động.

1.1.3.2. Chất điện ly.

Một trong những yếu tố quan trọng quyết định hiệu suất tổng hợp ferrate điện hóa là chất điện ly và nồng độ chất điện ly vì nó ảnh hưởng đến sự hình thành lớp thụ động, điện thế thoát khí trên bề mặt anot và sự phân hủy ferrate [51]. Dung dịch điện ly có thể là các hydroxit sau NaOH, KOH, LiOH, CsOH, Ba(OH)₂ hoặc hỗn hợp 2 hay nhiều hydroxit trên. Trong đó, dung dịch NaOH, KOH hoặc sự kết hợp của hai hydroxit này với các tỷ lệ khác nhau là chất điện phân được sử dụng nhiều nhất trong quá trình tổng hợp ferrate [50]. Theo nghiên cứu của Barışçi S. [52], khi so sánh các hydroxit NaOH, KOH và LiOH, dung dịch NaOH có hiệu suất tổng hợp ferrate lớn nhất. Theo tài liệu [53], hiệu suất tổng hợp ferrate tại các nhiệt độ khảo sát trong NaOH cao hơn so với trong dung dịch KOH. Ngược lại, trong công bố [54] đã chứng minh KOH là chất điện ly tốt hơn NaOH. Ở cùng điều kiện tổng hợp như nhau nếu sử dụng dung dịch NaOH hiệu suất tổng hợp đạt 55 %, trong khi dung dịch KOH cho hiệu suất 73,2 %. Khi tăng nhiệt độ lên trên 50 °C, sử dụng dung dịch điện ly KOH thì sản phẩm ferrate sẽ ổn định và tinh khiết hơn.



Hình 1.4. Giản đồ Pourbaix Fe-H₂O [55] .

Giản đồ Pourbaix (Hình 1.4) thể hiện mối liên hệ giữa pH, điện thế và các trạng thái oxy hóa khác nhau của sắt (thành phần chính của anot) [55]. Ở vùng

pH<10, điện thế hình thành ferrate lớn hơn điện thế thoát khí trên vật liệu sắt vì vậy quá trình tổng hợp ferrate trở nên khó khăn và phản ứng thoát khí sẽ ưu tiên xảy ra hơn. Do vậy ferrate cần phải tổng hợp ở môi trường pH>10 nếu sử dụng điện cực anot là sắt và hợp kim của sắt. Trước khi bị oxi hóa thành ferrate, sắt sẽ trải qua các bước oxi hóa trung gian và tạo thành các sản phẩm là oxit sắt từ, oxit sắt(II, III). Nếu các chất trung gian này không chuyển hóa thành ferrate thì lâu dần các chất này sẽ tích tụ trên bề mặt anot tạo thành một lớp thụ động ngăn cản sự tiếp xúc giữa chất điện ly và lớp bên trong của điện cực. Khi so sánh vùng pH 10-14 và vùng pH >14 thấy rằng ở vùng pH >14 điện thế hình thành ferrate thấp hơn, đồng thời sự hình thành lớp thụ động cũng ít hơn nhiều do sản phẩm trung gian ngoài Fe(II,III)_s và Fe(III)_s còn có Fe(II)_{aq} dạng hòa tan. Như vậy, chất điện ly có pH > 14 sẽ là một yếu tố thuận lợi hơn cho việc tổng hợp ferrate điện hóa. Tài liệu [56] cho thấy nồng độ NaOH tối ưu là 10 ÷ 14 M trong khi một nghiên cứu khác [52] lại chứng minh với nồng độ NaOH 20 M đạt hiệu suất tổng hợp tốt nhất.

1.1.3.3. Nhiệt độ.

Nhiệt độ là một yếu tố then chốt ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ferrate. Thứ nhất, nhiệt độ sẽ gây tác động tới sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot. Trong nghiên cứu [57], Bouzek K. và các cộng sự đã chỉ ra tác động của nhiệt độ đến quá trình tổng hợp ferrate. Kết quả cho thấy đối với anot làm từ sắt nguyên chất, bề mặt anot có xu hướng hình thành một lớp thụ động, gây cản trở quá trình tổng hợp. Để giảm sự hình thành lớp thụ động cần duy trì nhiệt độ cao trong khoảng 30–50 °C tùy thuộc vào điều kiện điện phân. Tác động thứ hai của nhiệt độ liên quan tới độ bền của ferrate, tốc độ phân hủy của ferrate tăng lên theo chiều tăng của nhiệt độ. Điều này khiến ferrate(VI) dễ dàng bị khử trở lại thành Fe(III), làm giảm hiệu suất tổng hợp, do một phần ferrate vừa được tạo ra đã bị phân hủy nhanh chóng trước khi thu hồi. Theo nghiên cứu của El Maghraoui A., tại nhiệt độ 61 °C, hiệu suất tổng hợp ferrate giảm khá nhanh do tốc độ phân hủy vượt quá so với tốc độ của phản ứng tạo thành ferrate [58].

Khi nghiên cứu tác động của nhiệt độ tới hiệu suất tổng hợp ferrate sử dụng anot sắt lưới cho thấy nhiệt độ tối ưu là 30-35 °C [59]. Trong một nghiên cứu khác, ferrate được tổng hợp tại mật độ dòng 84 A/m² với vật liệu anot làm bằng sắt

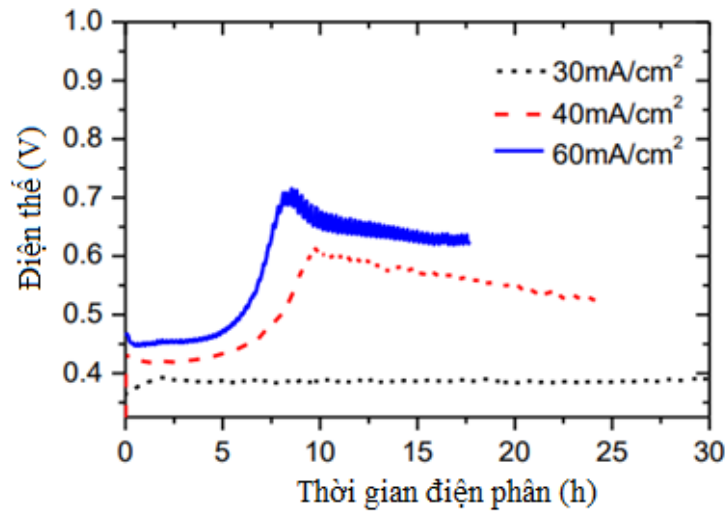
nguyên chất, hiệu suất tổng hợp ferrate cao nhất đạt hơn 60 % tại nhiệt độ 35 °C [60]. Theo tài liệu [61], sử dụng vật liệu gang trắng cho hiệu suất tổng hợp ferrate hơn 50 % khi nhiệt độ phản ứng là 20 °C. Trong khi đó tại nhiệt độ cao (60 °C), hiệu suất tổng hợp ferrate giảm xuống chỉ còn dưới 10 %. Do vậy, đối với mỗi loại vật liệu anot khác nhau sẽ có nhiệt độ tổng hợp tối ưu khác nhau cho quá trình tổng hợp ferrate.

1.1.3.4. Mật độ dòng điện.

Mật độ dòng điện cũng là những thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình điều chế ferrate. Dựa vào đồ thị Pourbaix và các tài liệu đã công bố cho thấy ferrate được hình thành trong khoảng thế hẹp ($E = 0,71-1,21$ V vs. SHE ở pH = 14-15), [62, 63]. Khi mật độ dòng quá cao tương ứng điện thế đáp ứng cao thì ngoài việc tạo ra ferrate còn sinh ra phản ứng phụ điện phân nước xảy ra và giải phóng nhiều O_2 trên bề mặt anot. Điều này dẫn đến việc tiêu thụ dòng điện nhiều nên giảm hiệu suất tạo ra sản phẩm chính. Nếu mật độ dòng nhỏ, điện thế anot không đủ lớn thì quá trình hình thành ferrate bị giới hạn bởi quá trình tạo ra sản phẩm phụ trung gian. Do đó, đối với bất kỳ một điều kiện nào, chẳng hạn như vật liệu điện cực, nhiệt độ, chất điện phân thì đều tồn tại một mật độ dòng điện tối ưu.

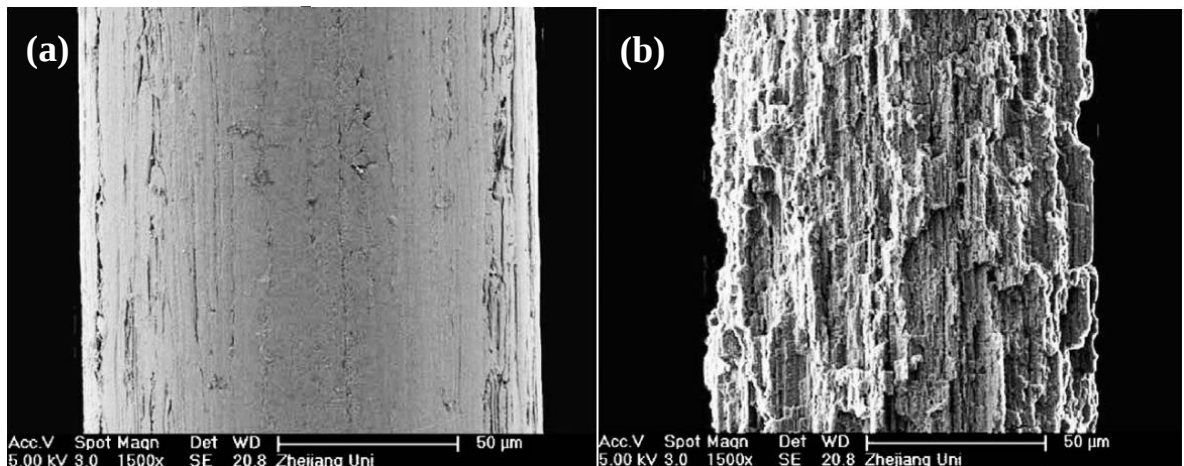
1.1.3.5. Thời gian điện phân.

Thời gian điện phân cũng là một yếu tố ảnh hưởng lớn tới hiệu suất tổng hợp ferrate. Ferrate là một chất oxi hóa kém bền nên thời gian phản ứng càng lâu thì lượng ferrate bị phân hủy càng nhiều. Ngoài ra, thời gian điện phân còn ảnh hưởng tới độ dày lớp thụ động hình thành trên bề mặt anot. Lớp thụ động này sẽ gây trở ngại cho quá trình chuyển điện tích đến bề mặt anot làm hạn chế sự hình thành ferrate trên bề mặt điện cực. Khi nghiên cứu phổ tổng trở điện hoá của các vật liệu anot khác nhau, Wang K. và cộng sự cho thấy các vật liệu anot sau 3 h điện phân đều có điện trở chuyển điện tích lớn hơn so với trước khi tham gia điện phân [41]. Vì vậy hiệu suất tổng hợp giảm nhiều theo thời gian phản ứng. Theo nghiên cứu của Sun X. [43], tại mật độ dòng 60 mA/cm², trong 5 h đầu điện thế đáp ứng khá ổn định khoảng 0,45 V, tuy nhiên từ 5 h trở đi điện thế bắt đầu tăng vọt do sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot, đây là lớp có tính chất dẫn điện kém làm cho điện trở bề mặt tăng dần đến điện thế đáp ứng tăng (Hình 1.5).



Hình 1.5. Đường E-t của điện cực anot sắt xốp tại các mật độ dòng khác nhau [43].

Khi nghiên cứu hình ảnh lớp bề mặt của vật liệu anot sắt lưới cho thấy sau một thời gian có sự hình thành của lớp oxit sắt bao phủ bên ngoài anot và lớp thụ động này dày lên theo thời gian (Hình 1.6) [45].



Hình 1.6. Ảnh SEM của anot sắt lưới trước (a) và sau 8 h (b) tổng hợp [45].

Hiện nay các nghiên cứu về sự thụ động hóa bề mặt anot trong tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa còn nhiều hạn chế. Các vấn đề như sự thụ động hóa bề mặt anot theo thời gian tổng hợp, thành phần hóa học, cơ chế hình thành cũng như tác động của lớp thụ động đến tính chất điện hóa và hiệu suất tổng hợp ferrate vẫn chưa được nghiên cứu chi tiết. Vì vậy luận án này sẽ tập trung vào việc khảo sát sự hình thành lớp thụ động theo thời gian từ đó đánh giá được thời gian hoạt động tối ưu của anot, đồng thời luận án sẽ nghiên cứu để làm rõ cơ chế hình thành lớp thụ động, xác định thành phần hóa học, cấu trúc của lớp thụ động.

1.1.4. Độ bền của dung dịch ferrate.

1.1.4.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền.

Độ bền của ferrate phụ thuộc vào các yếu tố chính như: nồng độ ferrate ban đầu, nhiệt độ, pH, chất điện ly, nồng độ ion OH^- ($[\text{OH}^-]$) và các ion cùng tồn tại,...

Tốc độ phân hủy ferrate bị ảnh hưởng bởi nồng độ ban đầu của nó. Theo một số nghiên cứu cho thấy độ bền của dung dịch ferrate loãng lớn hơn so với dung dịch đặc. Khi dung dịch ferrate có nồng độ dưới 0,025 M thì độ bền cao, khi nồng độ lớn hơn 0,025 M thì dung dịch có xu hướng phân hủy nhanh hơn. Sau 1 giờ, ferrate có nồng độ 0,02 đến 0,025 M vẫn còn khoảng 89 % [64]. Yunho Lee và cộng sự đã nghiên cứu tác động của nồng độ ferrate ban đầu tới thời gian bán hủy ($t_{1/2}$) của quá trình phân hủy ferrate, giá trị $t_{1/2}$ tăng từ 860 giây lên 4310 giây khi nồng độ ferrate ban đầu giảm từ 5 mg/L xuống 1 mg/L [65].

Nhiệt độ có ảnh hưởng đáng kể tới độ bền của dung dịch ferrate. Dung dịch ferrate 0,01 M ở nhiệt độ 0,5 °C sau 2 h chỉ bị phân hủy 2 % trong khi tại nhiệt độ 25 °C thì bị phân hủy 10 %. Theo tài liệu [52] tốc độ phân hủy của ferrate trong 1 h ở 50 °C là 35,3 % lớn hơn hẳn so với các nhiệt độ thấp hơn. Tốc độ phân hủy ferrate trong 1 h ở 20 °C, 30 °C là khá thấp chỉ có 4,9 %, 6,3 %. Các yếu tố bên ngoài khác như ánh sáng không ảnh hưởng đến độ bền của ferrate [66].

pH là thông số quyết định tới dạng tồn tại của ferrate trong dung dịch. Tại pH khác nhau, ferrate tồn tại ở các dạng khác nhau, mỗi dạng tồn tại của ferrate lại có độ bền khác nhau. Ở pH thấp, ferrate tồn tại ở dạng H_2FeO_4 và HFeO_4^- là hai dạng kém bền, trong môi trường kiềm ferrate tồn tại chủ yếu ở dạng FeO_4^{2-} , trong môi trường trung tính HFeO_4^- chiếm ưu thế [64]. Chính vì vậy mà tốc độ phân hủy của ferrate phụ thuộc lớn vào pH. Trong môi trường axit ferrate kém bền nhanh chóng bị phân hủy. Theo tài liệu [67] tại pH = 5 và nồng độ ferrate ban đầu 1 mM, ferrate sẽ bị phân hủy hoàn toàn trong 7 phút. Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng khi pH tăng dần lên thì độ bền của ferrate cũng tăng lên. Tại pH ~ 10 thì ferrate bền nhất, với pH > 10 thì độ bền của ferrate lại có xu hướng giảm đi. Theo nghiên cứu [68], tại pH=12, ferrate có nồng độ 0,25 M sau 10 phút chỉ còn lại 60 %.

Chất điện ly là một trong những yếu tố then chốt liên quan đến tốc độ phân hủy của ferrate. Theo nghiên cứu [52], quá trình phân hủy ferrate được so sánh

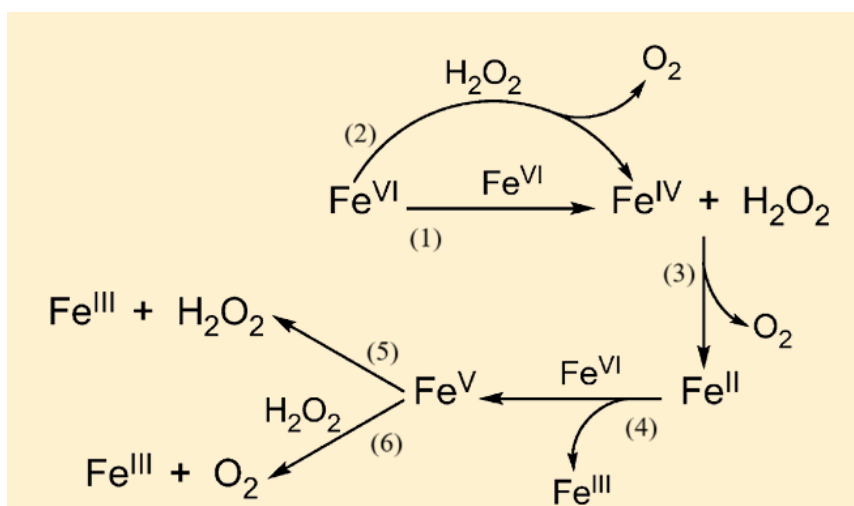
trong các môi trường khác nhau (NaOH, KOH, NaOH/KOH). Kết quả chỉ ra rằng trong môi trường KOH, tốc độ phân hủy của ferrate sau 1 h lên đến 24 % trong khi trong môi trường NaOH/KOH là 18 %, còn trong môi trường NaOH tốc độ phân hủy rất thấp chỉ có 7 %. Nghiên cứu đã chứng minh NaOH là chất điện ly thích hợp nhất để đạt độ bền tốt hơn của sản phẩm đã tổng hợp [52].

$[\text{OH}^-]$ của môi trường cũng là một thông số quyết định đến độ bền của dung dịch ferrate. Theo Barışçi S. và cộng sự chỉ ra rằng sau một giờ ferrate bị phân hủy 29,3 % trong môi trường NaOH 5 M, trong khi đó tỉ lệ phân hủy chỉ là 6,1 % trong môi trường NaOH 20 M [52]. Một nghiên cứu khác cũng phát hiện ra ảnh hưởng của $[\text{OH}^-]$ tới tính ổn định của ferrate. Kết quả chỉ ra cho thấy tốc độ phân hủy của ferrate là 5 % trong môi trường KOH 6 M, trong khi tốc độ phân hủy trong môi trường KOH 3 M giảm khá nhanh. Theo đó, các kết quả này chứng minh rằng độ bền của dung dịch ferrate tăng lên khi $[\text{OH}^-]$ tăng lên.

Để tăng độ bền của dung dịch ferrate có thể bổ sung một số ion vô cơ, chất oxy hoá mạnh hay chất đệm vô cơ. Một số chất đệm thường dùng để giảm tốc độ phân hủy của ferrate là đệm photphat, borat và cacbonat [67, 69]. Trong đó đệm cacbonat cho hiệu quả tốt nhất, sự phân hủy của ferrate khi có mặt đệm cacbonat chỉ còn 7,65% từ ngày thứ 2 đến ngày thứ 10 [67]. Trong cùng nghiên cứu này You K. và cộng sự còn khảo sát sự ảnh hưởng của một số chất oxy hoá mạnh như $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaClO_4 , NaBrO_3 và NaClO tới tốc độ phân hủy của ferrate. Kết quả chỉ ra rằng sự xuất hiện của các chất oxy hoá trên làm tốc độ phân hủy của ferrate giảm đi đáng kể. Với mẫu trắng không chứa chất oxy hoá thì tốc độ phân hủy rất lớn đạt hơn 50 % sau 10 ngày, khi có mặt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ thì tốc độ phân hủy giảm đi đáng kể còn 25,5 % trong cùng thời gian.

1.1.4.2. Cơ chế phân hủy của ferrate.

Sự phân hủy của ferrate trong dung dịch chính là phản ứng oxy hóa giữa ferrate và nước tạo ra các sản phẩm cuối cùng là sắt(II) và sắt(III). Cơ chế của quá trình phân hủy đã được đề xuất được đề xuất theo sơ đồ dưới đây (Hình 1.7). Các phương trình phân hủy được liệt kê trong Bảng 1.2



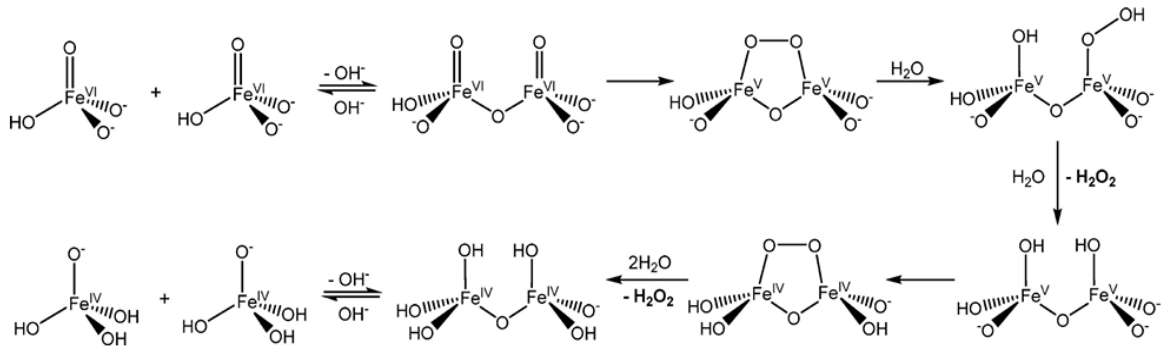
Hình 1.7. Cơ chế phân hủy ferrate trong môi trường nước [65].

Bảng 1.2. Phương trình phản ứng phân hủy theo sơ đồ hình 1.7.

Phương trình phản ứng	Hằng số k tại pH 7 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Tài liệu tham khảo
(1) $2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2$	26	[65]
(2) $\text{HFe}^{\text{VI}}\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4^- + \text{O}_2$	10	[65]
(3) $\text{H}_3\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10^4	[65]
(4) $\text{HFe}^{\text{VI}}\text{O}_4^- + \text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4^- + \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3$	10^7	[65]
(5.1) $2\text{H}_2\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	10^2	[70]
(5.2) $2\text{H}_2\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2$	$5,8 \times 10^7$	[71]
(6) $\text{H}_2\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5,6 \times 10^5$	[72]

Sự tạo thành các chất trung gian như Fe(IV), Fe(V) trong quá trình phân hủy ferrate được xem là một thuận lợi, góp phần tăng cường hiệu quả xử lý nước và nước thải. Vì các hợp chất Fe(IV,V) là các chất có tính oxi hóa mạnh, thúc đẩy quá trình phân hủy các chất ô nhiễm có trong nước thải diễn ra nhanh và triệt để hơn

[73]. Cơ chế cụ thể của quá trình phân hủy từ Fe(VI) thành Fe(IV) thể hiện trên Hình 1.8.



Hình 1.8. Cơ chế phân hủy Fe(VI) thành Fe(IV) [65].

1.2. Ứng dụng của ferrate.

1.2.1. Trong xử lý nước và nước thải.

Quá trình keo tụ, oxy hóa và khử trùng là những quá trình thiết yếu cho việc xử lý nước và nước thải. Mỗi công đoạn sẽ sử dụng một loại hóa chất riêng. Các chất keo tụ thường dùng để xử lý nước hoặc nước thải phổ biến là: sắt(III) sunfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), nhôm sunfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) và sắt(III) clorua (FeCl_3). Một số chất oxy hóa và khử trùng quan trọng được sử dụng nhiều như: Clo (Cl_2), natri hypoclorit (NaClO), clo đioxit (ClO_2) và ozon (O_3). Tuy nhiên, việc sử dụng các chất oxy hóa này có thể gây ra các sản phẩm phụ độc hại, gây tác động xấu đến môi trường và sức khỏe con người như trihalomethanes và bromate [74]. Hiện nay các công nghệ tiên tiến đã sử dụng các nguồn thay thế khác như peroxit, ferrate để tăng đáng kể hiệu quả xử lý nước thải. Trong đó ferrate là một lựa chọn hứa hẹn được sử dụng để xử lý nước và nước thải do ferrate có thể tham gia nhiều quá trình đồng thời và không hình thành bất kỳ sản phẩm phụ gây hại nào [75, 76]. Ferrate là một chất oxy hóa rất mạnh nên nó mang lại hiệu quả cao trong xử lý chất hữu cơ và vô cơ độc hại trong nhiều nguồn nước và nước thải khác nhau [74]. Sản phẩm hình thành sau quá trình xử lý nước bằng ferrate là sắt(III) hydroxit, một chất keo tụ thân thiện với môi trường có khả năng loại bỏ các chất rắn lơ lửng và các chất gây ô nhiễm như asen(V), cadimi(II) và đồng(II) [77, 78]. Ngoài ra, ferrate còn là một chất khử trùng hiệu quả, có khả năng làm ức chế và bất hoạt các vi sinh vật gây bệnh như vi rút, vi khuẩn, nấm. Nhờ tính hiệu quả cao và đa chức năng trong xử lý nước và nước thải,

ferrate đã thu hút sự quan tâm từ các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới trong thời gian gần đây [15, 79].

1.2.1.1. Vai trò của ferrate là chất oxi hóa.

Bảng 1.3 so sánh thế khử của các chất oxi hoá dùng trong quá trình xử lý nước và nước thải cho thấy thế khử của ferrate trong môi trường axit đạt 2,2 V lớn hơn cả thế khử của chất oxi hoá ozon (2,0 V). Nhờ khả năng oxi hóa mạnh, ferrate được đánh giá là chất oxi hóa tiềm năng trong việc xử lý các chất hữu cơ khó phân huỷ, có độc tính cao trong các nguồn nước thải khác nhau như nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp từ ngành sản xuất dược phẩm, dệt may và hoá chất...

Bảng 1.3. Thế khử (vs. NHE) của một số chất oxi hóa, khử trùng sử dụng trong xử lý nước và nước thải [80].

TT	Chất khử trùng/ chất oxi hóa	Phản ứng	E° (V vs. NHE)
1	Clo	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
		$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
2	Hypoclorit	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
3	Clo dioxit	$\text{ClO}_2 (\text{aq}) + \text{e} \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
4	Peclorat	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
5	Ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
6	Hydropeoxit	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,776
7	Oxi hòa tan	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
8	Pemanganat	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
		$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
9	Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,200

Chất thải trong ngành sản xuất dược phẩm, nước thải bệnh viện thường chứa các chất kháng sinh nên việc sử dụng phương pháp sinh học để xử lý sẽ không đạt được hiệu quả tốt. Ferrate đã được nghiên cứu và áp dụng trong nhiều quy trình xử lý các chất kháng sinh như theophylline, doxycycline, ciprofloxacin, tetracycline,

norfloxacin, oxytetracycline, chlortetracycline và fluoroquinolone... Kovalakova P. và cộng sự đã tiến hành nghiên cứu về khả năng xử lý các chất kháng sinh bao gồm ofloxacin, ciprofloxacin, oxytetracycline, sulfamethoxazole và tetracycline trong nước bằng ferrate(VI) [81]. Nghiên cứu đã đánh giá độc tính của các dung dịch sau xử lý bằng cách sử dụng tảo lục nước ngọt *Raphidocelis subcapitata*. Sau khi xử lý bằng ferrate với tỷ lệ mol 5:1 hoặc 10:1 ([Fe(VI)]:[kháng sinh]) ở điều kiện pH=8, một số kháng sinh đã giảm hoặc loại bỏ hoàn toàn độc tính đối với tảo lục. Đặc biệt, các kháng sinh như ofloxacin, ciprofloxacin và oxytetracycline đã loại bỏ độc tính hoàn toàn, trong khi các chất như sulfamethoxazole và tetracycline vẫn còn độc tính đáng kể đối với sinh vật thủy sinh này.

Nước thải sinh hoạt thường chứa hàm lượng đáng kể các hợp chất hữu cơ giàu nitơ và photpho. Nó gây ra hiện tượng phú dưỡng dẫn đến sự tăng trưởng nhanh chóng của thực vật phù du như rêu, tảo. Điều này làm cho hàm lượng oxy trong nước bị suy giảm nghiêm trọng và sẽ gây tác động xấu tới sự sinh trưởng của các sinh vật trong môi trường nước. Một số nghiên cứu đã báo cáo rằng hợp chất hữu cơ chứa nitơ và photpho có thể loại bỏ hoàn toàn ra khỏi nước thải bằng ferrate [82, 83]. Theo nghiên cứu của Lei Zheng việc sử dụng ferrate đã loại bỏ 75 % lượng photpho hữu cơ hòa tan có trong nguồn nước thải đô thị [84].

Các hợp chất phenolic được ứng dụng phổ biến công nghiệp hóa chất và sản xuất. Tuy nhiên, nếu bị xả thải vào môi trường, các chất này có nguy cơ đe dọa sức khỏe con người cũng như động vật. Ferrate đã được chứng minh là có khả năng oxy hóa các hợp chất phenolic hiệu quả trong thời gian ngắn. Cụ thể, 4-tert-butylphenol (4-tBP) có thể bị loại bỏ hoàn toàn trong 5 phút khi tỷ lệ mol [Fe(VI)]:[4-tBP] lớn hơn 10 [85]. Phản ứng của Fe(VI) với các hợp chất phenolic thường tuân theo động học bậc hai với các hằng số tốc độ phản ứng lớn cho thấy khả năng oxy hóa nhanh. Ví dụ, hằng số tốc độ phản ứng của tetrabromobisphenol A và bisphenol-F với Fe(VI) ở pH 7,0 lần lượt là $4,5 \times 10^4$ và $2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ cho thấy mức độ hiệu quả trong xử lý chất ô nhiễm này [86, 87].

Nước thải dệt nhuộm chứa lượng lớn các chất màu hữu cơ làm giảm khả năng quang hợp của các loài thủy sinh. Ferrate đã thể hiện khả năng phân hủy tốt nhiều

loại chất màu hữu cơ như blue 203, congo red [88], methylene blue, acid red 27 [12],...

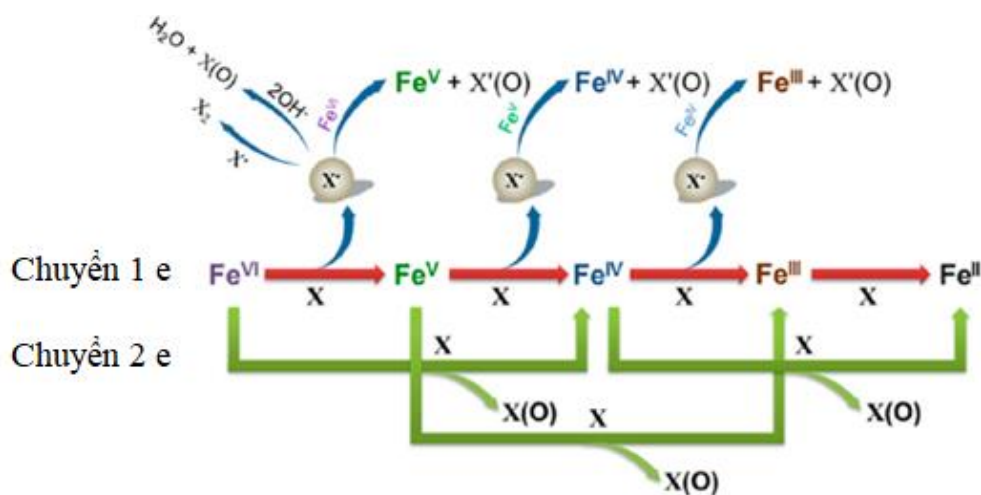
Nhiều loại chất hữu cơ độc hại khác cũng được xử lý hoàn toàn bằng ferrate như thuốc diệt cỏ atrazine, thuốc trừ sâu parathion, các hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố S như s-methylecysteine, axit mercaptopropanesulfonic, thiourea, microcystin-LR, benzothiophene, dibenzothiophene và methyl dibenzothiophene, benzophenone, glycylglycine [38, 89-92],...

Ngoài việc loại bỏ hiệu quả các chất hữu cơ, ferrate cũng cho thấy khả năng xử lý tốt các chất vô cơ độc hại có trong nguồn nước thải như xyanua, amoniac, hydrosunfat. Gonzalez-Merchan C. và cộng sự đã nghiên cứu sử dụng ferrate để loại bỏ thioxyanua có trong nguồn nước thải công nghiệp khai thác mỏ vàng. Kết quả cho thấy có thể loại bỏ tới 97 % lượng thioxyanua bằng ferrate sau một giờ phản ứng [93]. Sharma V.K. và cộng sự cũng sử dụng ferrate(V,VI) để chuyển hoá các hợp xyanua, thioxyanua trong nước thải của ngành khai thác mỏ vàng thành những chất không độc hại [94]. Bên cạnh đó nhiều nghiên cứu đã ứng dụng ferrate trong quy trình loại bỏ các ion kim loại nặng như chì(II) (Pb^{2+}) [95], asen(III) (As^{3+}) [96], cadimi(II) (Cd^{2+}) [95], antimon (Sb^{3+}) [96] và các phức kim loại [97] cũng cho kết quả tốt. Ngoài ra, ferrate(VI) cũng có thể loại bỏ các chất phóng xạ khỏi nước. Petrov và cộng sự đã loại bỏ các chất phóng xạ α và β khỏi nước thải bằng cách sử dụng kali ferrate [98].

Như vậy có thể thấy ferrate có khả năng xử lý tốt và đa dạng các chất hoá học, các nguồn nước thải. Quá trình xử lý thường diễn ra trong thời gian ngắn, cho hiệu suất loại bỏ TOC, NOM, COD cao. Trong nghiên cứu xử lý nước sản xuất (một sản phẩm phụ của ngành công nghiệp dầu khí) bằng ferrate cho thấy khả năng loại bỏ COD tăng lên khi liều lượng ferrate và thời gian tiếp xúc tăng lên. Khả năng loại bỏ COD tối đa đạt 55 % với lượng Fe(VI) 15 mg/L [66]. Đối với việc xử lý nước thải rửa xe bằng ferrate cho hiệu quả loại bỏ COD và TOC lên đến 70,3 và 58,9 %, tại pH 3,5 và hàm lượng ferrate 0,328 g/L [99].

Cơ chế phân hủy chất hữu cơ bằng ferrate thể hiện trên Hình 1.9 gồm các bước sau: (i) Tạo ra Fe(V) và Fe(IV) thông qua quá trình nhận $1 e^-$ và $2 e^-$, (ii) tạo ra các gốc tự do và cũng có thể tạo ra các loại Fe(V) và Fe(IV), (iii) các phản ứng tiếp

theo của Fe(V) và Fe(IV) với chất ô nhiễm, (iv) phản ứng tự phân hủy của Fe(V), Fe(IV) và Fe(VI), (v) phản ứng của chất ô nhiễm với oxi hoạt động như $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 [76, 101].



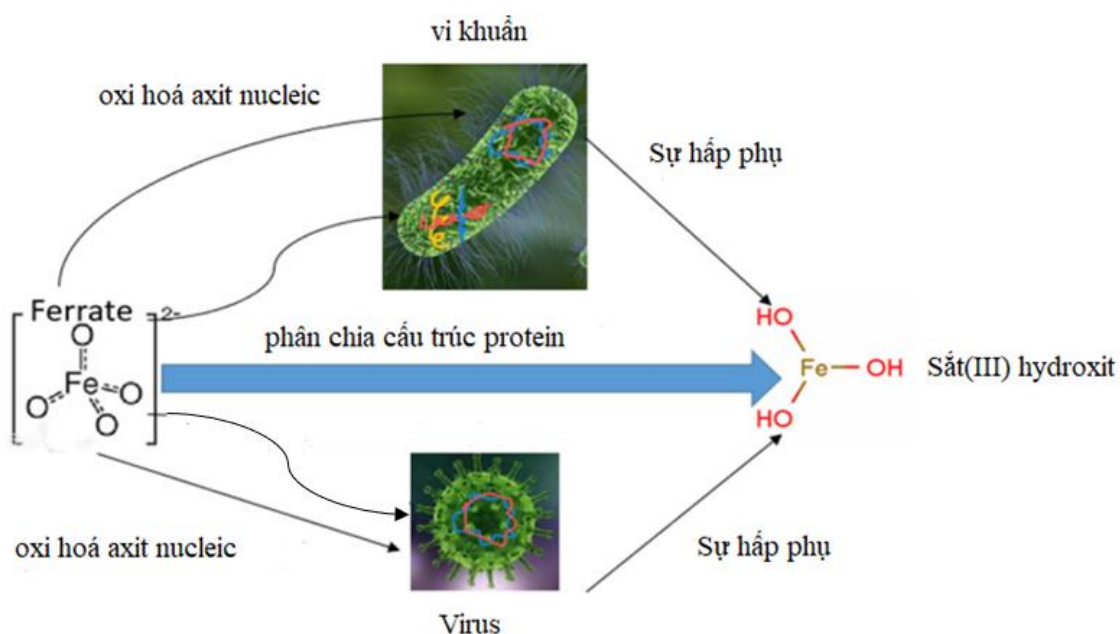
Hình 1.9. Cơ chế phản ứng oxi hóa hợp chất hữu cơ bằng ferrate [100].

1.2.1.2. Vai trò của ferrate là chất khử trùng.

Clo là một trong những tác nhân khử trùng được sử dụng rộng rãi trong các nhà máy xử lý nước và nước thải. Tuy nhiên đối với những nguồn nước có chứa nhiều hợp chất hữu cơ, quá trình khử trùng có thể gây ra sản phẩm phụ là các dẫn xuất clo trihalomethanes (chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane và bromoform). Theo WHO [102], các sản phẩm phụ này có thể gây ung thư cho con người nên cần phải kiểm soát chặt chẽ sự hình thành của các chất này. Giải pháp đưa ra là phải giảm thiểu nồng độ các chất hữu cơ có trong nước trước quá trình khử trùng bằng clo. Ngoài ra còn có thể thay thế clo bằng ferrate, một chất oxi hóa mạnh có khả năng khử trùng và xử lý luôn các chất hữu cơ có trong nguồn nước thải [103]. Nhờ tính oxi hóa mạnh nên ferrate có thể oxy hóa thành tế bào, chất nguyên sinh, ADN và các cơ quan vi sinh vật quan trọng khác, tiêu diệt chúng ngay lập tức (Hình 1.10). Sau phản ứng oxi hóa khử, ferrate chuyển thành sắt(III) hydroxit là một chất keo tụ mạnh, do đó các vi sinh vật được đông tụ và loại bỏ khỏi nước. Những đặc điểm này khiến ferrate trở thành chất thay thế thích hợp cho các chất khử trùng truyền thống khác. Các nghiên cứu cho thấy ferrate có thể khử trùng đa dạng các loại vi khuẩn, virus có trong các nguồn nước như vi khuẩn *Escherichia coli* (*E. coli*), vi khuẩn tụ cầu vàng *Staphylococcus*

aureus, trực khuẩn cỏ Bacillus subtilis, vi khuẩn dị dưỡng, vi khuẩn lam Microcystis aeruginosa và các loại vi khuẩn kháng clo Sphingomonas, Mycobacterium [104-106],....

Trong nghiên cứu [107], ferrate đã được ứng dụng để làm chất diệt khuẩn trong nước và kết quả cho thấy với nồng độ ferrate 50 ppm có thể loại bỏ hoàn toàn vi sinh vật trong nước. Khả năng khử trùng cũng bị ảnh hưởng bởi pH và nồng độ ferrate. Tại pH = 8,2 với nồng độ sắt 6,2 mg/L, dung dịch ferrate có thể loại bỏ 99 % E. coli trong 7 phút. Trong khi đó, ở nồng độ sắt 2,5 mg/L, dung dịch cần đến 18 phút để đạt được hiệu quả khử trùng tương tự. Đặc biệt, khi pH thấp hơn 7, dung dịch ferrate với nồng độ sắt 8 mg/L có thể loại bỏ đến 99,9 % coliforms. Kết quả cho thấy ferrate khử trùng hiệu quả trong môi trường kiềm nhẹ [79].



Hình 1.10. Sơ đồ khử trùng của ferrate [15].

Khi so sánh với các chất khử trùng truyền thống khác, ferrate cho thấy hiệu quả khử trùng vượt trội hơn. Các số liệu chứng minh ferrate có hiệu quả cao trong việc vô hiệu hóa các vi sinh vật bao gồm các mầm bệnh trong nước như vi rút adeno và trùng roi Giardia duodenalis ngay cả ở nồng độ thấp, đồng thời tạo ra ít hoặc không tạo ra các chất nguy hại so với clo [108, 109]. Để làm bất hoạt $6\log_{10}$ vi khuẩn Ecoli, ferrate cần liều lượng 6 mg/L trong khi đó clo cần tới liều lượng 10 mg/L [110]. Bảng 1.4 so sánh ưu và nhược điểm của ferrate với các chất oxi hóa/khử trùng khác.

Bảng 1.4. Ưu nhược điểm của một số chất oxy hóa và khử trùng [20].

Chất oxy hóa, khử trùng	Ưu điểm	Nhược điểm
Clo (Cl_2)	- Chi phí thấp - Hiệu quả xử lý cao - Dễ dàng sử dụng - Dễ bảo quản	- Tạo ra các sản phẩm phụ nguy hiểm như Trihalomethanes - Độc hại đối với người sử dụng - Cần phải khử Clo trong nước thải đã xử lý trước khi xả thải ra môi trường.
Ozon (O_3)	- Tốc độ oxy hóa và khử trùng cao - Chuyển ozon thành oxy sau quá trình khử trùng - Sản phẩm phụ không độc hại. - Có khả năng khử mùi và vị	- Có khả năng còn sót một số virus sau khi khử trùng - Quá trình oxy hóa bằng ozon đòi hỏi thiết bị phức tạp. - Giá sản xuất ozon cao - Có khả năng ăn mòn thiết bị xử lý nước và nước thải.
Ferrate (VI)	- Khả năng oxy hóa và khử trùng nhanh. - Sản phẩm phụ không độc hại. - Có khả năng keo tụ, oxy hóa và khử trùng đồng thời. - Chi phí thấp - Có khả năng loại bỏ kim loại nặng và chất vô cơ.	- Hiệu suất tổng hợp không cao - Không bền, khó bảo quản

1.2.1.3. Vai trò của ferrate là chất keo tụ.

Khi tham gia quá trình phân hủy các chất gây ô nhiễm và vi sinh vật gây bệnh, ferrate bị khử thành sắt(III) hydroxit, một chất keo tụ mạnh. Do đó, quá trình keo tụ và tạo bông sẽ xảy ra khi sử dụng ferrate làm chất oxy hóa và khử trùng trong việc xử lý các nguồn nước ô nhiễm. Trong quá trình loại bỏ độ đục, lượng bùn được tạo ra khi sử dụng kali ferrate (K_2FeO_4) ít hơn nhiều so với khi sử dụng sắt(II) sunfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sắt(II) nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sắt(III) clorua (FeCl_3) và nhôm sunfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) [111, 112]. Do đó, việc sử lý bùn lắng sẽ giảm được chi phí vận hành, đây có thể được coi là một trong những thuận lợi cho quá trình sử dụng ferrate làm chất keo tụ. Một số ưu nhược điểm của các chất keo tụ thường dùng và ferrate được thể hiện trên Bảng 1.5. Đối với quá trình xử lý thứ cấp nước thải, có

thể đạt được hiệu quả loại bỏ độ đục, nhu cầu oxy hóa học (COD) và các hạt lơ lửng nếu nồng độ ferrate(VI) là 15 mg/l.

Bảng 1.5. Ưu và nhược điểm sử dụng các chất keo tụ khác nhau [20].

Chất keo tụ	Ưu điểm	Nhược điểm
Fe^{3+}	- Lượng cặn thấp sau quá trình keo tụ - Hiệu quả cao để loại bỏ các hạt keo - Hiệu quả ở độ pH từ 4 - 6 và 6,8 – 9,2.	- Tạo ra các chất rắn không tan trong nước. - Cần bổ sung kiềm để tăng hiệu quả xử lý.
Al^{3+}	- Dễ dàng kiểm soát quá trình đông tụ - Hiệu quả cao ở pH = 6,5 – 7,5	- Tạo ra các chất rắn không tan trong nước. - Khoảng pH hẹp để xử lý hiệu quả cao.
Ferrate	- Sản phẩm phụ không độc hại - Có khả năng đông tụ, oxi hóa và khử trùng đồng thời. - Cần thiết bị xử lý nước thải nhỏ hơn - Chi phí thấp - Có khả năng loại bỏ kim loại nặng và chất vô cơ	- Hiệu suất tổng hợp không cao - Không bền, khó bảo quản

1.2.2. Trong xử lý chất màu dệt nhuộm.

1.2.2.1. Giới thiệu về thuốc nhuộm.

Theo nguồn gốc, thuốc nhuộm được phân thành hai loại gồm thuốc nhuộm tự nhiên và thuốc nhuộm tổng hợp. Thuốc nhuộm tự nhiên được chia thành ba nhóm theo nguồn gốc của chúng là thực vật, động vật và khoáng chất. Dựa vào cấu trúc hoá học, thuốc nhuộm tổng hợp gồm các nhóm sau: thuốc nhuộm azo, indigo, phthalocyanine, anthraquinone, arylmethane và thuốc nhuộm dị vòng [113]. Trong đó, hầu hết thuốc nhuộm tổng hợp (60–70 %) là thuốc nhuộm azo, có một hoặc nhiều cầu nối $\text{N}=\text{N}$ (azo) liên kết với các vòng thơm [114].

Nước thải nhuộm nằm trong số những loại nước thải bị ô nhiễm cao nhất do có nồng độ COD, BOD, tổng chất rắn lơ lửng, màu, kim loại nặng,.. cao [1]. Thành phần các chất ô nhiễm trong nước thải có thể biến đổi tùy theo quy trình công nghệ và loại thuốc nhuộm của từng ngành. Tính chất điển hình của nước thải thuốc nhuộm được đưa ra trong Bảng 1.6 [115].

Bảng 1.6. Đặc tính nước thải dệt nhuộm [115].

Chỉ số	Giá trị
BOD (mg/L)	15 - 800
COD (mg/L)	600 - 2000
pH	6,5 - 10,3
Nhiệt độ (°C)	25 - 50
Tổng lượng chất rắn hoàn tan TDS (mg/L)	500 - 2000
Tổng lượng chất rắn lơ lửng TSS (mg/L)	30 - 800
Tổng lượng cacbon TOC (mg/L)	100 - 350
Sunfit (mg/L)	0,2 – 2,0
Sunfat (mg/L)	600 - 1050
Mangan (mg/L)	0,005 – 2,000
Kẽm (mg/L)	0,03 – 1,00
Đồng (mg/L)	0,1 - 0,6
Clo (mg/L)	400 - 1650
Crom (mg/L)	0,001 - 0,200
NO ₃ ⁻ (mg/L)	3,4 – 45,0
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,09 - 0,30
Oxi hòa tan (mg/L)	1 - 6
Al (mg/L)	0,005 – 5,000
Thủy ngân (mg/L)	0,00001 - 0,01
Magie (mg/L)	150 - 200
Phosphat (mg/L)	1 - 80
Amoniac (mg/L)	0,0001 - 5
Canxi (mg/L)	200 - 240
Dầu mỡ (mg/L)	3 - 500
Hydrocacbon (mg/L)	0,5 - 5
Độ dẫn điện	450 - 1400
Sắt (mg/L)	0,3 - 20
Chất rắn lắng đọng (mg/L)	1 - 150
Niken (mg/L)	0,1 - 0,4
Amoni (mg/L)	0,6 – 1,0

1.2.2.2. Các phương pháp xử lý chất màu.

Thuốc nhuộm là các phân tử có cấu trúc hoá học phức tạp và khó phân hủy sinh học. Cấu tạo phân tử chứa các vòng thơm của thuốc nhuộm làm cho chúng ổn định hơn. Do đó, nước thải chứa thuốc nhuộm là một thách thức đối với các nhà máy xử lý nước thải.

Các phương pháp xử lý chủ yếu bao gồm: Phương pháp hóa lý, phương pháp hóa học, phương pháp điện hóa, phương pháp oxy hóa nâng cao [116].

Phương pháp hóa lý: Bao gồm phương pháp hấp phụ [117], đông tụ [118], lọc [119] và trao đổi ion [120]. Các chất hấp phụ hữu cơ và vô cơ đã được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm nhưng bị hạn chế bởi hiệu quả thấp đối với các hợp chất khó phân hủy. Hấp phụ là phương pháp truyền thống sử dụng than hoạt tính, zeolit. Nghiên cứu của Gomez V. đã chứng minh rằng than hoạt tính có hiệu quả cao trong việc loại bỏ các thuốc nhuộm axit như Congo Red, Acid Red 97, Acid Orange 61 và Acid Brown 425... nhưng hiệu suất phụ thuộc vào đặc tính vật liệu như diện tích bề mặt, kích thước hạt,... [121]. Sau quá trình xử lý cần thêm bước giải hấp phụ để sử dụng cho vòng xử lý tiếp theo.

Phương pháp hóa học: Dùng các chất oxy hóa mạnh như ozon và hypoclorit. Jiangning Wu đã chứng minh rằng ozon có khả năng xử lý tốt chất màu hoạt tính. Theo nghiên cứu [122] ozon cải thiện khả năng phân hủy sinh học của dung dịch thuốc nhuộm trong nước, khả năng phân hủy sinh học tăng từ 18,7 đến 68,5 lần. Đồng thời, ozon loại bỏ hiệu quả COD trong nước thải. Mức loại bỏ COD dao động từ 51,7 đến 84,6 %. Mặc dù phương pháp ozon hóa rất hiệu quả nhưng lại có chi phí cao và nguy cơ tạo ra các chất độc hại không mong muốn [123].

Phương pháp oxy hóa nâng cao (AOPs): Bao gồm Fenton, quang xúc tác, sóng siêu âm, quy trình kết hợp ozon. Đặc điểm chung của các phương pháp AOPs là hình thành các gốc tự do giúp tăng khả năng xử lý chất màu. Kể từ năm 2004, quy trình Fenton là một trong những giải pháp xử lý hiệu quả và triển khai rộng rãi trong công nghiệp. Tuy nhiên phương pháp Fenton chỉ hiệu quả ở vùng pH thấp (2-3) và sau quá trình xử lý lượng lớn bùn thải sinh ra và cần được xử lý. Ngoài ra cần phải kiểm soát lượng H_2O_2 , gốc tự do hydroxyl dư thừa để tránh gây ức chế tới quá trình sinh học ở các giai đoạn tiếp theo và ảnh hưởng tới môi trường.

Vật liệu quang xúc tác cũng được ứng dụng và cho kết quả tốt trong các nghiên cứu về loại bỏ thuốc nhuộm axit [124], thuốc nhuộm bazo [125], thuốc nhuộm hoạt tính [126]. Tuy nhiên nhiều vật liệu quang chỉ hoạt động hiệu quả dưới ánh sáng UV nên cần kèm theo hệ thống chiếu sáng làm tăng chi phí vận hành.

Mặc dù các phương pháp xử lý nước thải nhuộm đạt hiệu quả cao nhưng mỗi phương pháp lại có những hạn chế riêng về kỹ thuật, chi phí kinh tế và nguy cơ sinh ra sản phẩm phụ độc hại. Vì vậy việc nghiên cứu và phát triển các công nghệ mới trong lĩnh vực xử lý nước thải với hiệu suất cao và thân thiện môi trường đang trở thành nhu cầu cấp thiết hiện nay.

1.2.2.3. *Xử lý chất màu bằng ferrate.*

Trong số các phương pháp xử lý chất màu hữu cơ, sử dụng ferrate là một phương pháp đầy tiềm năng nhờ tính chất oxy hóa mạnh và không gây hại cho môi trường. Ferrate là một chất oxy hóa mạnh nên có thể phân huỷ được cấu trúc phức tạp của nhiều loại chất màu khác nhau, giúp loại bỏ màu sắc cũng như giảm độc tính của nước thải. Đặc biệt, sau khi thực hiện phản ứng oxy hóa, ferrate chuyển thành Fe(III), một chất ít độc và có khả năng kết tủa, giúp loại bỏ thêm các tạp chất và vi sinh vật còn sót lại trong nước thải. Điều này giúp ferrate trở thành một phương pháp xử lý màu hiệu quả và an toàn hơn so với nhiều phương pháp xử lý hóa chất truyền thống.

Nhiều công bố đã cho thấy hiệu quả của ferrate đối với các loại thuốc nhuộm như methyl da cam, congo red, reactive brilliant red X-3B, methyl violet.... (Bảng 1.7). Ferrate cho thấy khả năng oxy hóa liên kết đôi trong cấu trúc các hợp chất này, làm giảm màu sắc và độc tính của các loại thuốc nhuộm.

Trong nghiên cứu của Han Q., ferrate có khả năng xử lý chất màu X-3B trên 85 % trong phạm vi pH rộng 3-9. Nồng độ chất màu ban đầu tăng từ 50 lên 200 mg/L, hiệu suất xử lý giảm từ 98 xuống 77,65 %. Khi so sánh với KMnO_4 , ferrate cho thấy khả năng loại bỏ COD và TOC tốt hơn. Ferrate loại bỏ được 58,33 % COD và 24,15 % TOC, trong khi đó KMnO_4 chỉ loại bỏ 42,86 % COD và 9,94 % TOC [127].

Bảng 1.7. Đánh giá xử lý chất màu khác nhau bằng ferrate.

Chất màu	Nồng độ ferrate (VI)	Nồng độ chất màu	pH	Thời gian phản ứng (phút)	Hiệu suất loại bỏ (%)	Tài liệu tham khảo
Congo Red	Tỷ lệ mol [Chất màu]: ferrate = 1: 5		9,2	20	98	[88]
Reactive brilliant red X-3B	75 mg/L	50-200 mg/L	4,0-9,0	30	78-98	[127]
Bromothymol blue, Blue 203, Methyl violet, Coresol Red	1-4 mg	25 mg/L	6,0-8,0	10s	>96	[128]
Remazol Black B	Tỷ lệ mol [Chất màu]: ferrate = 1: 5		8,0	120	95	[129]
Reactive brilliant red X-3B	25 mg/L	0,08 mM/L	8,5	20	99	[1 30]
Metanil yellow	Tỷ lệ mol [Chất màu]: ferrate = 1: 2		8,0	25	92	[131]
Xanh metylen	59,9 mg/L	50 mg/L	13,6	35	97	[132]
Nước thải nhuộm thực tế	40 mg/L	COD 6980 mg/L	9,0	30	83 % COD	[13]
Nước thải nhuộm	150 mg/L	COD 550–1000 mg/L	6,5-8,5	20	90 % COD	[133]

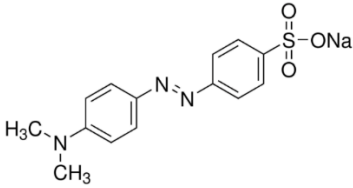
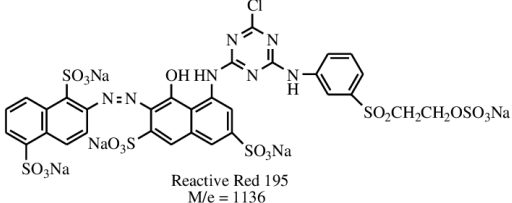
Kết quả nghiên cứu của Yaghoot-Nezhad A. cho thấy ferrate có hiệu quả trong việc xử lý đa dạng nhiều loại chất màu có vòng thơm [128]. Tùy thuộc vào loại chất màu mà lượng ferrate sử dụng khác nhau để hiệu suất loại bỏ đạt trên 90 %. Để xử lý methyl orange, chỉ cần 0,2 mg ferrate. Trong khi đó, cần 1 mg ferrate để xử lý bromothymol blue, methyl red và methyl blue 203, coresol red, và cần 2 mg để xử lý methyl violet. Riêng methylene blue, do cấu trúc bền vững hơn, cần tới 4 mg ferrate để đạt hiệu suất loại bỏ tương tự. Bài báo còn nghiên cứu sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý vào nhiệt độ. Tại nhiệt độ 25 °C, hiệu suất xử lý các chất màu đạt kết quả cao nhất và nếu tăng nhiệt độ sẽ khiến hiệu suất giảm do nhiệt độ cao làm tăng tốc độ phân hủy của ferrate.

Hiệu suất xử lý chất màu bằng ferrate phụ thuộc vào nhiều yếu tố như pH, nhiệt độ, nồng độ ferrate, chất màu, hay các ion vô cơ có trong nước thải... Những yếu tố này cần được điều chỉnh phù hợp để tối ưu hóa hiệu quả xử lý.

- **pH:** pH ảnh hưởng lớn đến hoạt tính oxy hóa của ferrate. Môi trường axit giúp ferrate hoạt động hiệu quả hơn trong việc oxy hóa các hợp chất hữu cơ nhưng lại làm ferrate dễ phân hủy hơn.
- **Nhiệt độ:** Tăng nhiệt độ thường tăng tốc độ phản ứng của ferrate với chất màu, giúp tăng hiệu quả xử lý. Tuy nhiên, nhiệt độ quá cao có thể làm giảm độ bền của ferrate, ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý.
- **Các ion vô cơ:** Các ion như Cl^- , SO_4^{2-} hay NO_3^- , Mg^{2+} ... có thể ảnh hưởng đến phản ứng oxy hóa của ferrate. Một số ion có thể cản trở, trong khi một số khác lại hỗ trợ quá trình phản ứng, tùy thuộc vào đặc tính của chúng.
- **Nồng độ ferrate và chất màu:** Tỷ lệ mol giữa ferrate và chất màu cũng là yếu tố quan trọng. Để đạt hiệu quả xử lý cao, tỷ lệ này phải được tối ưu hóa tùy theo loại chất màu và yêu cầu của quá trình xử lý.

Trong luận án sẽ sử dụng chất màu metyl da cam (MO) và reactive red 195 (RR195) để đánh giá hoạt tính của ferrate trong xử lý chất màu azo. Bảng 1.8 nêu rõ đặc tính hóa lý MO và RR195.

Bảng 1.8. Tính chất của các chất màu MO và RR 195.

	MO	RR195
Tên thương mại	C.I. Acid Orange 52	Synozol red HF 6BN
Công thức phân tử	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{S}_6\text{O}_{19}\text{Na}_5\text{Cl}$
Công thức cấu tạo		
Phân tử khối (g/mol)	327,3	1136,2
Nhóm mang màu	Nhóm azo, đơn	Nhóm azo, đơn
Bước sóng hấp thụ cực đại (nm)	464 (pH=6) 509 (pH=3)	544
Độ hòa tan	5 g/L ở 20 °C	100 g/L ở 20 °C
Khối lượng riêng	1,28 g/cm ³	-
CAS number	547 - 58 - 0	93050-79-4

1.3. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước.

1.3.1. Tình hình nghiên cứu ngoài nước.

Ferrate đã nhận được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong những thập kỷ gần đây và được nghiên cứu nhiều bắt đầu từ những năm 2000. Cho đến nay các nhóm nghiên cứu đã thu được nhiều kết quả đáng chú ý và ứng dụng thực tiễn cao. Dưới đây là một vài nhóm nghiên cứu nổi bật có đóng góp quan trọng trong lĩnh vực này.

Tại Mỹ, nhóm của giáo sư Sharma V.K. thuộc Đại học Texas A&M, bắt đầu nghiên cứu về ferrate từ những năm 1990 [134, 135]. Đây là một trong những nhóm tiên phong và nổi bật trong nghiên cứu ferrate. Cho đến nay, nhóm có một khối lượng xuất bản đồ sộ các nghiên cứu về ferrate. Các công bố này bao quát toàn bộ vấn đề liên quan đến ferrate bao gồm tổng hợp, ứng dụng trong xử lý các chất độc hại, vai trò oxy hóa, khử trùng, keo tụ, cơ chế phân hủy các chất vô cơ, hữu cơ bằng ferrate..... Hiện nay nhóm của giáo sư tập trung vào một số hướng nghiên cứu tiên tiến về ferrate như cải tiến các phương pháp tổng hợp ferrate để nâng cao hiệu suất tổng hợp [136, 137], phát triển các ứng dụng bền vững và hiệu quả cao trong lĩnh vực môi trường [138-140]. Thêm vào đó, tại Mỹ, nhóm nghiên cứu của giáo sư Sean T. McBeath tại Đại học Massachusetts Amherst đã phát triển những nghiên cứu mới về tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa, sử dụng điện cực anot trơ được làm từ vật liệu kim cương pha tạp boron (BDD) [36, 38]. Kỹ thuật này cho phép tạo ra ferrate một cách hiệu quả ở pH trung tính, giúp ferrate vừa được tổng hợp có thể tham gia ngay lập tức vào quá trình phân huỷ các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại trong nước. Hệ thiết bị và quy trình tổng hợp ferrate trực tiếp đặc biệt hữu ích cho các khu vực vùng sâu, vùng xa hoặc những nơi có hệ thống xử lý nước phân tán nhỏ lẻ. Nhờ khả năng oxy hóa mạnh, ferrate có thể xử lý hiệu quả nhiều hợp chất hữu cơ độc hại bền hoá học, giúp nâng cao chất lượng nguồn nước.

Tại Châu Á, nhóm nghiên cứu của giáo sư Jun Ma, một chuyên gia hàng đầu trong lĩnh vực kỹ thuật môi trường và xử lý nước tại Học viện công nghệ Cáp Nhĩ Tân, Trung Quốc cũng đã có những thành tựu đáng kể về ứng dụng của ferrate trong xử lý nước. Nhóm bắt đầu có những nghiên cứu đầu tiên về vai trò keo tụ của ferrate trong xử lý nước từ năm 2002 [141]. Cho đến nay nhóm có khoảng 60 công

trình đã công bố trên các tạp chí uy tín. Những năm gần đây nhóm đã có những nghiên cứu nổi bật về nâng cao khả năng oxi hoá của ferrate bằng cách kết hợp với sunfit [142], bipyridyl [143], canxi, mangan [144], hay tia cực tím [145]. Tia cực tím điốt phát sáng A (UVA-LED) có thể kích hoạt Fe(VI) để phân hủy các chất ô nhiễm (ví dụ, sulfamethoxazole, enrofloxacin và trimethoprim). UVA-LED/Fe(VI) có thể thúc đẩy đáng kể quá trình phân hủy các chất ô nhiễm với tốc độ nhanh hơn 2,6–7,2 lần so với chỉ sử dụng Fe(VI) [145]. Như vậy, có thể thấy hướng đi của nhóm hiện nay tập trung vào các công nghệ xử lý tiên tiến và cải tiến phương pháp sử dụng ferrate(VI) để mang lại hiệu quả cao với chi phí thấp trong xử lý nước thải.

Tại châu Âu, nhóm nghiên cứu của giáo sư Jiang J.Q. tại Đại học Glasgow Caledonian (Anh) cũng có nhiều nghiên cứu về ferrate trong xử lý nước. Nhóm có những nghiên cứu đầu tiên về vai trò keo tụ của ferrate trong xử lý nước vào đầu những năm 2000. Sau đó nhóm đã có nhiều công trình về sử dụng ferrate trong xử lý chất thải dược phẩm, chất hữu cơ độc hại [146-148]. Nhóm nghiên cứu của Barışçi S. tại Đại học Kỹ thuật Gebze ở Thổ Nhĩ Kỳ đã thực hiện nhiều nghiên cứu về việc tổng hợp và ứng dụng ferrate(VI) trong xử lý nước. Nhóm của Sibel Barışçi tập trung vào phương pháp điện hóa để sản xuất ferrate(VI) từ sắt nguyên chất hoặc các vật liệu sắt tái chế [51, 52, 149], nhằm tối ưu hoá chi phí vận hành và hiệu quả trong quá trình tạo ferrate. Một số công trình của nhóm nghiên cứu đã cho thấy ferrate có khả năng xử lý tốt nước thải sinh hoạt từ các hoạt động của các nhà hàng, giúp giảm các chỉ tiêu như COD, TOC, độ đục và các chất hoạt động bề mặt [51, 150].

1.3.2. Tình hình nghiên cứu trong nước.

Nguyễn Văn Hòa và cộng sự tại trường Đại học Tôn Đức Thắng [151] đã nghiên cứu điều chế ferrate K_2FeO_4 bằng phương pháp ướt. Đầu tiên dung dịch KClO được tổng hợp bằng cách clo hóa dung dịch KOH đậm đặc ở 0–5 °C. Tiếp theo, muối $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ được thêm chậm vào cốc chứa dung dịch KClO đã chuẩn bị sẵn. Trong quá trình phản ứng hệ sẽ toả nhiệt nên luôn đảm bảo nhiệt độ của hệ không quá 30 °C. Trong môi trường kiềm, $Fe(OH)_3$ mới hình thành thành sẽ bị ion ClO^- oxy hóa tạo thành FeO_4^{2-} , sau khi lọc rửa sản phẩm có độ sạch cao 90 %.

Nhóm nghiên cứu tại khoa Môi trường và Tài nguyên - trường Đại học Bách Khoa thành phố Hồ Chí Minh đã tổng hợp ferrate bằng phương pháp Thompson (phương pháp ướt). Từ dung dịch ferrate tổng hợp được nhóm nghiên cứu đã đánh hiệu quả khử màu trong nước thải dệt nhuộm bằng ferrate so với sử dụng phèn nhôm ($[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$). Thí nghiệm được thực hiện theo mô hình Jartest với nồng độ phèn nhôm từ 100-600 mg/L và ferrate từ 4-24 mg/L với pH từ 5-10. Kết quả cho thấy ferrate có khả năng xử lý màu cao hơn phèn nhôm, với hàm lượng 16 mg/L tại pH = 8 ferrate đã loại bỏ được 94 % độ màu, 91 % COD [152]. Nhóm nghiên cứu cũng ứng dụng ferrate với vai trò là chất keo tụ để loại bỏ tảo *Chlorella* [153]. Đây là một loại tảo được thêm vào nước thải sinh hoạt nhằm mục đích loại bỏ N, P thông qua quá trình tăng trưởng của tảo. Kết quả thí nghiệm keo tụ thu hồi tảo cho thấy pH = 8 là thích hợp nhất để loại bỏ tảo bằng ferrate và việc sử dụng ferrate cho hiệu quả tách tảo tốt hơn phèn nhôm với lượng sử dụng ít hơn. Tại nồng độ ferrate 12 mg/L hiệu quả tách tảo đạt 84 - 97 %. Ngô Thúy An và cộng sự [75] đã chứng tỏ hiệu quả của ferrate trong xử lý nước mặt (với nguồn nước có mức độ ô nhiễm thay đổi lớn giữa 2 mùa). Ferrate cho hiệu quả xử lý COD_{Mn} cao hơn phèn nhôm 24 % tại điều kiện tối ưu. Tại pH 5-7, ferrate với hàm lượng 10 mgFe/L có thể loại bỏ 86,9 % COD_{Mn} của nước lũ, 91,3 % COD_{Mn} nước sau lũ và 100 % Coliforms. Tại pH 9 với hàm lượng 10 mgFe/L trong nước lũ, ferrate đã loại bỏ được 88,9 % độ đục, với hàm lượng 5 mgFe/L đã loại bỏ được 97,1 % độ đục trong nước sau lũ.

Kết luận

Dựa trên tổng quan tài liệu về ferrate và tình hình nghiên cứu hiện nay có thể khẳng định rằng ferrate là một chất oxy hóa vượt trội với khả năng xử lý hiệu quả các chất hữu cơ khó phân hủy và nhiều loại nước thải phức tạp. Không chỉ vậy, ferrate còn được xem là một giải pháp bền vững, thân thiện với môi trường nhờ vào cơ chế xử lý xanh, ít tạo ra các sản phẩm phụ độc hại. Điều này khiến ferrate trở thành một công nghệ tiềm năng, được đánh giá cao và có triển vọng trở thành giải pháp của tương lai trong ngành công nghiệp môi trường.

Tuy nhiên, công trình công bố về lĩnh vực liên quan đến ferrate trong nước ta vẫn còn hạn chế về số lượng. Đặc biệt chưa có nghiên cứu nào sử dụng phương

*pháp điện hoá để tổng hợp ferrate – một phương pháp cho hiệu quả cao và đang được nghiên cứu nhiều trên thế giới. Vì vậy, việc tiến hành nghiên cứu về ferrate tại Việt Nam là cấp thiết nhằm bắt kịp xu hướng quốc tế. Xuất phát từ nhu cầu này, đề tài “**Nghiên cứu tổng hợp dung dịch ferrate(FeO_4^{2-}) bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải**” đã được lựa chọn để thực hiện.*

Luận án sẽ khảo sát vật liệu anot mới cho quá trình tổng hợp ferrate điện hoá, đồng thời làm rõ hơn khía cạnh mà các nghiên cứu trước đây chưa thực hiện về sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot theo thời gian. Kết quả đề tài không chỉ đóng góp vào việc phát triển công nghệ xanh tại Việt Nam mà còn mở ra cơ hội ứng dụng thực tế, giúp cải thiện chất lượng xử lý nước thải và giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm.

2.1.1. Hoá chất, dụng cụ và thiết bị thí nghiệm.

2.1.1.1. Hóa chất.

Các chất hoá học sử dụng trong luận án bao gồm: natri hydroxit (NaOH, $\geq 97\%$), kali hydroxit (KOH, $\geq 85\%$), axit sunfuric (H_2SO_4 , 98 %), kali clorua (KCl, 99 %), natri nitrat (NaNO_3 , $\geq 99\%$), natri clorua (NaCl , $\geq 99\%$), đồng sunfat (CuSO_4 , $\geq 99\%$), sắt(III) sunfat hydrat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 97 %), magie sunfat (MgSO_4 , $\geq 97\%$), được mua từ hãng Aldrich Sigma (Đức). Các chất màu azo gồm metyl da cam (MO, 85 %), reactive red 195 (RR195, $> 95\%$), được mua từ Trung Quốc.

2.1.1.2. Các loại điện cực.

Điện cực anot sử dụng cho quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa được chế tạo từ các vật liệu thép CT3 (mild steel – MS), gang xám (grey cast iron – GCI) và gang cầu (ductile iron – DI) có nguồn gốc từ công ty TNHH một thành viên cơ khí Hà Nội. Các điện cực anot được chế tạo thành hình trụ tròn với đường kính 1cm, diện tích hoạt động của anot là $0,785 \text{ cm}^2$. Thành phần vật liệu được thể hiện trong Bảng 2.1

Điện cực catot bằng titan.

Điện cực so sánh Ag/AgCl, KCl bão hòa.

Bảng 2.1. Thành phần vật liệu anot dùng cho tổng hợp ferrate điện hóa.

Vật liệu	Thành phần khối lượng (%)					
	Fe	C	Si	P	S	Mn
DI	93,701	3,650	2,330	0,010	0,009	0,300
GCI	92,480	5,214	1,778	0,011	0,021	0,496
MS	98,843	0,270	0,265	0,023	0,021	0,580

2.1.1.3. Dụng cụ, thiết bị thí nghiệm.

- Cốc thủy tinh (dung tích: 10, 25, 50, 100, 1000 ml), bình định mức (dung tích: 100, 250, 500, 1000 ml), pipet (1, 5, 10, 20 ml) đũa thủy tinh, phễu lọc, giấy nhám.

- Thiết bị đo điện hóa đa năng IM6, Zahner elektrik (Đức), cân phân tích, bể điều nhiệt, máy khuấy từ, máy ly tâm, máy mài điện cực.

2.1.2. Tiến hành thí nghiệm.

2.1.2.1. Tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá.

Chuẩn bị điện cực:

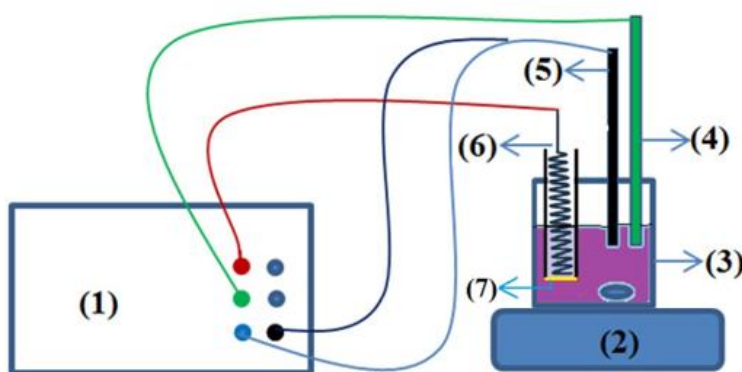
- Điện cực catot được ngâm 5-15 phút trong dung dịch xử lý được chuẩn bị bằng cách cho 2g $K_2Cr_2O_7$ hoà tan trong 40 ml dung dịch H_2SO_4 đậm đặc.
- Điện cực anot được xử lý bề mặt bằng cách mài giấy nhám 400, 600. Sau đó tráng sạch bằng nước cất và cồn trước khi tiến hành thí nghiệm.

Tổng hợp dung dịch ferrate điện hóa:

Dung dịch ferrate được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa (điện phân dòng không đổi) sử dụng hệ 3 điện cực gồm điện cực so sánh Ag/AgCl (dung dịch KCl bão hòa), điện cực đối titan, điện cực làm việc được làm từ các vật liệu DI, GCI và MS. Các điện cực đã được làm sạch và dung dịch điện ly được lắp ráp theo Hình 2.1. Các thí nghiệm được thực hiện trên hệ thiết bị điện hóa IM6 Zahner elektrik (Đức). Dung dịch ferrate sau tổng hợp sẽ được khảo sát độ bền và sử dụng để xử lý chất màu azo. Nồng độ ferrate được xác định bằng phương pháp UV- vis.

Chú thích:

- (1)-Thiết bị điện hóa
- (2)-Máy khuấy từ
- (3)-Dung dịch điện ly
- (4)-Điện cực so sánh Ag/AgCl
- (5)-Điện cực anot
- (6)-Điện cực đối titan
- (7)-Màng



Hình 2.1. Mô hình tổng hợp ferrate điện hóa

Chú ý: Trong khi điện phân thực hiện phản ứng tạo ferrate, tại bề mặt catot sẽ xuất hiện phản ứng điện phân nước tạo thành khí H_2 . Khí H_2 mới sinh có tính khử mạnh sẽ dễ dàng khử ferrate thành Fe(III) làm giảm đáng kể hiệu suất tổng hợp do vậy cần sử dụng bình điện phân có màng ngăn để hạn chế được sự tiếp xúc giữa

ferrate và H_2 mới sinh. Màng ngăn được sử dụng trong thí nghiệm là màng trao đổi cation Ultrex CMI-7000 hoặc màng ngăn xốp thủy tinh.

Nghiên cứu điều kiện tổng hợp ferrate

Để đánh giá tác động của vật liệu anot tới quá trình tổng hợp ferrate, các vật liệu DI, GCI và MS được lựa chọn làm anot cho quá trình tổng hợp ferrate. Các thí nghiệm tổng hợp ferrate sử dụng dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm², thời gian điện phân 0,5 - 5 giờ, tại nhiệt độ phòng.

Để khảo sát nhiệt độ tới quá trình tổng hợp ferrate, hệ được ổn định nhiệt trong bể điều nhiệt với các nhiệt độ khảo sát thay đổi từ 10, 20, 30, 40 và 50 °C. Các mẫu thí nghiệm được tổng hợp trong dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm², thời gian tổng hợp 1 giờ.

Để xác định chất điện ly tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate, dung dịch điện ly NaOH + KOH có nồng độ $OH^- = 14$ M được sử dụng, trong đó tỷ lệ mol K/Na được khảo sát với các giá trị: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2, 0/1. Sau khi lựa chọn được tỷ lệ Na/K phù hợp, tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ OH^- trong khoảng từ 8 đến 16 M. Các mẫu thí nghiệm được thực hiện tại mật độ dòng 40 mA/cm², tại nhiệt độ 30 °C, thời gian tổng hợp 0,5 giờ.

Để lựa chọn mật độ dòng tổng hợp phù hợp cho vật liệu DI, mật độ dòng được khảo sát thay đổi từ 10 đến 50 mA/cm². Các thí nghiệm được tổng hợp trong dung dịch điện ly NaOH 14 M, nhiệt độ tổng hợp 30 °C, thời gian tổng hợp 1 giờ.

Để khảo sát tỷ lệ giữa tiết diện điện cực anot S và thể tích dung dịch điện ly V (S/V), S được giữ nguyên, V được thay đổi để điều chỉnh tỷ lệ S/V từ 0,019 đến 0,157 cm⁻¹. Các mẫu thí nghiệm được thực hiện trong dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm², nhiệt độ tổng hợp 30 °C, thời gian tổng hợp 1 giờ.

Chú ý: Do ferrate bị phân hủy theo thời gian nên các mẫu ferrate sau tổng hợp sẽ được tiến hành xác định luôn nồng độ bằng phương pháp UV – vis. Các mẫu anot trước mỗi thí nghiệm sẽ được xử lý bề mặt bằng giấy nhám để đảm bảo thống nhất giữa các lần thí nghiệm.

2.1.2.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu anot.

Các phép đo tính chất điện hóa của điện cực anot bao gồm DI, GCI và MS được thực hiện trên thiết bị IM6 Zahner elektrik. Các phép đo bao gồm phổ tổng trở điện hoá EIS, phổ quét thế tuần hoàn CV. Trong đó phổ CV được quét trong khoảng thế từ -1,5 đến 0,6 V với tốc độ quét thay đổi từ 25 đến 150 mV/s, sử dụng dung dịch chất điện ly là dung dịch NaOH 14 M. Các phép đo phổ tổng trở điện hóa được thực hiện trong vùng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz, với biên độ 5 mV, trong dung dịch NaOH 14 M.

2.1.2.3. Nghiên cứu tính chất hóa lý của bề mặt anot thay đổi theo thời gian.

Để so sánh đặc điểm cấu trúc, hình thái học bề mặt các vật liệu anot khác nhau (DI, GCI, MS) trước và sau 3 giờ tổng hợp ferrate, các phép đo hiển vi điện tử quét (SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện.

Để đánh giá sự thay đổi tính chất hóa lý của bề mặt anot DI theo thời gian điện phân, bề mặt điện cực được tiến hành chụp XRD, SEM, phổ Raman, phổ tán xạ năng lượng tia X sau 2, 6, 15 h tổng hợp ferrate. Điều kiện tổng hợp ferrate là: nhiệt độ 30° C, dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm².

2.1.2.4. Nghiên cứu độ bền của dung dịch ferrate.

Một số yếu tố ảnh hưởng tới độ bền của ferrate bao gồm nhiệt độ, nồng độ ferrate ban đầu và nồng độ NaOH được khảo sát và đánh giá.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ bền của ferrate, dung dịch ferrate sau điện phân với nồng độ ban đầu 418,6 mg/L sẽ được chia thành 4 phần và sau đó để ổn định trong bể điều nhiệt ở các nhiệt độ khảo sát 4, 20, 30 và 40 °C. Sau mỗi tiếng các dung dịch ferrate sẽ được tiến hành đo UV-vis để xác định nồng độ.

Để đánh giá sự ảnh hưởng của nồng độ NaOH tới độ bền ferrate, sự suy giảm nồng độ ferrate trong môi trường dung dịch NaOH với nồng độ khác nhau (8, 10, 12, 14, và 16 M) được khảo sát. Nồng độ ferrate ban đầu ở tất cả các mẫu là giống nhau và đạt 465,1 mg/L. Các mẫu được thực hiện tại nhiệt độ phòng 20 °C.

Các dung dịch ferrate với nồng độ khác nhau (323 mg/L, 668 mg/L và 1365 mg/L) sẽ được khảo sát tốc độ phân hủy để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ ferrate

ban đầu tới độ bền ferrate. Các mẫu đều được thực hiện ở cùng điều kiện nhiệt độ phòng và nồng độ NaOH 14 M.

2.1.2.5. Xử lý chất màu azo bằng ferrate.

Chất màu azo gồm RR 195 và MO với nồng độ ban đầu 50 mg/L được xử lý bằng dung dịch ferrate 1500 ± 50 mg/L. Dung dịch chất màu azo và ferrate được trộn với nhau. Dung dịch đã trộn được khuấy liên tục trong 5 phút đầu ở tốc độ 500 vòng/phút và sau đó yên không khuấy. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch axit H_2SO_4 và NaOH.

pH của dung dịch đã trộn được điều chỉnh thay đổi từ 1 đến 9. Các thí nghiệm được thực hiện với tỷ lệ mol ferrate/MO=3,4/1,0; ferrate/RR195= 12/1, thời gian xử lý chất màu 60 phút. Tại các pH 6 và 9, sau quá trình xử lý sẽ xuất hiện các hạt keo $Fe(OH)_3$, do đó trước khi đo UV- vis cần được lọc bỏ bằng ly tâm. Các thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ phòng 20 °C.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả xử lý chất màu azo, các thí nghiệm được tiến hành tại các nhiệt độ khác nhau thay đổi từ 10 đến 50 °C. Nhiệt độ của hệ nghiệm được điều chỉnh bằng bể điều nhiệt, thời gian xử lý 60 phút và tỷ lệ mol ferrate/MO=3,4/1,0; ferrate/RR195=12/1.

Để xác định được lượng ferrate cần thiết để xử lý chất màu, tỷ lệ mol ferrate/chất màu được khảo sát. Tỷ lệ mol ferrate/MO, ferrate/RR 195 lần lượt được thay đổi từ 1,7/1,0 đến 8,5/1,0 và từ 6/1 đến 30/1. Các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng 20 °C với thời gian xử lý 60 phút.

Ảnh hưởng của các ion khác đến hiệu quả xử lý chất màu được nghiên cứu bằng cách thêm vào các dung dịch chất màu ban đầu một số anion vô cơ (Cl^- , NO_3^-) từ nguồn NaCl, $NaNO_3$ và cation (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+}) từ nguồn $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $MgSO_4$. Sau đó đánh giá tác động của các ion đó đến hiệu suất xử lý chất màu với hàm lượng các ion được thay đổi từ 1 đến 10 mM. Điều kiện các thí nghiệm các mẫu đều thực hiện ở nhiệt độ phòng 20 °C, thời gian xử lý 60 phút với tỷ lệ mol ferrate/MO= 5,1/1,0 và ferrate/RR195=18/1.

2.1.3. Công thức tính toán.

2.1.3.1. Tính toán hiệu suất tổng hợp ferrate.

Hiệu suất tổng hợp ferrate được tính theo công thức (2.1):

$$H = \frac{m_{TT}}{m_{LT}} \quad (2.1)$$

Trong đó: m_{TT} là khối lượng ferrate thực tế thu được, m_{LT} là khối lượng ferrate tính theo lý thuyết

Khối lượng ferrate thực tế m_{TT} được tính theo công thức (2.2)

$$m_{TT} = C_{\text{ferrate}} * V_{\text{dd}} \quad (2.2)$$

Trong đó: C_{ferrate} là nồng độ ferrate thu được (mg/L), V là thể tích dung dịch điện phân (L).

Khối lượng ferrate lý thuyết m_{LT} được tính theo định luật Faraday

$$m_{LT} = \frac{MIt}{zF} \quad (2.3)$$

Trong đó: M là khối lượng mol của ferrate (g/mol), t là thời gian điện phân (s), z số electron trao đổi, F là hằng số Faraday ($F = 96500 \text{ C/mol}$), I là cường độ dòng điện (A).

2.1.3.2. Năng lượng tiêu thụ riêng

Năng lượng tiêu thụ riêng (Specific energy consumption - SEC) là năng lượng điện cần thiết để tổng hợp 1kg ferrate được tính theo công thức (2.4).

$$SEC = \frac{VIt}{m} \quad (\text{kWh/kg}) \quad (2.4)$$

Trong đó: V là điện thế điện phân (V), I là cường độ dòng điện (A), t là thời gian điện phân (h), m là khối lượng ferrate (kg).

2.1.3.3. Hiệu suất xử lý chất màu

Hiệu suất loại bỏ chất màu azo được tính theo công thức (2.5).

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2.5)$$

Trong đó: C_0 là nồng độ ban đầu của chất màu azo (mg/L), C_t là nồng độ còn lại của chất màu (mg/L) sau thời gian xử lý t (phút).

2.2. Phương pháp nghiên cứu.

Trong luận án này, ferrate được tổng hợp bằng kỹ thuật dòng không đổi. Để đánh giá và nghiên cứu sự tác động của các yếu tố (vật liệu anot, chất điện ly, mật độ dòng, nhiệt độ, lớp thụ động) tới quá trình tổng hợp ferrate, các phép đo điện hoá được thực hiện. Các phép đo điện hoá bao gồm:

- Phân cực dòng tĩnh
- Quét thế tuần hoàn (Cyclic Voltammetry-CV)
- Tổng trở điện hoá (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS)

Sự thay đổi cấu trúc bề mặt anot trước và sau tổng hợp ferrate được đánh giá bằng các phương pháp phân tích hoá lý sau:

- Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM).
- Phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDS).
- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).
- Phương pháp quang phổ Raman.

Dung dịch ferrate tổng hợp được sẽ được tiến hành nghiên cứu độ bền và sử dụng để xử lý chất màu azo MO và RR195. Nồng độ của ferrate và các chất màu trước và sau xử lý được thực hiện bằng phương pháp UV-Vis. Các sản phẩm tạo thành sau quá trình phân hủy chất màu bằng ferrate được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ LC-MS.

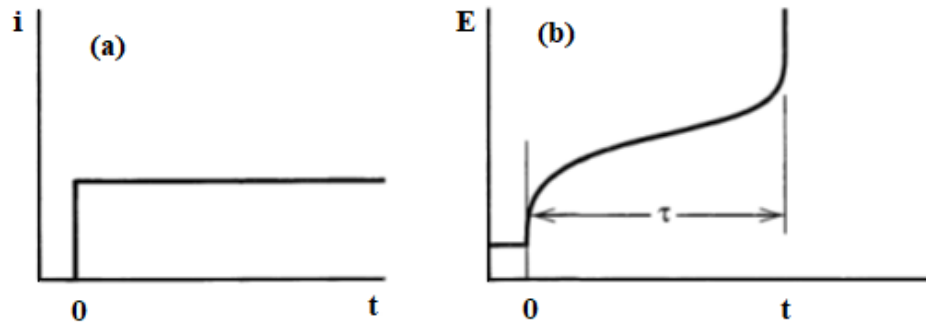
Các phần dưới đây sẽ nêu ngắn gọn các nguyên lý của các phương pháp nghiên cứu và ứng dụng các phương pháp trong nghiên cứu tổng hợp ferrate.

2.2.1. Các phương pháp nghiên cứu tính chất điện hóa.

2.2.1.1. Phương pháp phân cực dòng tĩnh.

Hầu hết các nghiên cứu đã công bố về điều chế ferrate bằng phương pháp điện hoá chủ yếu áp dụng kỹ thuật dòng tĩnh [35]. Trong kỹ thuật dòng tĩnh, dòng điện một chiều có cường độ không đổi được áp vào điện cực làm việc trong khoảng thời gian t và điện thế đáp ứng được ghi lại (Hình 2.2). Đường điện thế đáp ứng $E - t$ trong quá trình tổng hợp ferrate còn được sử dụng để đánh giá sự hình thành lớp thụ động.

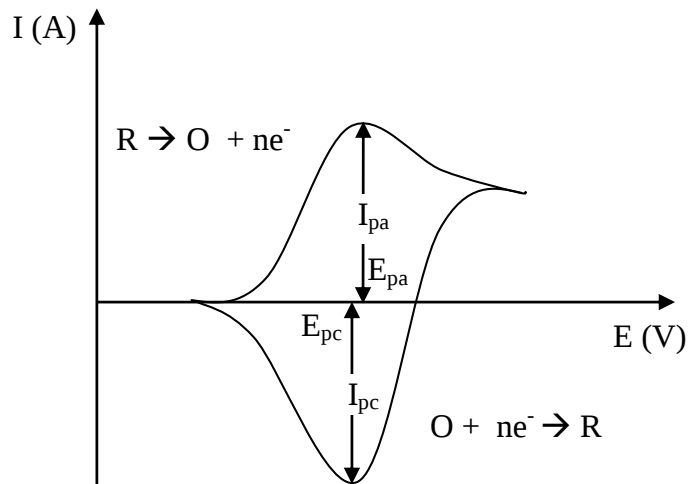
Trong luận án này, dung dịch ferrate được tổng hợp bằng phương pháp phân cực dòng tĩnh. Các thí nghiệm tổng hợp được thực hiện trên thiết bị điện hóa IM6 Zahner elektrik (Đức), tại phòng Điện hóa - Viện Hóa học với mật độ dòng được áp vào điện cực nằm trong khoảng 10 -50 mA/cm².



Hình 2.2. Nguyên lý áp dòng không đổi theo thời gian (a) và sự biến đổi của E theo t (b) [35].

2.2.1.2. Phương pháp quét thế tuần hoàn CV.

Phổ CV cung cấp thông tin để đánh giá các tính chất điện hóa đặc trưng của hệ, chẳng hạn như cơ chế phản ứng, sự thuận nghịch và tốc độ của các quá trình điện hóa. Quan hệ giữa dòng và thế trong phổ CV được thể hiện trên hình 2.3.



Hình 2.3. Quan hệ giữa dòng và thế trong quét thế tuần hoàn [154].

Trong đó: I_{pa} , I_{pc} : Cường độ dòng tại đỉnh pic anot và catot

E_{pa} , E_{pc} : Điện thế tại đỉnh pic anot và catot

Phổ CV thể hiện rõ các phản ứng oxi hóa và khử của quá trình điện hóa, đặc trưng bởi điện thế pic (E_p) tại đó dòng điện thu được đạt giá trị lớn nhất (i_p).

Quá trình khử xuất hiện pic catot khi điện thế được quét từ chiều từ phía dương sang âm. Quá trình oxi hóa xuất hiện pic anot khi điện thế được quét theo chiều từ phía âm sang dương

Trong các nghiên cứu tổng hợp điện hóa ferrate, phương pháp CV được dùng để xác định quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực làm việc. Từ đó có thể biết được cơ chế hình thành ferrate trên điện cực anot và xác định được vùng điện thế hình thành ferrate trên các loại vật liệu anot khác nhau.

Trong luận án này, phổ CV được đo trên thiết bị điện hóa IM6 Zahner elektrik (Đức), tại phòng Điện hóa - Viện Hóa học với khoảng điện thế từ -1,6 đến 0,6 V và tốc độ quét thay đổi từ 25 đến 150 mV/s.

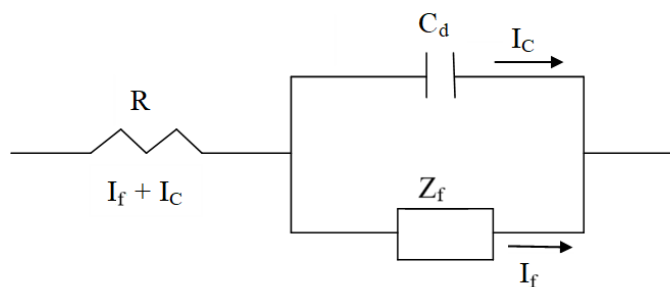
2.2.1.3. Phương pháp tổng trở điện hoá.

Một bình điện hoá có thể được xem như một mạch điện tương đương bao gồm các phần tử cơ bản sau (Hình 2.4) [155]: Điện dung lớp kép, coi như một tụ điện C_d , tổng trở của quá trình Faraday Z_f , Điện trở dung dịch R giữa điện cực so sánh và điện cực nghiên cứu

Tổng trở Faraday Z_f thường được phân thành hai cách tương đương:

- Một điện trở R_s mắc nối tiếp với một giả điện dung
- Điện trở chuyển điện tích và tổng trở khuếch tán Z_w (tổng trở Warburg).

Nếu phản ứng chuyển điện tích dễ dàng $R_{ct} \rightarrow 0$ và Z_w sẽ không chế. Còn khi phản ứng chuyển điện tích khó khăn $R_{ct} \rightarrow \infty$, lúc này R_{ct} không chế.



Hình 2.4. Mạch điện tương đương của bình điện phân [155].

Trong luận án này, phương pháp đo tổng trở điện hoá sẽ được dùng để so sánh tính chất điện hoá giữa các điện cực anot gang cầu, gang xám và thép CT3 trong dung dịch điện ly kiềm đặc và xác định cơ chế điện hoá xảy ra trên bề mặt các điện

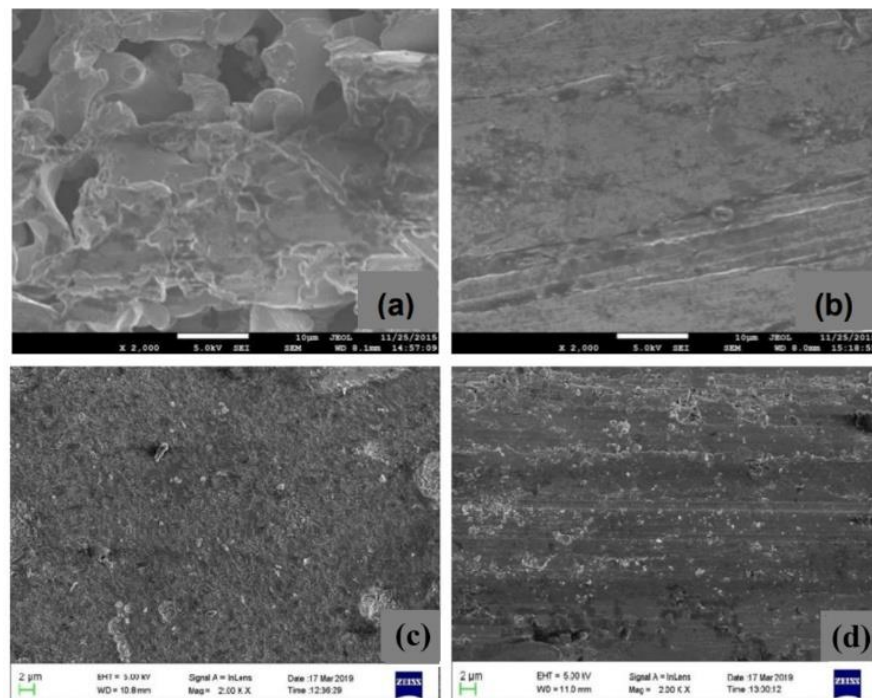
cực anot. Ngoài ra còn để đánh giá sự thay đổi bề mặt điện cực gang cầu theo thời gian điện phân. Phổ tổng trở được đo trên thiết bị điện hóa IM6 Zahner elektrik (Đức), tại phòng Điện hóa - Viện Hóa học với biên độ 5 mV/s, tần số thay đổi từ 100 kHz về 10 mHz.

2.2.2. Các phương pháp nghiên cứu thành phần, cấu trúc, hình thái học bề mặt của anot.

2.2.2.1. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM.

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope-SEM) là một kỹ thuật phân tích hiện đại cho phép quan sát bề mặt vật liệu với độ phân giải cao [156]. Trong nghiên cứu về tổng hợp ferrate điện hóa, ảnh SEM thường được dùng để phân tích hình ảnh bề mặt của điện cực anot (Hình 2.5).

Trong nghiên cứu này, ảnh SEM được sử dụng để so sánh bề mặt của các loại vật liệu điện cực anot khác nhau DI, GCI, và MS trước và sau tổng hợp ferrate. Bên cạnh đó ảnh SEM còn dùng để nghiên cứu sự hình thành lớp thụ động theo thời gian trên bề mặt gang cầu. Các ảnh SEM trong luận án được đo trên thiết bị FE SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại phòng Thiết bị dùng chung, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.5. Ảnh SEM của bề mặt vật liệu anot a) sắt xốp, b) gang xám, c) sắt lưới, d) sắt cuộn [41, 43].

2.2.2.2. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS).

Khi chùm tia điện tử hoặc tia X năng lượng cao chiếu vào mẫu, các electron lớp trong (như vỏ K, L) bị bật ra, tạo lỗ trống được các electron lớp ngoài lấp đầy, phát ra tia X đặc trưng cho từng nguyên tố. Vì mỗi nguyên tố có cấu trúc vỏ electron riêng, năng lượng tia X phát ra là đặc trưng [157]. Do đó, phổ EDS thường được kết hợp với ảnh SEM để quan sát hình thái bề mặt và phân tích thành phần hoá học vi mô của mẫu. và đồng thời phân tích thành phần hóa học ở mức độ vi mô

Trong luận án, phổ EDS dùng để xác định nguyên tố xuất hiện trên lớp thụ động của anot, kết hợp với các kỹ thuật phân tích khác để xác định thành phần lớp thụ động. Các phổ EDS được đo trên thiết bị FE SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại phòng Thiết bị dùng chung, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.3. Phương pháp quang phổ Raman.

Phổ Raman dựa trên hiện tượng tán xạ Raman, khi ánh sáng đơn sắc (thường từ tia laser) tương tác với các phân tử của mẫu. Một phần nhỏ ánh sáng tán xạ sẽ thay đổi tần số do tương tác với các dao động phân tử, tạo ra các tín hiệu tán xạ có tần số khác với ánh sáng tới (dịch chuyển Raman). Phân tích các dịch chuyển này cho phép xác định các đặc trưng dao động phân tử, từ đó suy ra cấu trúc và thành phần của mẫu [158, 159].

Trong nghiên cứu về sự hình thành của lớp thụ động trên bề mặt sắt thép trong các môi trường khác nhau, phổ Raman thường được dùng để xác định thành phần của lớp thụ động [160]. Trong luận án này, phổ Raman được sử dụng để xác định sự thay đổi các thành phần oxit sắt trên bề mặt anot theo thời gian. Các phép đo Raman được thực hiện trên thiết bị LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific, Nhật Bản) tại Đại học Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Vật liệu được kích thích bởi nguồn laser 532 nm, nguồn kích laser là Ar^+ .

2.2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ tia X.

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể chất rắn, vật liệu [161]. Phương pháp XRD dựa trên hiện tượng nhiễu xạ tia X

bởi mạng tinh thể. Hiện tượng này được mô tả bằng định luật Bragg (phương trình 2.7):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Trong đó: n là bậc nhiễu xạ (thường là 1), λ là bước sóng tia X, d là khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể, θ là góc tới tia X (góc Bragg).

Khi điều kiện Bragg được thỏa mãn, tia X phản xạ từ các mặt phẳng nguyên tử sẽ giao thoa tăng cường và tạo ra một đỉnh nhiễu xạ trên giản đồ XRD.

Trong luận án này, giản đồ XRD được sử dụng để so sánh cấu trúc giữa các vật liệu anot với nhau. Ngoài ra, nó còn được dùng để khảo sát sự biến đổi cấu trúc pha tinh thể trên bề mặt anot theo thời gian điện phân. Các phép đo giản đồ XRD được đo trên thiết bị D8-ADVANCE (Đức) tại Phòng phân tích, Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Chế độ đo của thiết bị: Góc đo 2θ từ 20 đến 90 độ, góc dừng 0,03 độ, thời gian dừng 0,7 giây. Tia X có bước sóng 1,54 Angstrom, công suất phát tia X 40 kW, dòng điện 30 mA.

2.2.3. Phương pháp phân tích nồng độ ferrate, chất màu.

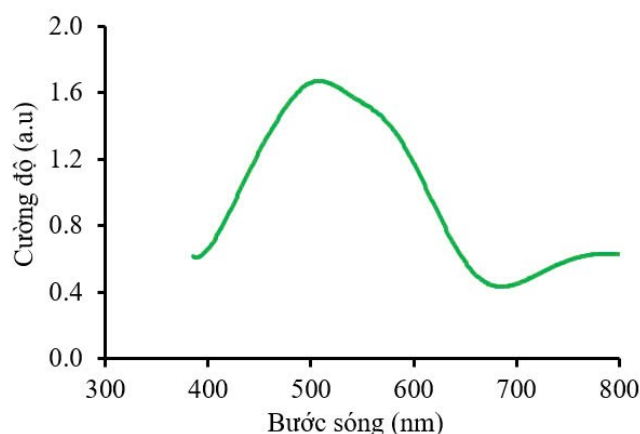
2.2.3.1. Phương pháp quang phổ UV-vis.

Phổ UV-Vis dùng để xác định nồng độ, cấu trúc và các đặc tính hóa học của các chất. Nó có ứng dụng rộng rãi trong các ngành hóa học, sinh học và môi trường. Phương pháp dựa trên sự hấp thụ ánh sáng tử ngoại – khả kiến (200–800 nm) của các phân tử. Khi chiếu ánh sáng UV-Vis, các electron hấp thụ năng lượng và chuyển lên trạng thái kích thích, tạo nên phổ hấp thụ đặc trưng cho từng hợp chất. Cường độ hấp thụ tỷ lệ thuận với nồng độ chất theo định luật Beer–Lambert, cho phép xác định hàm lượng chất trong dung dịch [158].

Trong các nghiên cứu về ferrate, phương pháp UV-vis được sử dụng để định lượng ferrate. Phổ UV-vis của ferrate có bước sóng cực đại tại 507 nm (Hình 2.7). Trong xử lý chất màu phổ UV-vis được sử dụng để xác định nồng độ của chất màu azo gồm metyl da cam và reactive red 195 trước và sau xử lý bằng ferrate.

Các mẫu đo UV-Vis thực hiện trong luận án được đo trên thiết bị Perkin Elmer UV/Vis spectrometer Lambda 35 (USA) tại phòng Hóa lý bề mặt và thiết bị Hach-DR6000 (Mỹ) tại phòng Phân tích, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam. Đường chuẩn xác định nồng độ ferrate, MO, RR195 lần lượt

tuân theo các phương trình $y=0,0084x$ (2.9); $y=0,0904x$ (2.10) và $y= 0,0443x$ (2.11) được thể hiện trong phần phụ lục (hình PL2.1-PL2.3 và bảng PL2.1-PL2.3).



Hình 2.6. Phổ UV-vis của dung dịch ferrate.

2.2.3.2. Phương pháp sắc ký lỏng khối phổ LC – MS.

LC-MS là sự kết hợp của hai kỹ thuật quan trọng: sắc ký lỏng (LC) và khối phổ (MS), nhằm phân tích và định danh các hợp chất trong hỗn hợp phức tạp. Kỹ thuật LC-MS có độ nhạy và độ chính xác cao, cho phép phân tích cả những hợp chất ở nồng độ rất thấp. Ứng dụng của LC-MS rất đa dạng, bao gồm phân tích dược phẩm, hóa chất trong môi trường, các chất phụ gia trong thực phẩm và nghiên cứu khoa học cơ bản.

Trong các nghiên cứu về ferrate phổ LC-MS thường được dùng để xác định các chất hình thành sau quá trình xử lý chất hữu cơ bằng ferrate. Từ đó có thể dự đoán được cơ chế phản ứng phân hủy chất hữu cơ bằng ferrate. Trong luận án này phổ LC-MS sẽ được dùng để xác định các chất trung gian hình thành sau quá trình phân hủy chất màu azo bằng ferrate. Phổ LC – MS được đo tại phòng Hóa học dị vòng – Viện Hóa học trên hệ thiết bị X500R, QTOF (SCIEX, USA).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

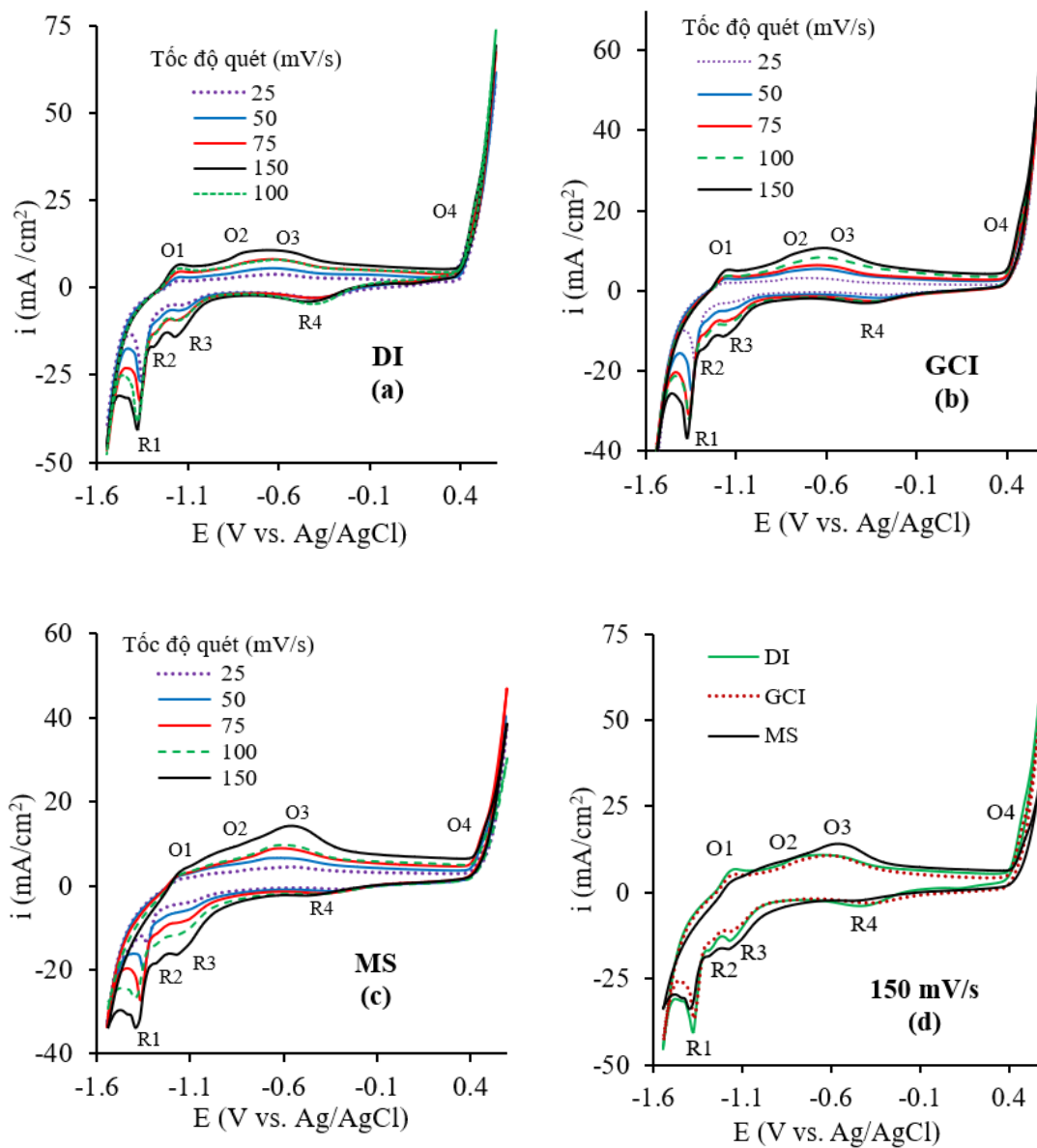
3.1. Nghiên cứu tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa.

3.1.1. Nghiên cứu lựa chọn vật liệu anot.

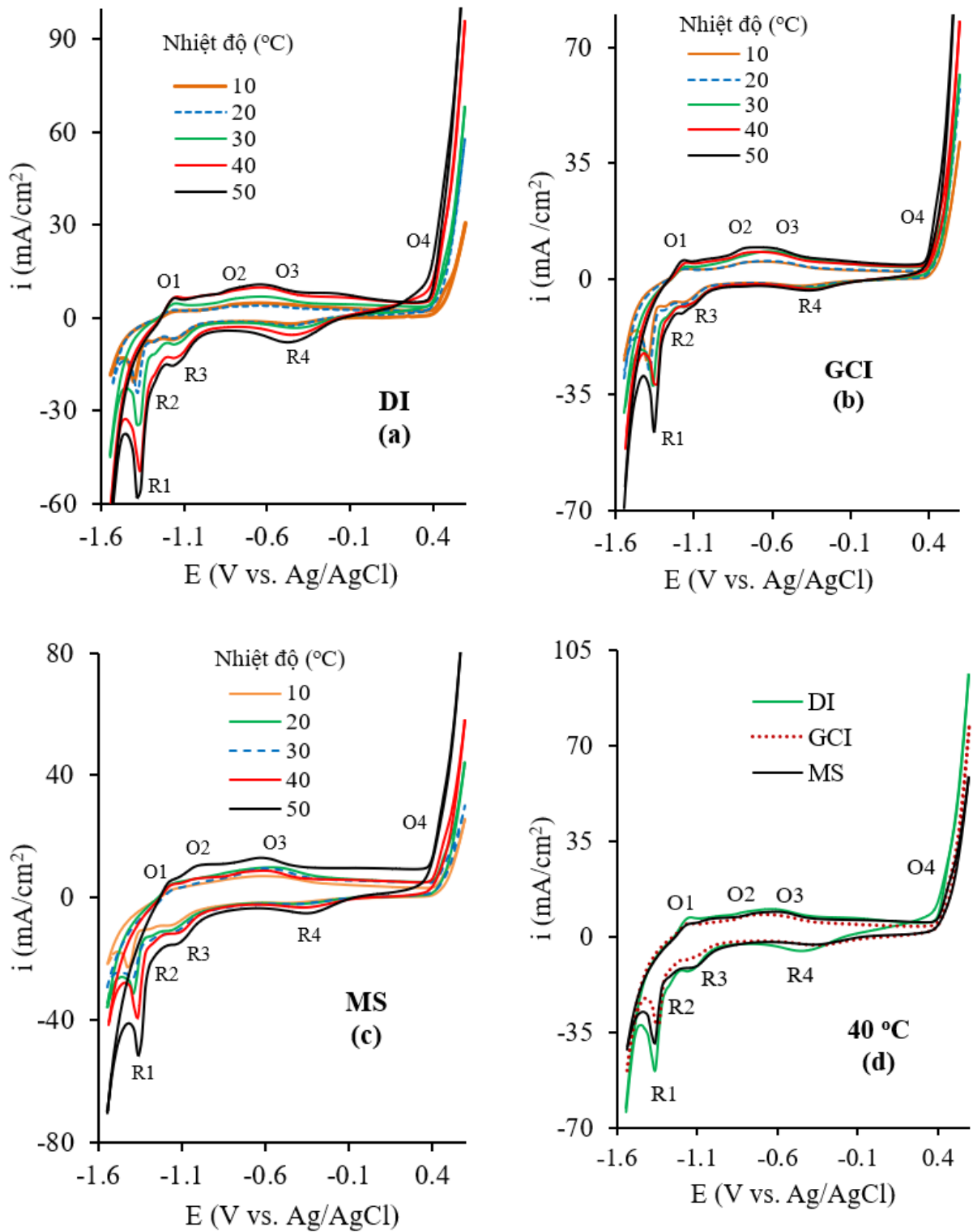
3.1.1.1. Nghiên cứu tính chất điện hoá của vật liệu anot.

Vật liệu điện cực anot là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng lớn đến hiệu suất tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa. Tính chất điện hóa của các điện cực anot được xác định bằng phổ CV và EIS trong môi trường điện ly NaOH 14 M.

Phổ quét thế tuần hoàn CV



Hình 3.1. Phổ CV của các vật liệu anot (a) DI, (b) GCI, (c) MS trong dung dịch NaOH 14 M tại các tốc độ quét khác nhau, (d) So sánh phổ CV giữa các vật liệu tại tốc độ quét 150 mV/s (nhiệt độ 20 °C).



Hình 3.2. Phổ CV của các vật liệu anot (a) DI, (b) GCI, (c) MS trong dung dịch NaOH 14 M tại các nhiệt độ khác nhau. (d) So sánh phổ CV giữa các vật liệu anot tại 40 °C (Tốc độ quét thế 100 mV/s).

Để làm rõ các phản ứng xảy ra trong quá trình oxi hóa điện hóa Fe(0) thành ferrate trong môi trường kiềm đặc, phổ CV của các vật liệu DI, GCI, MS được đo trong khoảng điện thế -1,6 đến 0,6 V (vs. Ag/AgCl). Hình 3.1, 3.2 thể hiện phổ CV

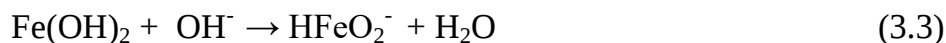
của các điện cực làm việc (DI, GCI, MS) tại các tốc độ quét khác nhau (25-150 mV/s) và các nhiệt độ khác nhau (10-50 °C).

Trên các phổ CV đều xuất hiện 4 pic oxi hóa (O1, O2, O3, O4) và 4 pic khử (R1, R2, R3, R4) với điện thế và chiều cao các pic phụ thuộc vào vật liệu anot, nhiệt độ và tốc độ quét thế. Các pic oxi hóa O1, O2, O3, O4 tương ứng với từng quá trình thay đổi số oxi hóa của sắt theo giản đồ Pourbaix trên bề mặt điện cực anot trong môi trường kiềm đặc. Các quá trình này xuất hiện lần lượt theo chiều tăng điện thế như sau: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(VI)}$, và được thể hiện bằng các phương trình phản ứng dưới đây.

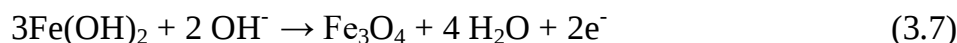
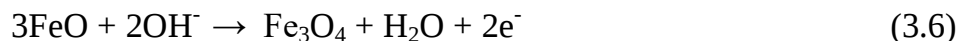
Pic O1 xuất hiện ở điện thế khoảng -1,16 V so với điện cực Ag/AgCl, tương ứng với quá trình oxi hóa từ Fe thành Fe(II)(s) theo phản ứng (3.1) và (3.2) [162].



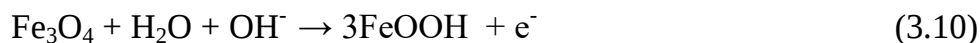
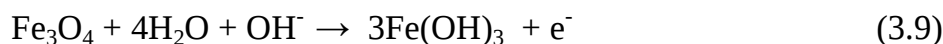
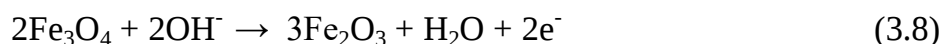
Trong môi trường kiềm đặc (pH>14), sắt(II) oxit và sắt(II) hydroxit bị hòa tan một phần thành dihypoferrite (Fe(II)(aq)) theo các phản ứng (3.3)-(3.5) [31,55].



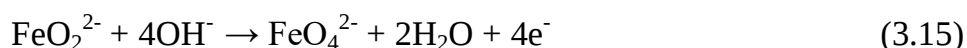
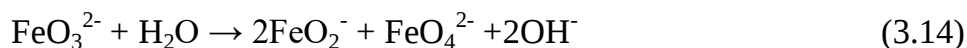
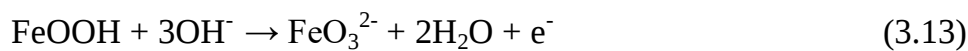
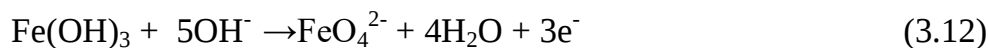
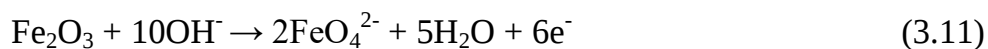
Pic O2 xuất hiện ở điện thế khoảng -0,8 V, đặc trưng cho quá trình oxi hóa của Fe(II) thành Fe₃O₄ theo các phản ứng (3.6)-(3.7) [31, 53, 62].



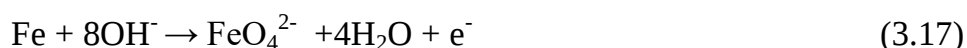
Pic O3 xuất hiện ở điện thế khoảng -0,5 V, đại diện cho quá trình oxi hóa Fe₃O₄ thành Fe(III)_(s) theo các phản ứng (3.8) – (3.10) dưới đây [31, 63].



Pic O4 xuất hiện trong vùng quá thế, quá trình oxi hoá $\text{Fe(III)}_{(s)}$ và $\text{Fe(II)}_{(aq)}$ tạo thành ferrate trên bề mặt anot (phản ứng (3.11)-(3.15)) cạnh tranh với quá trình giải phóng oxy (phản ứng (3.16)) [62, 63, 163].



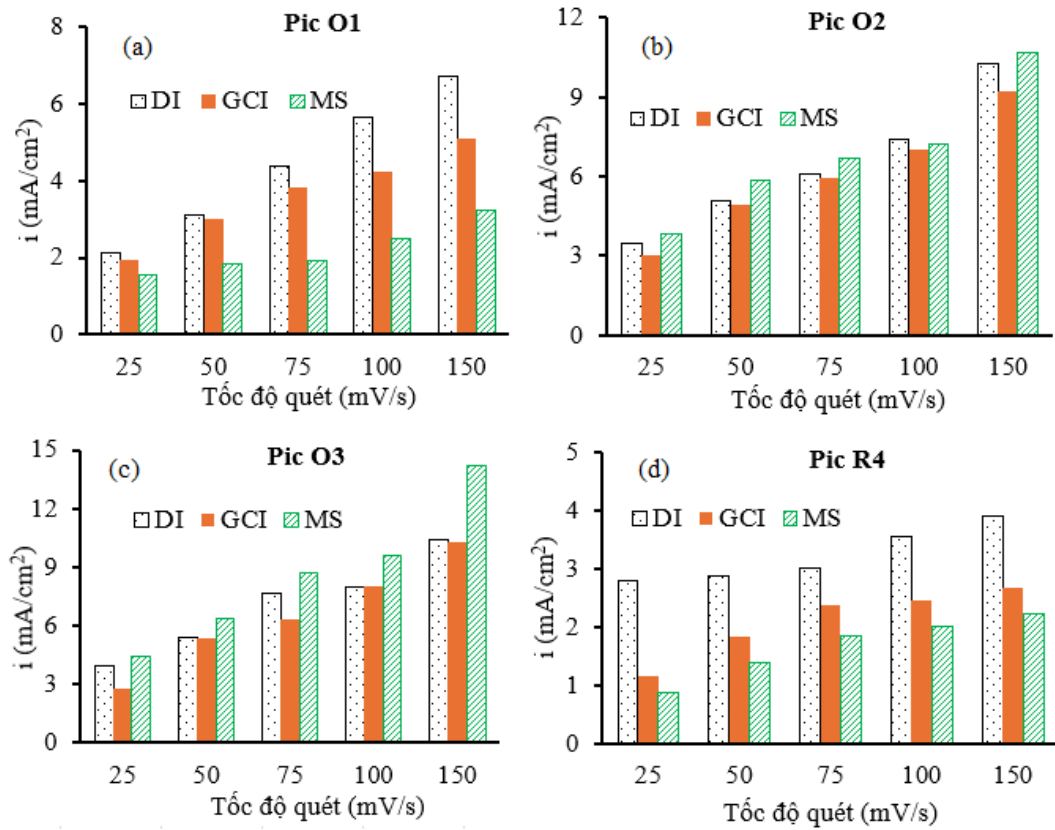
Phản ứng tổng quát (3.17) xảy ra trên điện cực anot như sau:



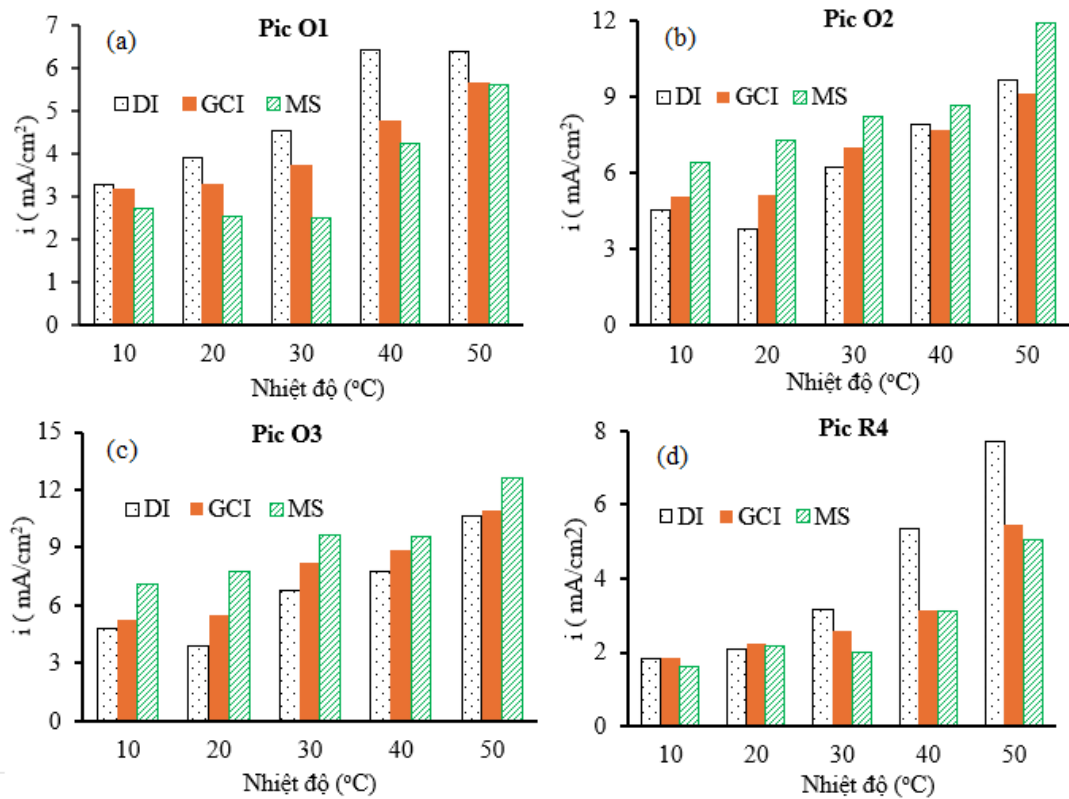
Theo chiều quét thế từ dương sang âm, trên nhánh catot của phổ CV lần lượt xuất hiện 4 pic R4, R3, R2 và R1, các pic này tương ứng với các quá trình khử từ Fe(VI) về Fe(0) như sau: $\text{Fe(VI)} \rightarrow \text{Fe(III)}_{(s)}$ (pic R4), $\text{Fe(III)}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (pic R3), $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe(II)}$ (pic R2), và $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe}$ (pic R1).

Như vậy, các pic oxi hóa O1, O2, O3 đặc trưng cho sự hình thành các chất trung gian (Fe(II) , Fe_3O_4 , Fe(III)) và vai pic O4 đặc trưng cho quá trình hình thành ferrate. Nếu các chất trung gian không chuyển hoá hết thành ferrate, lâu dần sẽ tích tụ trên bề mặt anot tạo thành một lớp thụ động gây cản trở quá trình điện hoá. Vai pic O4 xuất hiện trong vùng thoát khí oxy, do vậy có sự cạnh tranh giữa phản ứng hình thành ferrate và phản ứng điện phân nước trên bề mặt anot.

Ảnh hưởng của tốc độ quét và nhiệt độ tới quá trình hình thành các chất trung gian giữa các vật liệu anot DI, GCI và MS được xác định bằng mật độ dòng điện tại các pic oxi hoá O1, O2, O3 từ các phổ CV trên Hình 3.1 và 3.2. Để đánh giá và so sánh sự hình thành ferrate, thay vì so sánh cường độ pic O4 (do vị trí pic O4 nằm trong vùng thoát khí nên khó xác định được đỉnh pic), có thể so sánh cường độ đỉnh pic R4. Nếu ferrate được hình thành nhiều thì quá trình khử ngược lại sẽ tăng lên, dẫn đến cường độ pic R4 sẽ tăng. Các kết quả thu được thể hiện trên Hình 3.3 và 3.4.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế tới cường độ pic (a) O1, (b) O2, (c) O3, (d) R4 của các vật liệu điện cực DI, GCI, MS.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cường độ pic (a) O1, (b) O2, (c) O3, (d) R4 của các vật liệu điện cực DI, GCI, MS.

Khi tốc độ quét tăng từ 25 lên 150 mV/s, hầu hết chiều cao các pic ở các vật liệu anot đều tăng đặc biệt là hai cặp pic oxi hoá khử (O1, R1) và (O3, R3) (Hình 3.1 a – c và Hình 3.3).

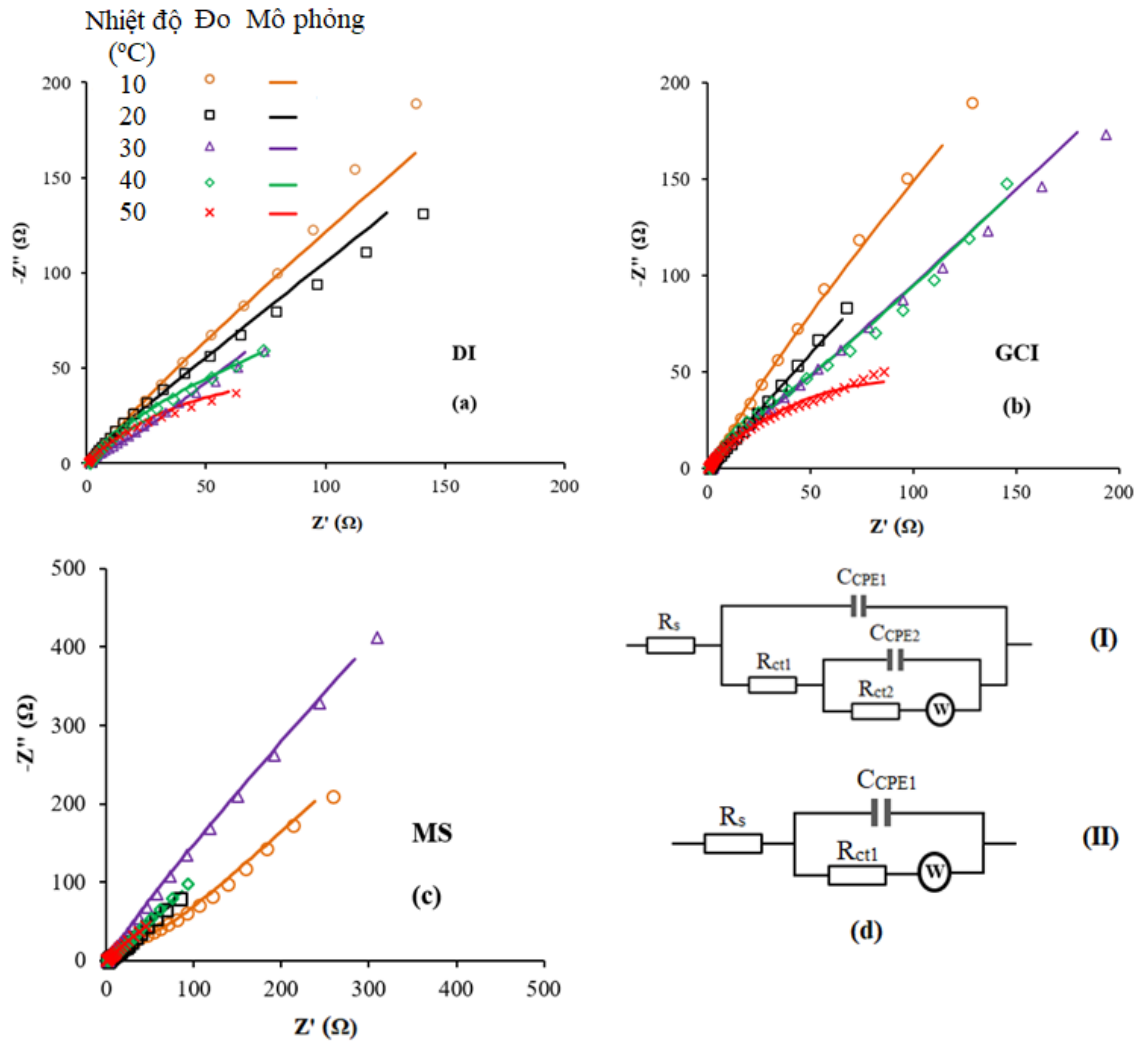
Khi tăng nhiệt độ từ 10 lên 50 °C, mật độ dòng tương ứng của tất cả các pic anot và catot đều tăng và điện thế của vai pic O4 dịch chuyển về phía âm (Hình 3.2a-c và Hình 3.4). Điều này chứng tỏ rằng sự hình thành ferrate trở nên dễ dàng hơn khi tăng nhiệt độ. So sánh cường độ các pic giữa ba điện cực MS, GCI, DI trên Hình 3.3 và 3.4 cho thấy điện cực MS có cường độ đỉnh pic O2, O3 luôn cao hơn GCI và DI ở tất cả các tốc độ quét và nhiệt độ, trong khi đó cường độ đỉnh pic O1 và R4 luôn thấp nhất. Điều này cho thấy sự chuyển hoá các chất trung gian Fe_3O_4 , $\text{Fe(III)}_{(s)}$ thành ferrate trên bề mặt MS là kém nhất. Vì thế, sự hình thành lớp thụ động trên MS dễ hơn và sự hình thành ferrate trên MS là khó khăn hơn so với các điện cực còn lại. Ngược lại, điện cực DI có cặp pic (O4, R4) là cao nhất. Do vậy, khả năng tạo thành ferrate trên điện cực DI là dễ dàng nhất. Kết quả này có thể được giải thích là do hàm lượng Si trong vật liệu anot trong đó DI có hàm lượng Si lớn nhất (2,33%), GCI có hàm lượng Si đạt 1,78 % và MS có hàm lượng Si nhỏ nhất đạt 0,27%.

Theo nghiên cứu ăn mòn thép của Fabio E. Furcas và cộng sự cho thấy sự có mặt của silic làm giảm quá trình hình thành sản phẩm $\text{Fe(III)}_{(s)}$ do sự tạo thành phức Fe-Si hoà tan [164]. Quá trình oxy hóa anot, silic tạo ra các phân tử silicat hòa tan Si(OH)_x tương tác với $\text{Fe(II)}_{(s)}$, $\text{Fe(III)}_{(s)}$ làm tăng khả năng hoà tan của $\text{Fe(II)}_{(s)}$, $\text{Fe(III)}_{(s)}$ [165]. Do vậy sự có mặt của Si làm giảm sự xuất hiện sản phẩm pha rắn trên bề mặt anot, hạn chế sự hình thành lớp thụ động, tạo điều kiện thuận lợi cho các phản ứng điện hóa tiếp diễn.

Phổ tổng trở điện hoá EIS

Phương pháp tổng trở điện hoá được sử dụng để nghiên cứu quá trình điện hóa diễn ra trên bề mặt anot trong môi trường kiềm đặc. Hình 3.5 a-c thể hiện phổ tổng trở dạng Nyquist của các điện cực DI, GCI, và MS trong dung dịch NaOH 14 M trong đó các biểu tượng là các điểm đo thực nghiệm và đường nét liền là đường mô phỏng theo sơ đồ mạch điện tương đương (equivalent electrical circuit – EEC). Kết quả đo được mô phỏng bằng phần mềm Thales trên thiết bị đo điện hoá Zhaner

Elektric gần trùng khít với kết quả đo thực nghiệm (sai số tổng nhỏ hơn 7 %) nên sơ đồ tương đương (Hình 3.5 d) là phù hợp và được sử dụng để giải thích các cho các quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt các điện cực. Giá trị của các thành phần trong sơ đồ tương đương được liệt kê trong Bảng 3.1. Trong đó R_s là điện trở dung dịch, C_{CPE} là thành phần pha không đổi được dùng để thay thế tụ điện trong điều kiện không lý tưởng. R_{ct1} và C_{CPE1} biểu thị cho điện trở chuyển điện tích của lớp ngoài và thành phần pha không đổi giữa chất điện ly và bề mặt điện cực. R_{ct2} và C_{CPE2} tương ứng là điện trở chuyển điện tích và thành phần pha không đổi của lỗ xốp. W biểu thị thành phần khuếch tán Warburg liên quan đến chuyển khối và khuếch tán ion.



Hình 3.5. Phổ Nyquist của các vật liệu (a) DI, (b) GCI, (c) MS ở các nhiệt độ khác nhau, (d) EEC (I) của DI và GCI, (II) của MS. (Sai số: <7 %).

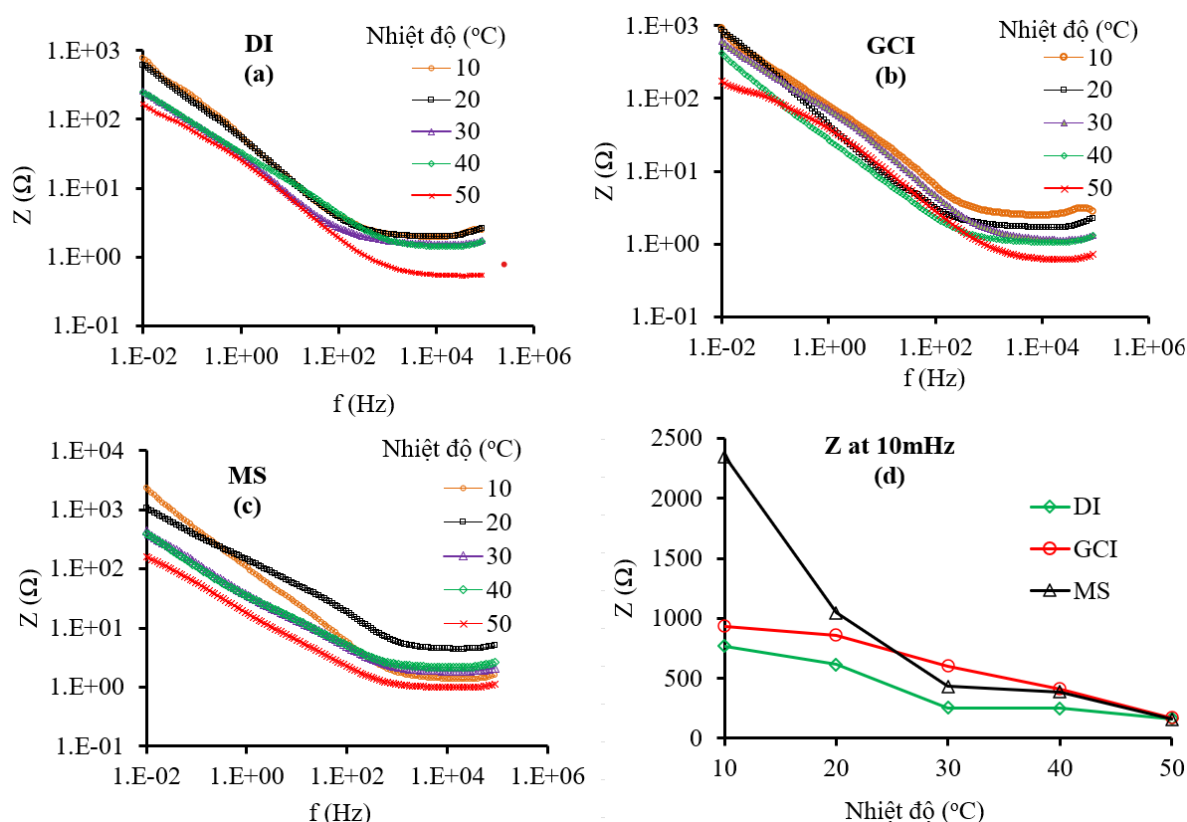
(R_s : Điện trở dung dịch, R_{ct1} , R_{ct2} : Điện trở chuyển điện tích, C_{CPE1} , C_{CPE2} : Thành phần pha không đổi, W: thành phần khuếch tán Warburg).

Bảng 3.1. Giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương hình 3.5d của các vật liệu anot tại các nhiệt độ khác nhau.

Điện cực anot	Nhiệt độ (°C)	R_s (Ω)	C_{CPE1}		R_{ct1} (m Ω)	C_{CPE2}		R_{ct2} (Ω)	W ($k\Omega.s^{-1/2}$)
			(μF)	α		μF	α		
DI	10	1,93	147	0,85	490	167	0,62	566	393
	20	2,06	248	0,98	331	141	0,59	349	207
	30	1,66	262	0,92	146	183	0,59	295	56
	40	1,56	444	0,88	128	126	0,52	273	54
	50	0,55	443	0,81	126	108	0,47	198	11
GCI	10	2,52	112	0,98	352	92	0,60	207	304
	20	1,72	217	0,88	293	115	0,73	139	279
	30	1,07	315	0,82	156	251	1,10	117	251
	40	1,15	379	0,80	115	144	0,87	96	220
	50	0,62	472	0,81	106	244	0,83	231	13
MS	10	2,72	189	0,91	509	-	-	-	351
	20	2,43	234	0,95	308	-	-	-	247
	30	1,81	193	0,78	238	-	-	-	116
	40	1,64	289	0,82	195	-	-	-	99
	50	0,86	262	0,88	181	-	-	-	45

Kết quả trong Bảng 3.1 cho thấy hầu hết giá trị R_s giảm khi tăng nhiệt độ ở tất cả các điện cực anot, kết quả này đã chứng minh độ dẫn điện của chất điện ly tăng theo nhiệt độ. Nguyên nhân là do nhiệt độ tăng làm cho các ion, phân tử trong chất điện ly hoạt động hơn do đó quá trình chuyển khối và khuếch tán ion diễn ra thuận lợi (thể hiện qua giá trị trở kháng khuếch tán W giảm đáng kể khi nhiệt độ tăng).

Điện trở chuyển điện tích bề mặt R_{ct1} của tất cả các anot giảm mạnh khi nhiệt độ tăng từ 10 lên 30 °C, sau đó giảm nhẹ khi nhiệt độ tăng lên 50 °C. Điều này phản ánh quá trình chuyển điện tích diễn ra dễ dàng hơn khi tăng nhiệt độ. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích CV ở trên, mật độ dòng điện của tất cả các pic anot và catot đều tăng lên khi nhiệt độ tăng. Sơ đồ mạch tương đương của DI và GCI so với MS còn có thêm hai thành phần C_{CPE2} và R_{ct2} thuộc về các lỗ xốp của graphite có trên bề mặt anot (được chứng minh trên ảnh SEM và giản đồ XRD của vật liệu). Giá trị R_{ct2} cũng có xu hướng giảm khi nhiệt độ tăng tương tự như R_{ct1} cho thấy quá trình điện hóa diễn ra dễ dàng hơn khi tăng nhiệt độ.



Hình 3.6. Phổ tổng trở dạng Bode tại các nhiệt độ khác nhau của các vật liệu anot (a) DI, (b) GCI, (c) MS và (d) tổng trở tại tần số 10 mHz.

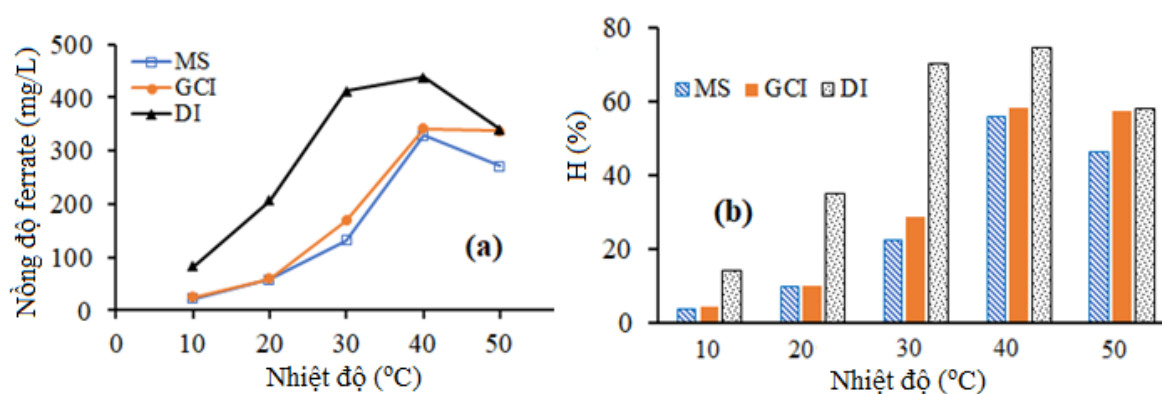
Phổ tổng trở dạng Bode của các vật liệu anot tại các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên Hình 3.6a-c. Dựa vào kết quả trên Hình 3.6 a-c xác định được giá trị tổng trở tại tần số 10 mHz (Hình 3.6d). Kết quả cho thấy giá trị tổng trở Z tại tần số 10 mHz của tất cả vật liệu đều giảm khi nhiệt độ tăng từ 10 lên 50 °C. Cụ thể giá trị tổng trở của DI giảm từ 768 xuống 164 Ω, GCI giảm từ 932 xuống 173 Ω và MS giảm từ 2350 xuống 159 Ω. Như vậy khi tăng nhiệt độ thì khả năng oxi hóa sắt càng

tăng. Mặt khác so sánh giữa các vật liệu anot với nhau, giá trị tổng trở của DI luôn thấp nhất ở tất cả các nhiệt độ chứng tỏ vật liệu DI có khả năng hòa tan sắt tốt nhất.

Qua nghiên cứu đặc tính điện hoá gồm phổ CV và phổ EIS của các vật liệu gồm DI, GCI và MS đã cho thấy vật liệu DI có những đặc tính điện hoá thuận lợi cho quá trình tổng hợp ferrate(VI).

3.1.1.2. Ảnh hưởng của vật liệu anot tới quá trình tổng hợp ferrate.

Để đánh giá ảnh hưởng của vật liệu anot tới quá trình tổng hợp ferrate, các thí nghiệm tổng hợp ferrate sử dụng các vật liệu anot khác nhau gồm DI, GCI và MS được thực hiện. Các kết quả được chỉ ra trên Hình 3.7 đến 3.9.



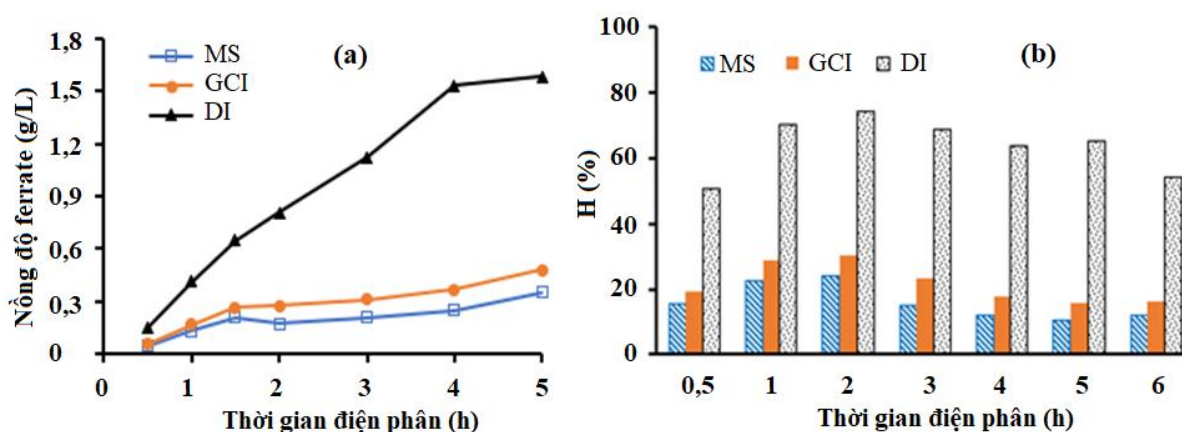
Hình 3.7. Ảnh hưởng của các vật liệu anot DI, GCI, MS tới (a) nồng độ ferrate tạo thành, (b) hiệu suất tổng hợp tại các thời gian khác nhau.

(Điều kiện thí nghiệm: dung dịch điện ly NaOH 14 M, thời gian điện phân 1 giờ, mật độ dòng 40 mA/cm²).

Hình 3.7 thể hiện ảnh hưởng của vật liệu anot tại các nhiệt độ khác nhau tới nồng độ ferrate tạo thành và hiệu suất tổng hợp. Kết quả cho thấy nồng độ ferrate thu được và hiệu suất tổng hợp tăng đáng kể khi tăng nhiệt độ từ 10 đến 40 °C, sau đó giảm khi tăng nhiệt độ lên 50 °C trên tất cả các điện cực. Nồng độ ferrate hình thành trên anot DI là cao nhất và trên MS là nhỏ nhất ở mọi nhiệt độ. Nồng độ ferrate ở nhiệt độ 40 °C lần lượt là 437, 342 và 328 mg/L trên các anot DI, GCI và MS. Hiệu suất tổng hợp của anot DI đạt mức cao nhất là 74 % tại 40 °C. Kết quả này được giải thích do quá trình chuyển khối, khuếch tán và quá trình chuyển điện tích trên bề mặt anot tăng theo nhiệt độ (theo phân tích phổ EIS), thúc đẩy quá trình oxi hóa sắt thành ferrate. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ lên 50 °C hiệu suất tổng hợp

giảm do sự phân hủy ferrate diễn ra mạnh mẽ ở nhiệt độ cao. Theo nghiên cứu của Sibel Barisci và cộng sự cho thấy tại 50 °C, sau 1 h lượng ferrate có thể bị phân hủy lên đến 35,5 % [52]. Lượng ferrate phân hủy do nhiệt độ tăng lớn hơn lượng ferrate tạo thành dẫn đến sự suy giảm cả nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp. Do đó, nhiệt độ thích hợp để tổng hợp ferrate điện hóa là 30 – 40 °C đối với anot DI, 40-50 °C với anot GCI.

Hình 3.8 cho thấy ảnh hưởng của các vật liệu anot khác nhau bao gồm DI, GCI và MS tới nồng độ ferrate tạo thành và hiệu suất tổng hợp với thời gian điện phân thay đổi tại nhiệt độ 30 °C. Tăng thời gian điện phân từ 0,5 lên 5 giờ, nồng độ ferrate tăng ở tất cả các vật liệu anot, trong đó anot DI có nồng độ ferrate cao nhất (Hình 3.8a). Sau 0,5 giờ đầu tiên của quá trình điện phân, nồng độ ferrate hình thành trên anot DI cao hơn khoảng 3 lần so với trên anot GCI và MS trong cùng điều kiện thực nghiệm. Nồng độ ferrate thu được trên anot GCI và MS gần như giống nhau trong 1 giờ đầu tiên sau đó nồng độ ferrate trên GCI cao hơn trên MS, trong khi nồng độ ferrate hình thành trên anot DI cao hơn gần 2 đến 3 lần trong thời gian điện phân là 5 giờ.

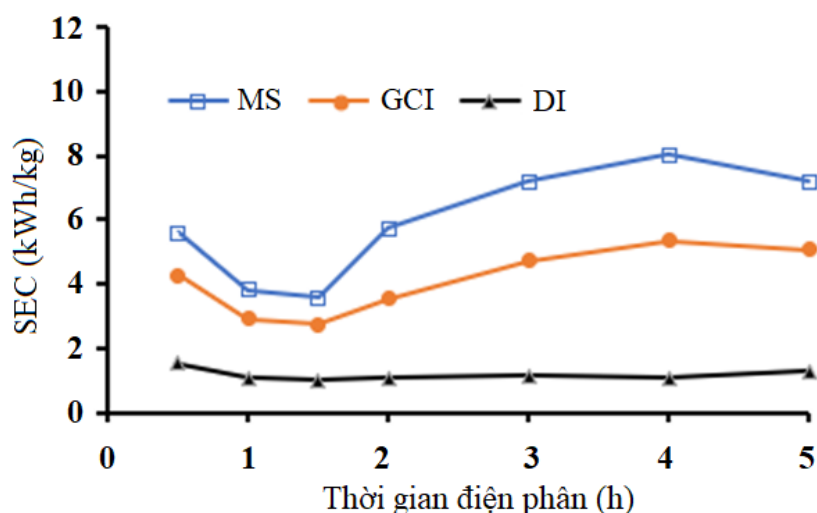


Hình 3.8. Ảnh hưởng của các vật liệu anot tới (a) nồng độ ferrate tạo thành và (b) hiệu suất tổng hợp tại các thời gian điện phân khác nhau.

(điều kiện thí nghiệm: mật độ dòng 40 mA/cm², nhiệt độ tổng hợp 30 °C, dung dịch điện ly NaOH 14 M).

Kết quả trên Hình 3.8b cho thấy sử dụng vật liệu anot DI có hiệu suất tổng hợp ferrate cao nhất trong số ba vật liệu đã chọn để nghiên cứu, đạt 50,6 % trong 0,5 giờ đầu tiên và tối đa là 74 % trong 1,5 giờ. Hiệu suất tổng hợp sử dụng anot DI

luôn cao hơn ít nhất khoảng 30 % so với điện cực GCI và MS. Hiệu suất tổng hợp trên anot GCI cao hơn khoảng 4 % so với anot MS. Năng lượng tiêu thụ riêng trong quá trình tổng hợp ferrate điện hoá sử dụng các vật liệu anot khác nhau thể hiện trên Hình 3.9. Kết quả cho thấy vật liệu DI có mức năng lượng tiêu thụ thấp nhất và vật liệu MS có mức năng lượng tiêu thụ cao nhất ở tất cả các thời gian điện phân. Năng lượng tiêu thụ riêng trung bình sử dụng điện cực GCI, MS lần lượt là 4 và 6 kWh/kg. Giá trị này nhỏ hơn nhiều so với các giá trị đã công bố trong các nghiên cứu trước, 8 kWh/kg đối với GCI và 43 kWh/kg đối với MS [40]. Năng lượng tiêu thụ riêng trung bình đối với điện cực anot DI rất thấp chỉ bằng khoảng 1/3 so với GCI và 1/5 so với MS.



Hình 3.9. Năng lượng tiêu thụ riêng của quá trình tổng hợp ferrate điện hoá sử dụng các vật liệu anot DI, GCI và MS.

Bảng 3.2 so sánh hiệu suất tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá của một số vật liệu anot. Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh thành phần vật liệu anot đóng vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp ferrate. Hàm lượng cacbon trong vật liệu anot [40, 166], dạng cacbon, hàm lượng silic [40] và độ xốp [44, 56] đều ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất tổng hợp ferrate. Kết quả trên bảng 3.2 cho thấy hiệu suất tổng hợp GCI và MS trong tài liệu [40] thấp, lần lượt đạt 45 và 10 %. Trong khi đó trong luận án này hiệu suất tổng hợp ferrate sử dụng anot GCI đạt 58 % và anot MS đạt 53 %. Sự chênh lệch này có thể do sự khác nhau về điều kiện tổng hợp ferrate giữa hai nghiên cứu trong đó có sự khác biệt rõ về nồng độ điện ly NaOH sử dụng. Trong nghiên cứu [40], nồng độ dung dịch điện ly NaOH sử dụng

là 10 M thấp hơn nhiều so với nồng độ NaOH áp dụng trong luận án này là 14 M. Kết quả còn chỉ ra rằng sử dụng vật liệu DI cho hiệu suất tổng hợp ferrate vượt trội (đạt 74 %) so với các vật liệu anot khác đã công bố.

Bảng 3.2. So sánh hiệu suất tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá trên các vật liệu anot khác nhau.

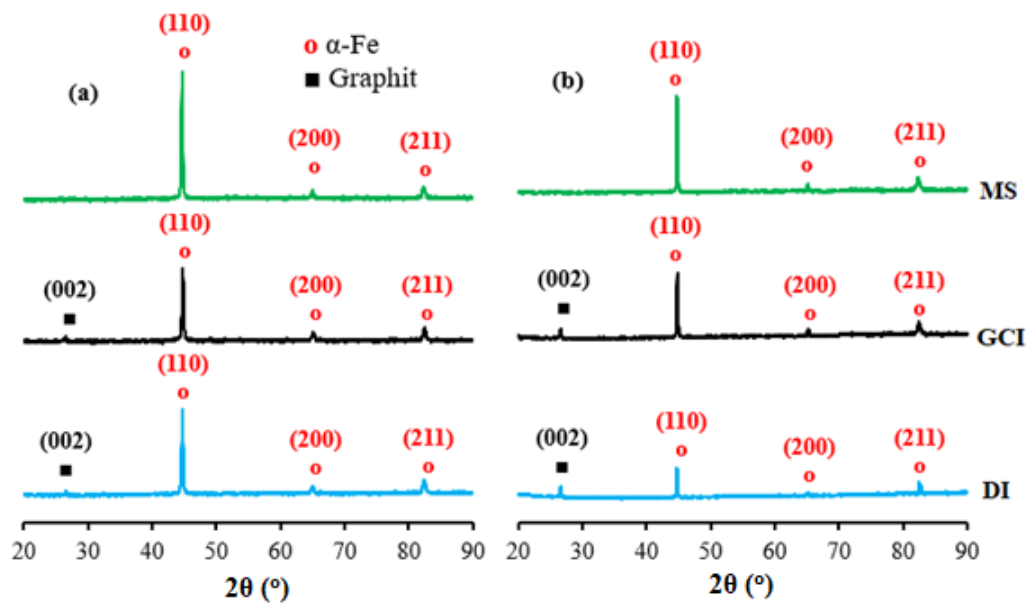
Vật liệu anot	Điều kiện tổng hợp	Hiệu suất (%)	TL TK
Gang xám (GCI)	Mật độ dòng 50 mA/cm ² NaOH 10 M, 30 phút	45	[40]
Gang trắng	KOH 10 M, 30 phút	44	
Thép CT3 (MS)	NaOH 10 M, 300 phút	10	
Gang trắng	NaOH 14 M, 5 mA/cm ² , 20 °C 60 phút.	63	[168]
Sắt nguyên chất	NaOH 14 M, 44 mA/cm ² , 210 phút	60	[57]
Len sắt	NaOH 10 M, 17 mA/cm ² , 5 phút	59	[169]
Sắt xốp	NaOH 10 M, 0,054 mA/cm ² , 180 phút	32	[56]
Vật liệu từ xốp	NaOH 16 M, 3,3 mA/cm ² , 30 °C, 300 phút	52	[44]
Thép (0,11% C)	NaOH 16 M, 36 A/m ² , 25 phút	56	[166]
Gang cầu (DI)	NaOH 14 M, 40 °C,	74	Luận án
Gang xám (GCI)	40 mA/cm ² , 60 phút	58	
Thép CT3 (MS)		56	

Như vậy, quá trình tổng hợp ferrate sử dụng điện cực anot DI cho hiệu suất cao nhất. Kết quả này được giải thích do sự hòa tan sắt dễ dàng trên điện cực DI vì hai lý do. Thứ nhất là điện cực DI có hàm lượng Si cao, sự hòa tan của Si trong NaOH đặc tạo thành phức Si-Fe hòa tan sẽ hạn chế sự hình thành lớp thụ động có cấu trúc đặc khít [167] và lý do thứ 2 là do cấu trúc xốp của các nốt than chì hình cầu trên bề mặt DI tạo điều kiện cho dung dịch điện ly khuếch tán qua. Do vậy, vật liệu DI là một lựa chọn khả thi được sử dụng chế tạo anot trong thiết bị tổng hợp ferrate thực tế do nó có nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp cao với mức năng

lượng tiêu thụ riêng thấp. Hơn nữa, vật liệu DI có giá thành rẻ, sẵn có trên thị trường và rất dễ gia công, chế tạo thành các điện cực có nhiều hình dạng khác nhau.

3.1.1.3. Nghiên cứu cấu trúc, đặc điểm hình thái học của vật liệu anot.

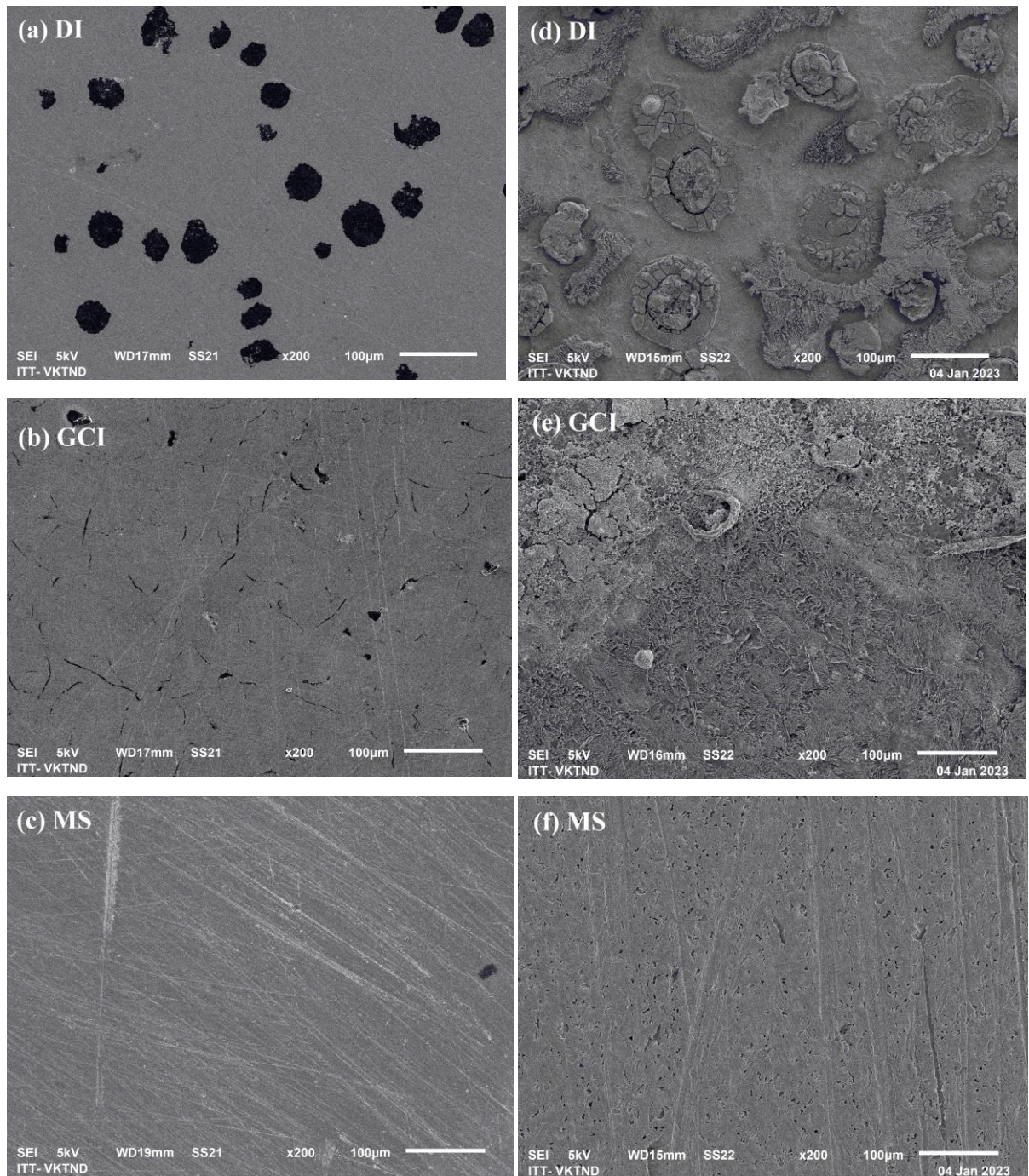
Để đánh giá sự khác biệt về cấu trúc ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp ferrate và làm rõ lý do tại sao vật liệu DI đạt hiệu suất tổng hợp ferrate cao hơn so với GCI và MS, các vật liệu anot được chụp ảnh SEM và đo giản đồ XRD trước và sau khi tổng hợp ferrate. Các kết quả được thể hiện trên Hình 3.10 và 3.11.



Hình 3.10. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu DI, GCI và MS (a) trước và (b) sau 3 h tổng hợp ferrate.

Hình 3.10 thể hiện giản đồ XRD của các điện cực DI, GCI và MS trước và sau 3 h tổng hợp. Giản đồ XRD của cả ba vật liệu trước và sau điện phân đều xuất hiện 3 pic đặc trưng cho cấu trúc ferrit (α -Fe) ở các góc 2θ $44,82^\circ$; $65,16^\circ$ và $82,60^\circ$, các góc này lần lượt tương ứng với các mặt nhiễu xạ (110), (200), (211) của tinh thể ferrit, thành phần chủ yếu có trong các vật liệu gang và thép. Tuy nhiên cường độ các pic đặc trưng cho ferrit đều suy giảm sau 3 h điện phân ở tất cả các điện cực do sự hình thành sản phẩm trung gian là các oxit sắt ở dạng vô định hình trên bề mặt anot. Ngoài ra, có một sự khác biệt trên giản đồ XRD của hai vật liệu DI và GCI so với MS. Giản đồ XRD của DI và GCI còn xuất hiện thêm một pic nhỏ ở góc 2θ $26,62^\circ$ tương ứng với pic đặc trưng cho mặt nhiễu xạ (002) của cấu trúc graphit có

trong gang. Điều này được thể hiện trên ảnh SEM của bề mặt DI và GCI trước khi điện phân (Hình 3.11a-b).



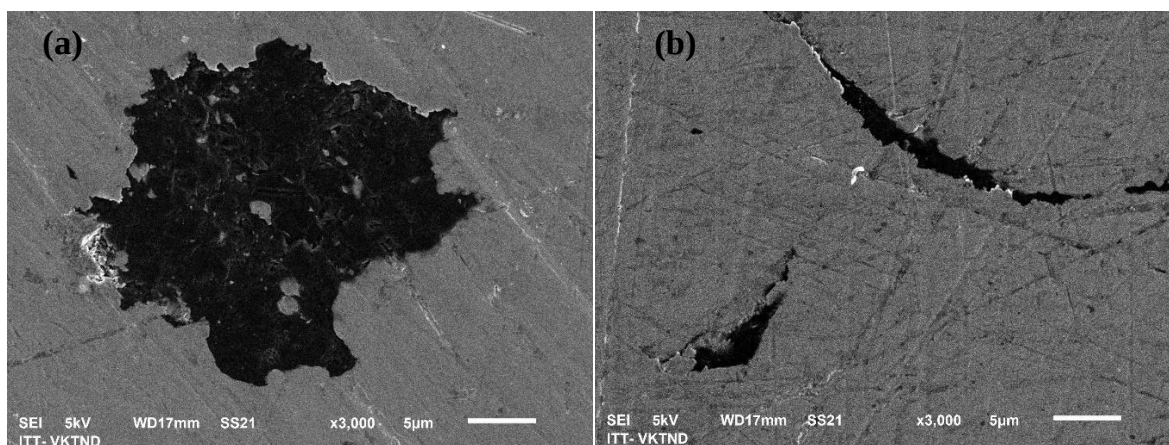
Hình 3.11. Ảnh SEM của các vật liệu anot (a,b,c) trước điện phân, (d,e,f) sau 3 h điện phân.

Trên bề mặt DI xuất hiện các hình tròn màu đen tương ứng với cấu trúc graphit dạng cầu (Hình 3.11a) [170], còn trên bề mặt GCI xuất hiện các vết màu đen nhỏ, dài tương ứng là cấu trúc graphit ở dạng phiến (Hình 3.11b) [171]. Các cấu trúc graphit có tính chất xốp tạo thành các lỗ xốp trên bề mặt vật liệu DI, GCI. Trong khi

đó trên giản đồ XRD của MS không xuất hiện pic ở 2θ $26,62^\circ$ là do hàm lượng cacbon trong MS rất thấp 0,27 %. Cacbon trong vật liệu MS phân tán trong mạng tinh thể ferrit tạo thành dung dịch rắn, được thể hiện trên ảnh SEM của bề mặt MS trước khi điện phân khá đồng nhất (Hình 3.11c). Các hiện tượng này giải thích tại sao các thành phần R_{ct2} và C_{CPE2} mô phỏng cho lỗ xốp chỉ xuất hiện trên sơ đồ EEC của vật liệu DI và GCI mà không có trên vật liệu MS.

Kết quả phân tích ảnh SEM sau 3 h điện phân của anot DI và GCI (Hình 3.11d,e) cho thấy vùng tiếp giáp giữa pha graphit và pha ferrit xảy ra quá trình ăn mòn mạnh hơn các vùng khác là do ở những vùng đó cấu trúc mạng tinh thể không hoàn chỉnh nên dễ bị ăn mòn điện hóa. Khi áp điện thế hay dòng điện một chiều thì những nơi đó sẽ xảy ra phản ứng đầu tiên. Hình 3.11f cho thấy quá trình tổng hợp ferrate tạo ra nhiều lỗ nhỏ đồng đều trên bề mặt MS, do cấu trúc đồng nhất của MS làm cho quá trình ăn mòn diễn ra đều khắp toàn bộ bề mặt. Do vậy mà vật liệu DI và GCI cho hiệu suất tổng hợp ferrate cao hơn MS.

Ngoài ra, vật liệu DI cho hiệu suất tổng hợp ferrate tốt hơn hai vật liệu GCI và MS còn do graphit dạng cầu trong DI có cấu trúc xốp hơn cấu trúc graphit dạng phiến trong GCI (Hình 3.12). Điều này giúp dung dịch điện ly khuếch tán vào sâu bên trong anot làm tăng diện tích tiếp xúc giữa dung dịch chất điện ly và anot, thúc đẩy phản ứng hình thành ferrate trên bề mặt anot.



Hình 3.12. Ảnh SEM (a) cấu trúc graphit dạng cầu, (b) cấu trúc graphit dạng phiến trong vật liệu DI và GCI.

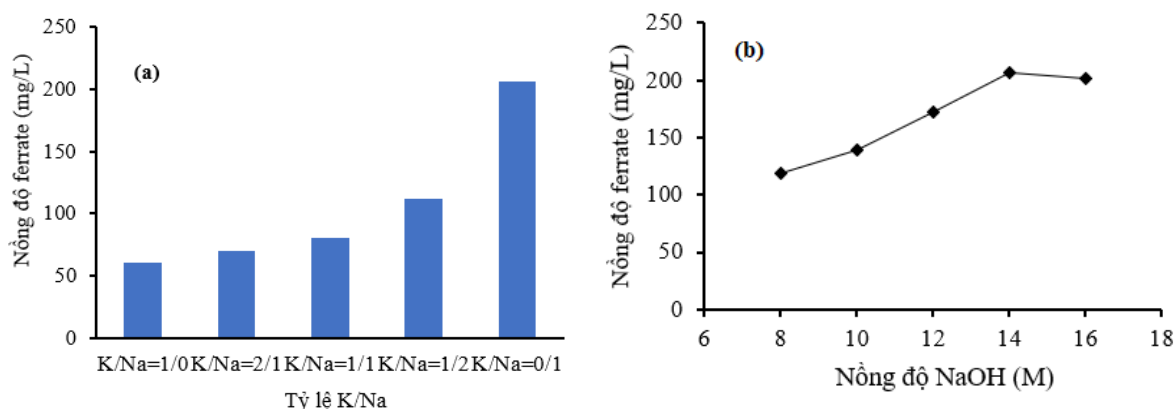
Dung dịch ferrate đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp điện hoá sử dụng ba loại vật liệu anot là DI, GCI và MS. Cacbon dưới dạng cấu trúc graphit

xốp hình cầu có trong vật liệu DI đã tạo ra nhiều khuyết tật trong mạng tinh thể ferrit thúc đẩy quá trình hoà tan anot tạo thành ferrate giúp nâng cao hiệu suất tổng hợp với hiệu suất tốt nhất đạt 74 % tại 40 °C. Chúng tôi lựa chọn DI làm vật liệu anot cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2 Nghiên cứu điều kiện tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa sử dụng anot gang cầu DI.

3.1.2.1. Ảnh hưởng của dung dịch điện ly.

Thành phần dung dịch điện ly trong quá trình tổng hợp ferrate cũng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới hiệu suất tổng hợp. Các nghiên cứu trước đây cho thấy dung dịch điện ly tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate điện hóa thường là KOH hoặc NaOH. Do vậy trong phần này sẽ nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol K/Na và nồng độ OH^- trong dung dịch điện ly tới quá trình tổng hợp ferrate điện hóa (Hình 3.13).



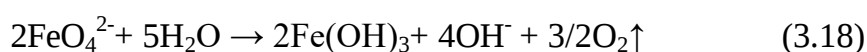
Hình 3.13. (a) Ảnh hưởng của tỷ lệ mol K/Na trong dung dịch hỗn hợp KOH-NaOH có nồng độ OH^- 14 M, và (b) ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến nồng độ ferrate tạo thành.

(Điều kiện thí nghiệm: Mật độ dòng 40 mA/cm^2 , nhiệt độ tổng hợp 30 °C, thời gian tổng hợp 0,5 h).

Kết quả trên Hình 3.13a cho thấy khi tỷ lệ mol K/Na càng cao thì nồng độ ferrate tạo ra càng giảm. Dung dịch KOH 14 M (K/Na = 1/0) có nồng độ ferrate thấp nhất (61 mg/L) trong khi dung dịch NaOH 14 M (K/Na = 0/1) có nồng độ ferrate cao nhất đạt 205 mg/L. Như vậy dung dịch NaOH có hiệu suất tổng hợp ferrate tốt nhất. Sử dụng vật liệu anot GCI cũng cho kết quả tương tự, hiệu suất tổng hợp ferrate trong dung dịch NaOH cao hơn trong dung dịch KOH (kết quả thể hiện trong phần phụ lục – hình PL3.1). Điều này có thể giải thích do anot DI, GCI có

hàm lượng Si lớn và sự hòa tan của silic trong dung dịch NaOH dễ dàng hơn để tạo ra silico-ferric hòa tan làm cản trở sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot, trong khi silic được chứng minh là không bị hòa tan trong KOH [49, 165, 167]. Ngoài ra, do dung dịch KOH có độ nhớt thấp hơn nhiều so với dung dịch NaOH 14 M dẫn đến các phân tử H₂O trong dung dịch KOH trở nên linh động hơn nhiều lần [37]. Do vậy việc tăng sự tiếp xúc, va chạm giữa các phân tử H₂O và phân tử ferrate trong môi trường KOH 14 M dẫn đến phản ứng phân hủy ferrate diễn ra nhanh và mạnh làm ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp [30]. Như vậy dung dịch NaOH được chọn làm chất điện ly cho quá trình tổng hợp điện hóa Fe(VI).

Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến quá trình tổng hợp ferrate được thể hiện trên Hình 3.13b. Giảm đồ Pourbaix của hệ Fe-H₂O (Hình 1.4) cho thấy nồng độ OH⁻ thấp thì điện thế hình thành lớp thụ động Fe₃O₄ thấp hơn, trong khi điện thế hình thành ferrate cao hơn. Điều này giải thích tại sao nồng độ ferrate tạo thành rất thấp ở nồng độ NaOH 8 và 10 M. Ngoài ra, ferrate không bền ở nồng độ NaOH thấp hơn, dẫn đến sự phân hủy một phần của ferrate theo phản ứng (3.18)



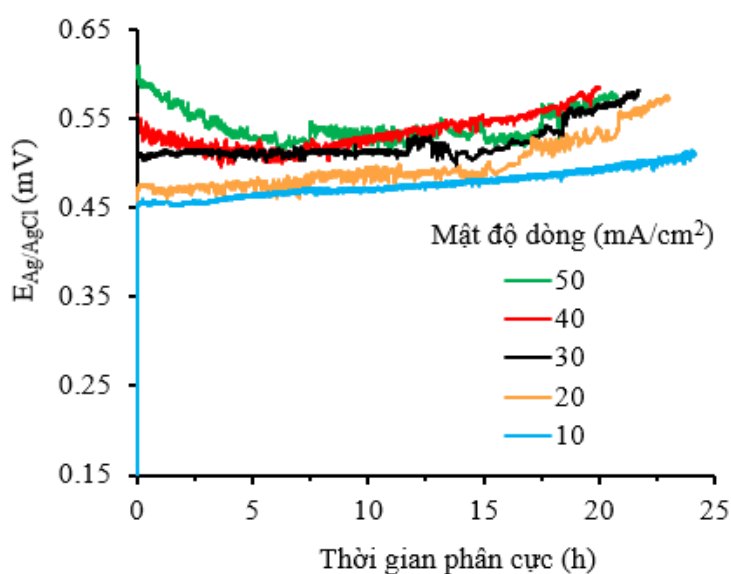
Khi tăng nồng độ NaOH từ 10 lên 14 M, hàm lượng ferrate tạo thành tăng nhanh và đạt nồng độ gần 200 mg/L tại dung dịch NaOH 14 M. Tại nồng độ điện ly cao, khả năng hình thành lớp thụ động giảm và các phản ứng hòa tan lớp thụ động tạo ferrate xảy ra dễ dàng hơn theo phản ứng (3.11) – (3.15). Các yếu tố này giúp quá trình tổng hợp ferrate thuận lợi hơn. Tiếp tục tăng nồng độ NaOH lên 16 M, nồng độ ferrate tạo thành giảm nhẹ nguyên nhân do độ dẫn điện của dung dịch NaOH 16 M thấp hơn độ dẫn điện của dung dịch NaOH 14 M (kết quả này được thể hiện trong bảng PL3.1). Do đó, dung dịch điện ly NaOH 14 M là tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate điện hóa sử dụng anot DI.

3.1.2.2. Ảnh hưởng của mật độ dòng.

Trong tổng hợp ferrate thực hiện bằng phương pháp dòng không đổi, mật độ dòng điện là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới hiệu suất tổng hợp. Nếu mật độ dòng quá thấp sẽ làm cho thế đáp ứng không đủ lớn để tạo thành ferrate hoặc làm cho tốc độ phản ứng chậm đi. Tuy nhiên nếu mật độ dòng quá cao sẽ khiến phản ứng phụ điện phân nước chiếm ưu thế do điện thế đáp ứng ở vùng quá thế dẫn đến

hiệu suất tổng hợp thấp. Hình 3.14 thể hiện đường cong điện thế đáp ứng E-t tại các mật độ dòng khảo sát khác nhau.

Kết quả trong Hình 3.14 cho thấy rằng mật độ dòng điện càng lớn thì điện thế đáp ứng càng cao. Ở mật độ dòng điện 10 mA/cm^2 điện thế tăng rất chậm chỉ từ 450 mV lên 510 mV trong suốt 25 giờ điện phân. Điều này cho thấy tại mật độ dòng điện thấp, các phản ứng hình thành chất trung gian cũng như phản ứng hình thành ferrate diễn ra ít nên không tạo thành lớp thụ động. Tuy nhiên, khi mật độ dòng điện được tăng lên mức 20 và 30 mA/cm^2 , lớp thụ động bắt đầu xuất hiện sau khoảng 15 h điện phân thể hiện qua điện thế đáp ứng tăng dần sau 16 h điện phân. Tiếp tục tăng mật độ dòng lên 40, 50 mA/cm^2 , thời gian hình thành lớp thụ động trên anot DI sẽ giảm còn khoảng 5-6 h. Kết quả này chỉ ra rằng ở mật độ dòng cao hơn tốc độ cung cấp điện lượng tăng lên đáng kể dẫn đến các phản ứng hình thành ferrate tăng kèm theo đó là sự tích tụ nhanh chóng của các sản phẩm phụ trên bề mặt anot làm giảm hiệu quả của quá trình điện phân.

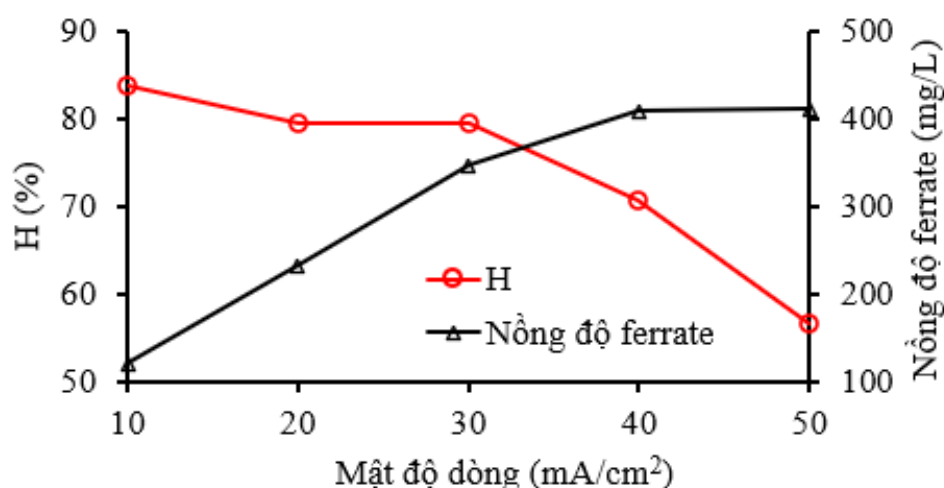


Hình 3.14. Điện thế đáp ứng của anot DI tại các mật độ dòng khác nhau.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, nhiệt độ 30°C).

Hình 3.15 thể hiện ảnh hưởng của mật độ dòng tới nồng độ ferrate tạo thành và hiệu suất tổng hợp. Khi tăng mật độ dòng từ 10 lên 40 mA/cm^2 nồng độ ferrate tăng dần từ 120,45 lên 407,87 mg/L nhưng hiệu suất lại giảm dần từ 83,75 xuống 70,65 %. Theo các nghiên cứu trước đó, việc tăng mật độ dòng dẫn đến một phần lớn điện lượng bị tiêu hao cho phản ứng phân tách nước khiến cho hiệu suất giảm

[52, 172]. Tiếp tục tăng mật độ dòng lên 50 mA/cm^2 , nồng độ ferrate giảm nhẹ kèm theo đó là hiệu suất giảm mạnh xuống còn 56,55 %. Tại mật độ dòng lớn, phản ứng điện phân nước diễn ra mạnh làm lượng lớn khí O_2 thoát ra tại bề mặt anot, gây cản trở sự tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch điện ly [52, 173]. Hệ quả là phản ứng hòa tan anot để tạo thành ferrate bị hạn chế, làm giảm nồng độ ferrate. Do vậy mật độ dòng thích hợp cho quá trình tổng hợp ferrate điện hóa trong dung dịch NaOH 14 M là 40 mA/cm^2 .

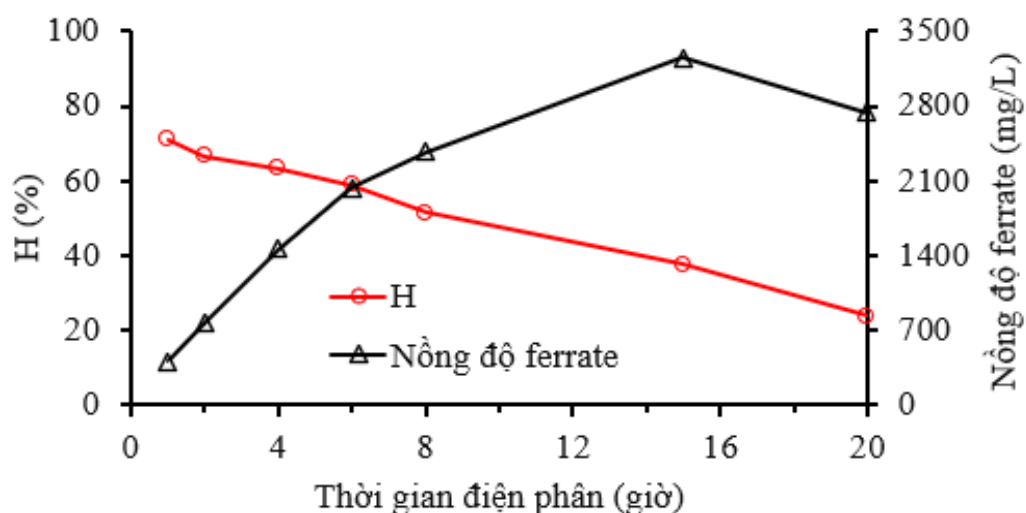


Hình 3.15. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới hiệu suất và nồng độ ferrate tạo thành.
(Điều kiện thí nghiệm: dung dịch điện ly NaOH 14 M, thời gian điện phân 1 giờ, nhiệt độ tổng hợp 30°C).

3.1.2.3. Ảnh hưởng của thời gian điện phân.

Hình 3.16 thể hiện sự phụ thuộc của nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp vào thời gian điện phân. Ở giai đoạn đầu từ 1 đến 6 h, nồng độ ferrate tăng nhanh từ 408 đến 2035 mg/L , nhưng hiệu suất tổng hợp lại giảm nhẹ từ 71 xuống 60 %. Ở giai đoạn này lớp thụ động dần hình thành trên bề mặt anot DI. Từ các kết quả nghiên cứu ở mục 3.2 về đặc điểm của lớp thụ động, có thể thấy rằng trong thời gian này lớp thụ động còn mỏng và chủ yếu hình thành xung quanh các nốt than chì. Do vậy lớp thụ động lúc này chưa ảnh hưởng nhiều tới các quá trình điện hoá diễn ra trên bề mặt anot, sự suy giảm hiệu suất ở giai đoạn đầu chủ yếu đến từ sự phân huỷ ferrate tạo thành. Ở giai đoạn thứ hai từ 6 đến 15 h, nồng độ ferrate tăng chậm hơn và hiệu suất tổng hợp giảm nhanh hơn so với giai đoạn trước. Lúc này lớp thụ động đã dày hơn làm hạn chế quá trình oxi hoá sắt xảy ra trên bề mặt điện cực khiến cho

lượng ferrate tạo thành tăng chậm, điều này phù hợp với kết quả phân tích ở trên. Ở giai đoạn cuối từ 15 đến 20 h, không chỉ hiệu suất tổng hợp giảm mà cả lượng ferrate cũng giảm. Nguyên nhân là do nồng độ ferate khá cao nên tốc độ phân hủy nhanh hơn kết hợp với sự hình thành lớp thụ động dày và bao phủ kín bề mặt anot đã làm quá trình oxi hóa sắt thành ferrate diễn ra khó khăn hơn [174]. Những điều này dẫn đến lượng ferrate tạo thành ít hơn so với lượng ferrate bị phân hủy.



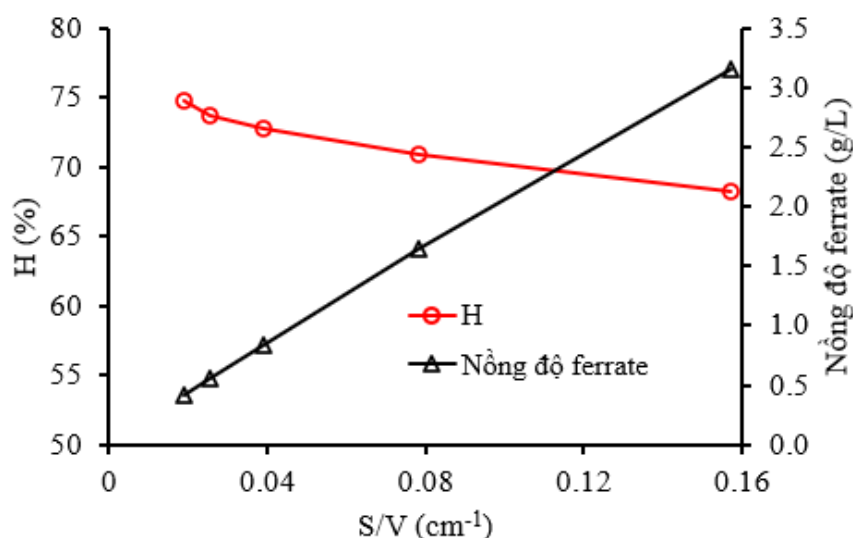
Hình 3.16. Ảnh hưởng của thời gian điện phân tới hiệu suất và nồng độ ferrate tạo thành.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm² nhiệt độ tổng hợp 30 °C).

3.1.2.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ S/V.

Diện tích bề mặt của điện cực anot (S) và thể tích dung dịch điện ly (V) đều ảnh hưởng đáng kể đến quá trình tổng hợp điện hoá ferrate. Tăng diện tích anot sẽ thúc đẩy quá trình chuyển hoá sắt thành ferrate cao hơn và giảm thể tích chất điện ly cũng sẽ làm tăng nồng độ ferrate. Do đó, tỷ lệ S/V là một trong những thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp ferrate [59]. Kết quả trên Hình 3.17 cho thấy khi tăng tỷ lệ S/V thì nồng độ ferrate tăng đáng kể nhưng hiệu suất tổng hợp lại giảm nhẹ. Cụ thể, khi tỷ lệ S/V tăng từ 0,019 lên 0,157 cm⁻¹, nồng độ ferrate tăng hơn bảy lần và hiệu suất tổng hợp giảm khoảng 10 %. Nồng độ ferrate cao hơn làm tăng tốc độ tự phân hủy của ferrate trong quá trình điện phân [174], đây là lý do khiến hiệu suất tổng hợp giảm. Tuy nhiên khi tăng tỷ lệ S/V sẽ có lợi cho quá trình tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hóa vì sẽ mất ít thời gian hơn để đạt được

nồng độ ferrate cần thiết. Quá trình tự phân hủy của ferrate và sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot sẽ bị hạn chế do rút ngắn thời gian điện phân. Cụ thể nồng độ ferrate khoảng 3 g/l có thể đạt được trong 1 h với hiệu suất 68,19 % ở tỷ lệ S/V là 0,157 cm⁻¹. Trong khi để đạt được nồng độ khoảng 3 g/L ở tỷ lệ S/V là 0,019 cm⁻¹ cần 15 h điện phân và đạt được hiệu suất tổng hợp thấp chỉ đạt 30 % (Hình 3.16).



Hình 3.17. Ảnh hưởng của tỷ lệ S/V tới hiệu suất và nồng độ ferrate tạo thành.

Các nghiên cứu trên cho thấy điều kiện tối ưu trong tổng hợp ferrate sử dụng anot DI là dung dịch điện phân NaOH 14 M, mật độ dòng điện 40 mA/cm², thời gian điện phân 6 giờ và tỷ lệ S/V 0,08 cm⁻¹, nhiệt độ tổng hợp 30 - 40 °C.

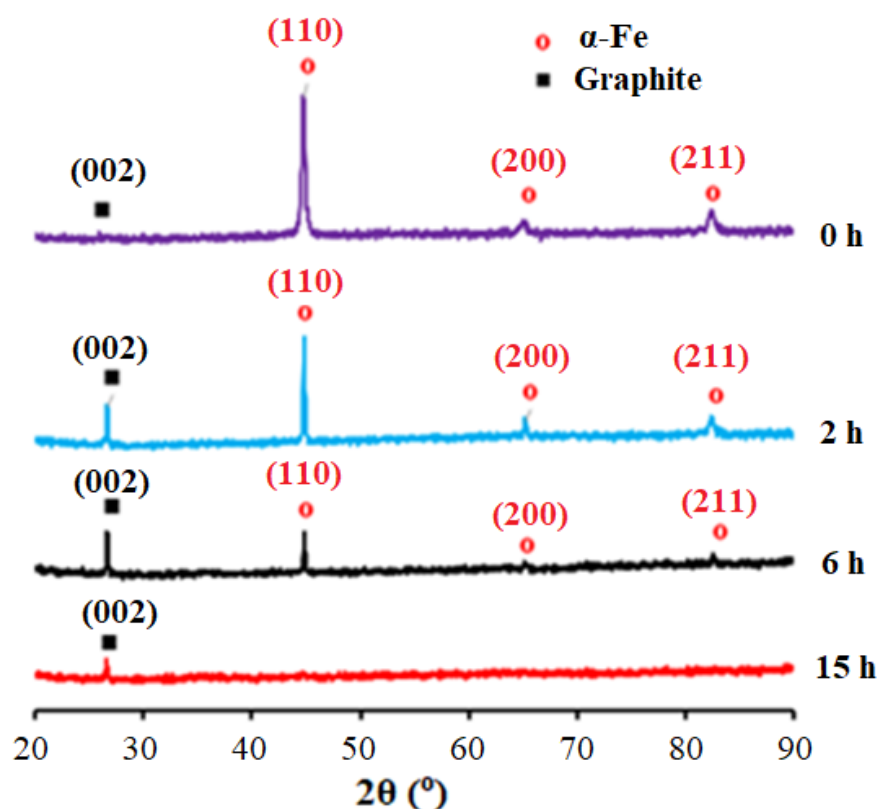
3.2. Nghiên cứu sự hình thành lớp thụ động trên bề mặt vật liệu anot gang cầu theo thời gian tổng hợp.

3.2.1. Nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc và hình thái học của anot gang cầu theo thời gian tổng hợp.

Theo phân tích phổ CV, quá trình oxi hoá điện hoá sắt(0) thành ferrate, lúc đầu sẽ tạo ra các chất trung gian là các oxit và hydroxit của sắt(II,III), sau đó các chất trung gian này sẽ tiếp tục bị oxi hoá thành ferrate. Nếu các chất trung gian không được chuyển hóa hoàn toàn thành ferrate, chúng sẽ dần tích tụ trên bề mặt anot, hình thành lớp thụ động. Để chứng minh sự hình thành lớp thụ động này theo thời gian điện phân, bề mặt anot DI được nghiên cứu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM. Các kết quả thể hiện trên Hình 3.18 và 3.19.

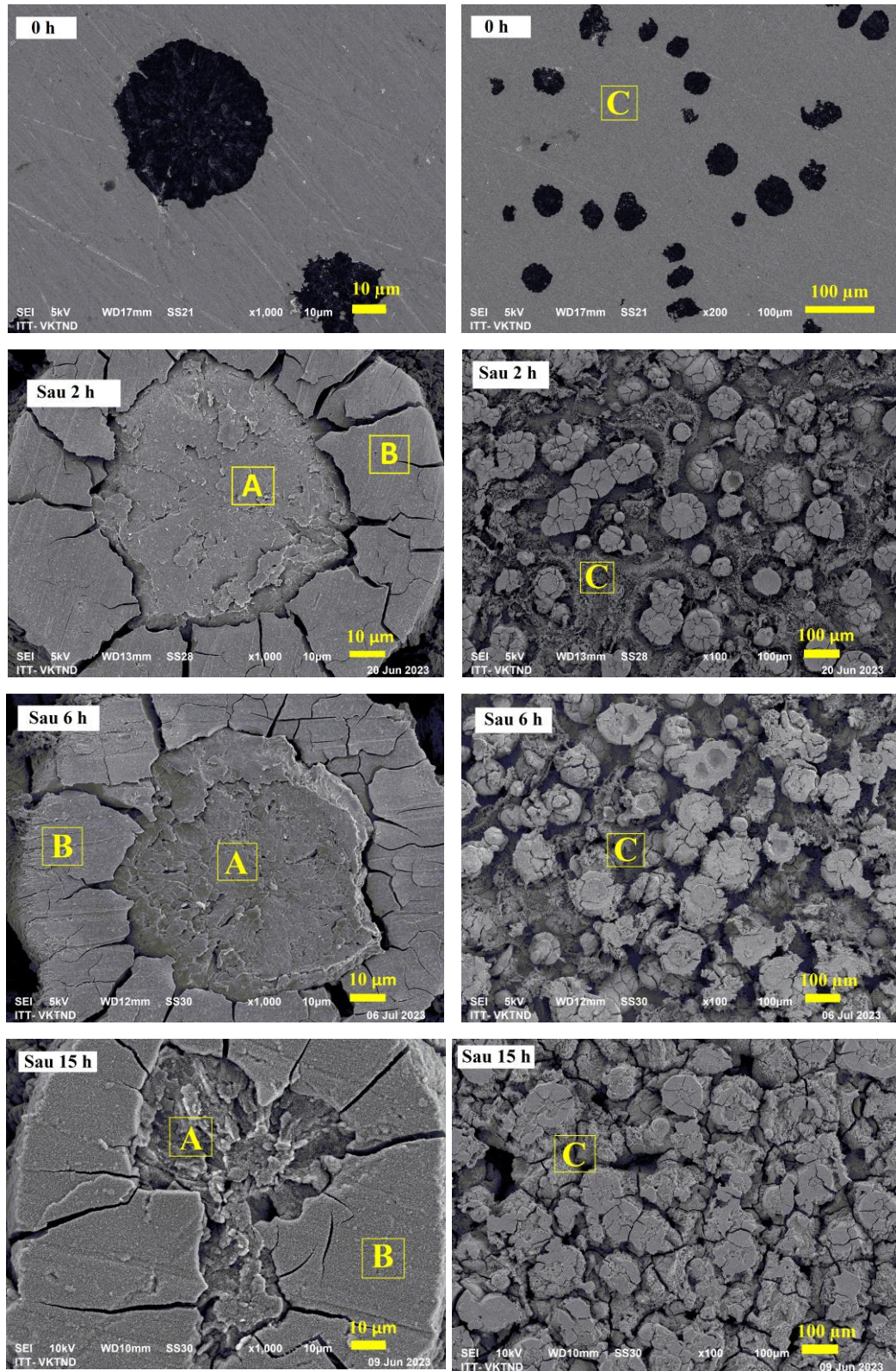
Hình 3.18 thể hiện giản đồ XRD của DI trước và sau quá trình điện phân trong 2, 6 và 15 h. Các pic nhiễu xạ tại góc 44,7°; 64,9° và 82,5° lần lượt đặc trưng cho

các mặt (110), (200) và (211) của cấu trúc tinh thể ferrit (α -Fe) xuất hiện ở cả các mẫu trước và sau khi điện phân 2 và 6 h. Tuy nhiên, cường độ của các pic này giảm dần theo thời gian điện phân và biến mất hoàn toàn ở mẫu DI sau 15 h điện phân. Ngoài ra trước khi điện phân, giản đồ XRD xuất hiện một pic nhỏ ở góc $26,6^\circ$ đặc trưng cho mặt nhiễu xạ (002) của cấu trúc tinh thể graphit. Pic này rất nhỏ do lượng graphit trên bề mặt còn hạn chế. Sau 2 h điện phân, cường độ của pic tăng lên, hiện tượng này được giải thích do lớp sắt trên bề mặt đã bị hòa tan để tạo ferrate, làm lộ ra các lớp graphit bên dưới và tăng hàm lượng graphit trên bề mặt. Tuy nhiên, khi thời gian điện phân tiếp tục kéo dài đến 6 và 15 h, cường độ pic graphit lại suy giảm. Nguyên nhân của sự suy giảm cường độ pic nhiễu xạ của cấu trúc graphit và ferrit là do sự hình thành lớp thụ động oxit sắt vô định hình tăng dần theo thời gian. Điều này được chứng minh ở ảnh SEM (Hình 3.19), xuất hiện một lớp thụ động bao phủ hoàn toàn bề mặt anot sau 15 h điện phân.



Hình 3.18. Giản đồ XRD của anot DI trước và sau thời gian điện phân khác nhau.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm^2 , nhiệt độ tổng hợp 30°C).



Hình 3.19. Ảnh SEM của bề mặt anot DI trước và sau các thời gian điện phân khác nhau (2, 6, và 15 h).

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm², nhiệt độ tổng hợp 30 °C).

Hình 3.19 thể hiện ảnh SEM của anot DI trước và sau các khoảng thời gian điện phân khác nhau. Như phân tích ở phần trên, trên bề mặt anot DI xuất hiện các nốt tròn màu đen được cho là cấu trúc của graphit, cấu trúc này cho phép dung dịch đi sâu vào bên trong và tăng diện tích tiếp xúc giữa anot và chất điện ly, giúp hiệu suất tổng hợp ferrate tốt hơn. Hình ảnh SEM của bề mặt anot sau một thời gian điện phân cho thấy rằng sắt trên DI bị oxi hóa mạnh ở vùng biên của các hạt graphit cầu và có sự hình thành lớp thụ động có kết cấu mịn (vùng B) bao bọc xung quanh các nốt than chì (vùng A). Ngoài ra, lớp thụ động có cấu trúc xốp cũng được hình thành ở vùng C ngoài nốt than chì. Tăng thời gian điện phân từ 2 lên 15 h diện tích vùng A và C bị thu hẹp dần và diện tích vùng B tăng dần, lớp thụ động có cấu trúc mịn dần bao phủ bề mặt anot.

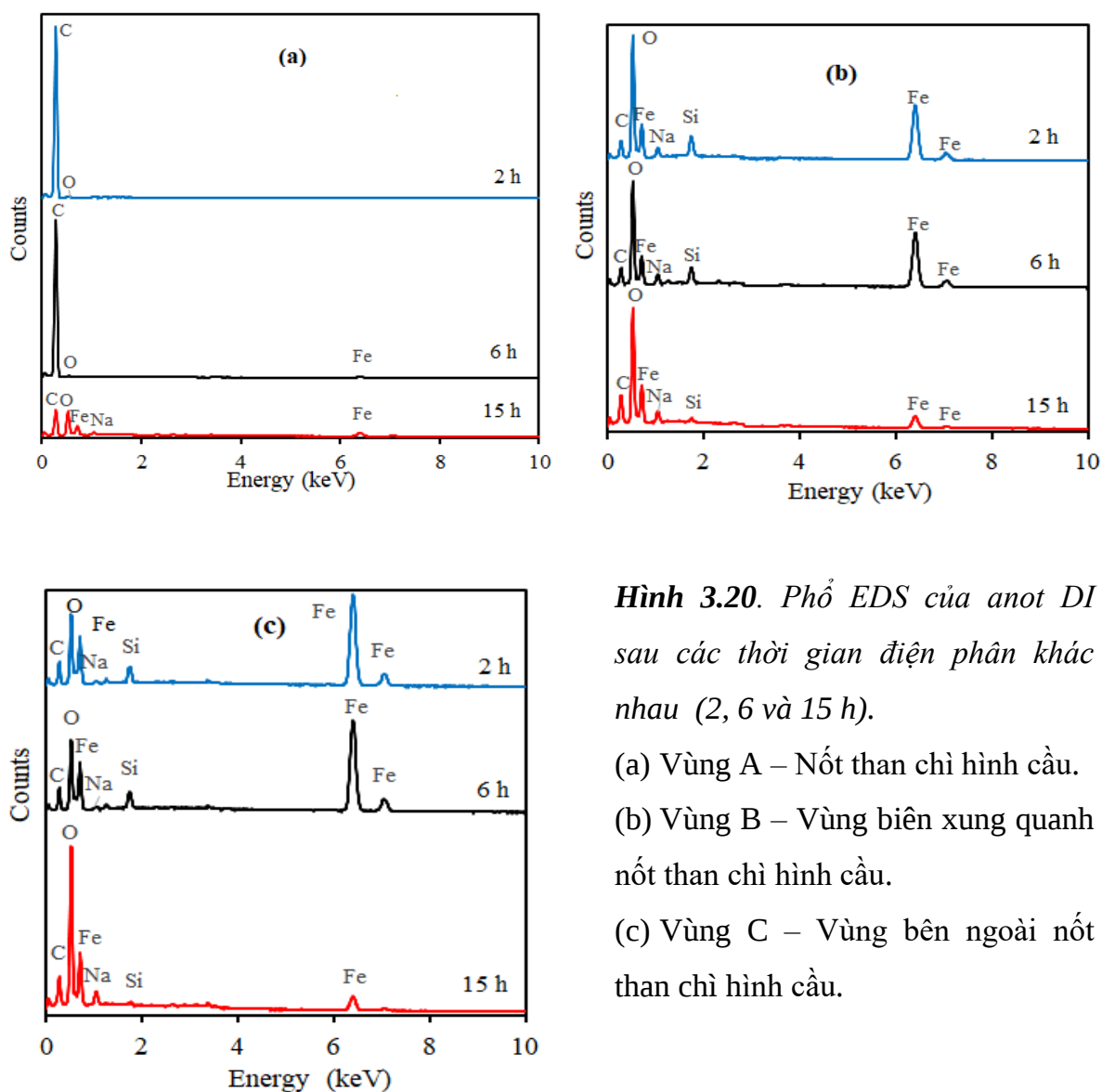
3.2.2. Nghiên cứu thành phần của lớp thụ động.

Thành phần của lớp thụ động hình thành trên bề mặt anot DI được xác định bằng phương pháp phân tích phổ EDS và phổ Raman.

3.2.2.1. Phân tích phổ EDS.

Kỹ thuật phân tích EDS được sử dụng để xác định thành phần nguyên tố của bề mặt anot sau các thời gian điện phân khác nhau, bao gồm các vùng A, B và C. Các kết quả phổ EDS được thể hiện trên Hình 3.20.

Phổ EDS của các mẫu được đưa ra trong Hình 3.20 cho thấy các pic đặc trưng cho các nguyên tố sắt (Fe), oxy (O) và cacbon (C) chiếm ưu thế. Trong đó các pic xuất hiện ở các mức năng lượng 0,7; 6,4 và 7,1 keV đặc trưng cho nguyên tố Fe, cùng với pic của nguyên tố oxy và cacbon lần lượt ở 0,53 keV và 0,28 keV. Ngoài ra, còn xuất hiện tín hiệu của nguyên tố Si là thành phần Si của vật liệu DI và tín hiệu năng lượng của Na có nguồn gốc từ tiền chất NaOH được sử dụng trong quá trình tổng hợp. Phần trăm khối lượng (wt %) của các nguyên tố trong phổ EDS được liệt kê trong Bảng 3.3. Số liệu cho thấy những thay đổi trong thành phần nguyên tố của vùng A, B và C theo thời gian điện phân.



Hình 3.20. Phổ EDS của anot DI sau các thời gian điện phân khác nhau (2, 6 và 15 h).

(a) Vùng A – Nốt than chì hình cầu.

(b) Vùng B – Vùng biên xung quanh nốt than chì hình cầu.

(c) Vùng C – Vùng bên ngoài nốt than chì hình cầu.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm², nhiệt độ tổng hợp 30 °C).

Thành phần chính trên bề mặt các nốt than chì (vùng A) sau thời gian điện phân 2 và 6 h là cacbon (95,2 và 94,1 %). Tuy nhiên, sau 15 h điện phân, thành phần của cacbon đã giảm mạnh xuống 19,7 % , trong khi đó thành phần của Fe và O tăng đáng kể. Điều này chứng minh rằng có lớp oxit sắt trên bề mặt các nốt than chì. Nguyên nhân là do sự phân hủy của ferrate tạo thành oxit sắt bám lên trên bề mặt nốt than chì. Ở vùng B, thành phần của cacbon gần như không thay đổi với thời gian điện phân thay đổi (khoảng 10 %). Tỷ lệ khối lượng giữa nguyên tố sắt và oxi sau các thời gian điện phân thay đổi không đáng kể nằm trong khoảng từ 1,9 đến 2,1. Do vậy có thể dự đoán lớp thụ động ở vùng B gồm hỗn hợp các oxit FeOOH,

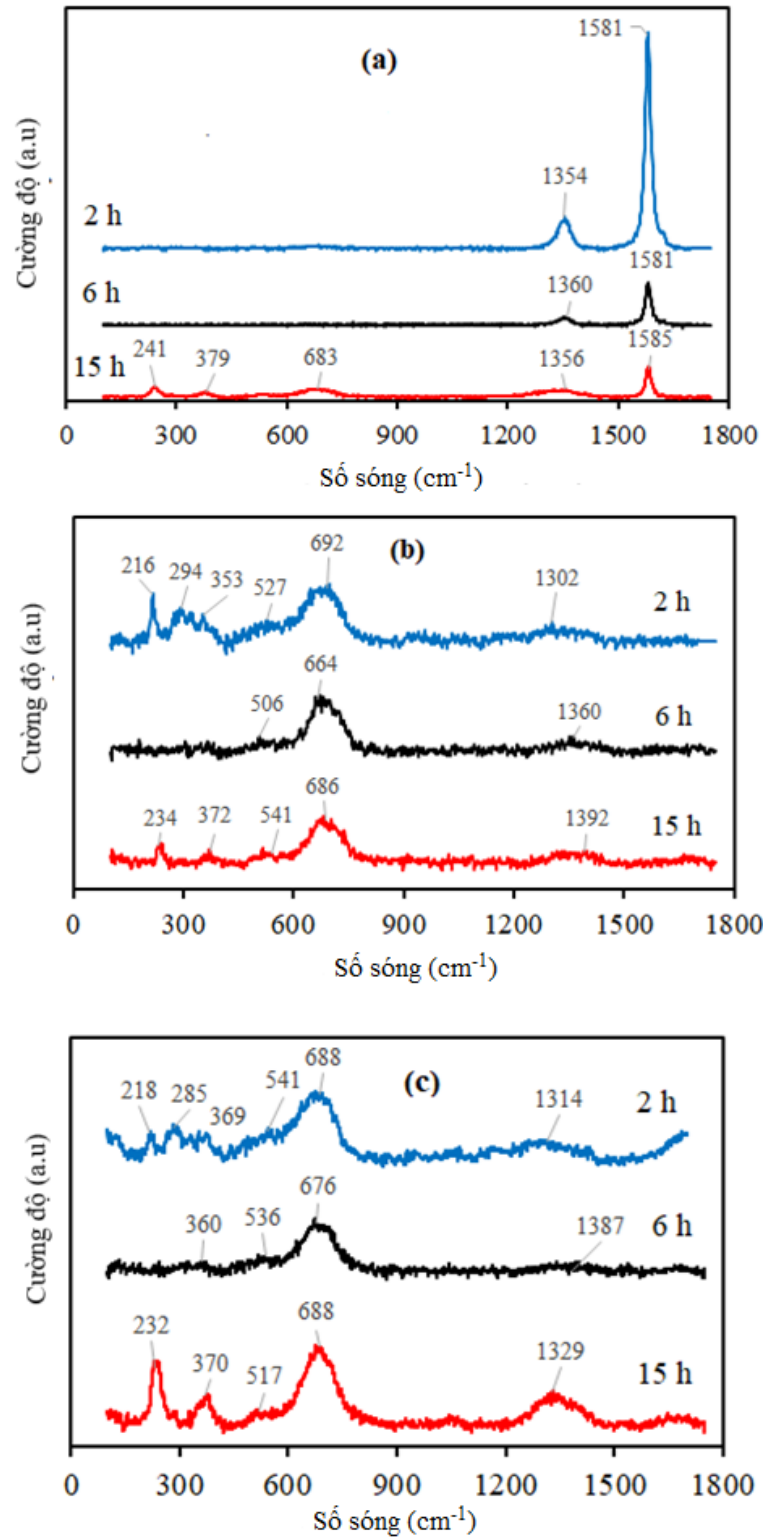
Fe_2O_3 và Fe_3O_4 . Ở khu vực bên ngoài của các nốt than chì (vùng C), thành phần sắt vẫn chiếm ưu thế sau 2 h điện phân (80,8 %), oxy chiếm 11,2 %, do đó chỉ có một ít oxit sắt được hình thành trên bề mặt. Thành phần của Fe giảm và oxy tăng dần khi thời gian điện phân tăng lên 6 và 15h cho thấy lớp oxit sắt ở trên vùng C dày lên theo thời gian.

Bảng 3.3. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trên bề mặt DI sau các thời gian điện phân khác nhau.

Vùng	Thời gian điện phân (h)	Thành phần khối lượng (wt %)				
		Fe	O	C	Si	Na
A	2	1,7	3,1	95,2	-	-
	6	2,1	3,6	94,1	0,2	-
	15	52,3	25,5	19,7	0,2	1,9
B	2	57,5	26,9	10,5	3,0	2,2
	6	54,4	28,6	10,7	3,0	2,3
	15	57,8	27,9	9,6	0,7	3,2
C	2	80,8	11,3	6,1	1,1	0,7
	6	68,1	15,5	12,6	2,0	0,8
	15	59,1	28,6	8,3	0,4	2,8

3.2.2.2. Phân tích phổ Raman.

Phổ Raman được đưa ra trong Hình 3.21 cho thấy sự hình thành các oxit sắt trên bề mặt của DI sau 2, 6 và 15 h điện phân.



Hình 3.21. Phổ Raman của anot DI ở các thời gian điện phân khác nhau (2, 6 và 15h) (a) Vùng A – Nốt than chì hình cầu, (b) Vùng B – Vùng biên xung quanh nốt than chì hình cầu, (c) Vùng C – Vùng bên ngoài nốt than chì hình cầu.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm^2 , nhiệt độ tổng hợp 30°C).

Vùng A xuất hiện hai pic cao và nhọn ở số sóng 1581 và 1354 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động liên kết có trong graphit của DI sau 2 h điện phân [175]. Hai pic tương tự cũng được quan sát thấy trên DI sau 6 h điện phân nhưng cường độ đã giảm đáng kể. Ngoài việc có 2 đỉnh pic ở số sóng 1585 và 1356 cm^{-1} thuộc về graphit, mẫu sau 15 h điện phân có 2 pic ở số sóng 241 và 379 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và 1 pic ở số sóng 683 cm^{-1} đặc trưng liên kết có trong phân tử Fe_3O_4 [176]. Do đó, tăng thời gian điện phân lên 15 h, các nốt than chì được phủ bởi Fe_2O_3 và Fe_3O_4 tạo thành do sự phân hủy của ferrate(VI).

Ở vùng B (Hình 3.21b), phổ Raman của anot DI sau 2 h điện phân xuất hiện với 2 pic ở số sóng 216 và 294 cm^{-1} đặc trưng cho $\alpha\text{-FeOOH}$, 2 pic ở số sóng 353 và 1302 cm^{-1} đặc trưng cho $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và 2 đỉnh tại 527 và 692 cm^{-1} đặc trưng cho Fe_3O_4 . Tuy nhiên, mẫu sau 6 h điện phân chỉ xuất hiện 2 pic ở số sóng 506 và 664 cm^{-1} đặc trưng cho Fe_3O_4 và 1 pic yếu ở 1360 cm^{-1} đặc trưng cho $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Điều này chứng tỏ các chất trung gian là FeOOH và Fe_2O_3 hầu như đã được chuyển hóa hết thành ferrate, và trên bề mặt anot chủ yếu chỉ còn lại Fe_3O_4 . Tuy nhiên sau 15 h điện phân, phổ Raman xuất hiện 3 pic ở số sóng 234, 372 và 1392 cm^{-1} thuộc về $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và 2 pic ở số sóng 541 và 686 cm^{-1} đặc trưng cho Fe_3O_4 [176].

Phổ Raman ở vùng C (Hình 3.21c) tương tự như vùng B (Hình 3.21b), ở khu vực bên ngoài của các nốt than chì sau 2 h điện phân chứa hỗn hợp $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 , nhưng sau thời gian tổng hợp 6 và 15 h trên bề mặt anot chỉ xuất hiện $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 . Cường độ các pic của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và Fe_3O_4 ở mẫu 15 h đều lớn hơn so với mẫu 6 h do sự phân hủy của ferrate tăng dần theo thời gian. Ngoài ra, các pic đặc trưng cho dao động liên kết của Fe_3O_4 luôn cao hơn nhiều so với $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và FeOOH ở các vùng B và C tại các thời gian điện phân khác nhau. Hiện tượng này chứng tỏ thành phần chính của lớp thụ động là Fe_3O_4 , kết quả này tương đồng với phân tích phổ CV (mục 3.2.3).

Sau 15 h điện phân ở cả 3 vùng đều xuất hiện các pic đặc trưng cho các dao động liên kết của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chứng minh rằng ferrate trong dung dịch đã bị phân hủy thành Fe_2O_3 và bao phủ toàn bộ bề mặt anot.

Các kết quả phân tích Raman cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả EDS. Ban đầu lớp thụ động hình thành từ khu vực xung quanh các nốt than chì trên bề mặt

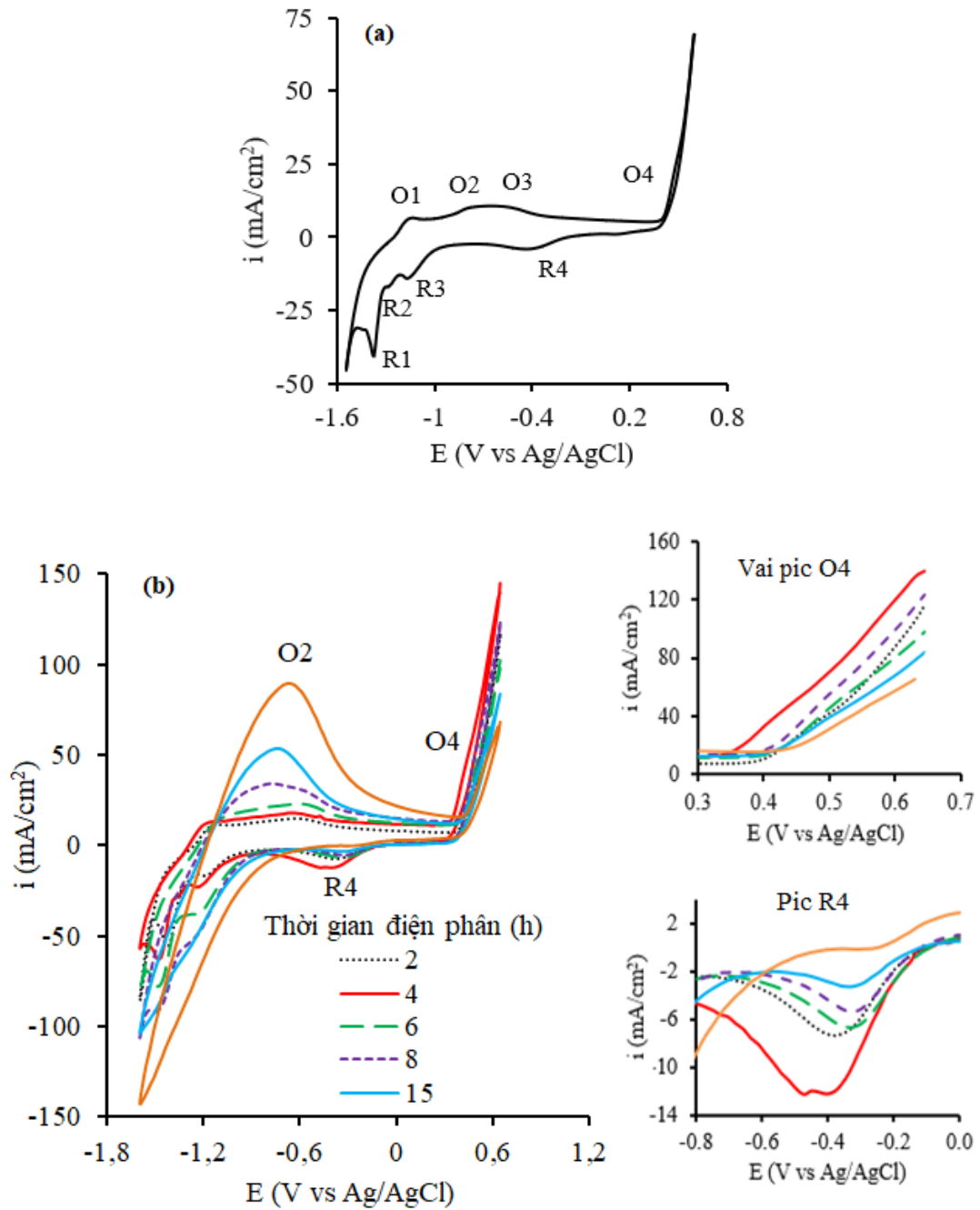
anot. Sau khi lớp sắt trên bề mặt anot dần bị hòa tan, các nốt than chì bên trong lộ ra và lớp thụ động tiếp tục hình thành ở xung quanh cũng như bên ngoài nốt than chì. Cuối cùng là lớp thụ động ngày càng dày lên và bao phủ các nốt than chì cũng như toàn bộ bề mặt anot.

3.2.3. Ảnh hưởng của lớp thụ động tới tính chất điện hóa của anot.

Như đã chứng minh ở phần trên, thành phần chính của lớp thụ động trên bề mặt anot là Fe_3O_4 . Vì thế lớp thụ động này sẽ có tính dẫn điện kém, đồng thời làm cản trở sự tiếp xúc giữa anot và chất điện ly. Do đó, lớp thụ động sẽ ảnh hưởng không tốt tới hoạt động điện hóa của anot. Để nghiên cứu sự thay đổi tính chất điện hoá của anot trong quá trình tổng hợp ferrate do sự hình thành của lớp thụ động, phổ CV và EIS đã được thực hiện trên các mẫu anot sau các thời gian điện phân khác nhau.

3.2.3.1. Phổ quét thế tuần hoàn CV.

Phổ CV của anot DI sau các thời gian điện phân khác nhau được thể hiện trong Hình 3.22. Sau thời gian điện phân 2, 4 và 6 h, phổ CV của anot DI đều xuất hiện 4 pic oxy hóa và 4 pic khử điện hình tương tự như phổ CV trước khi điện phân (Hình 3.22a). Tuy nhiên, sau thời gian điện phân lớn hơn 6 giờ, các đường cong CV chủ yếu xuất hiện pic O_2 , vai pic O_4 và đỉnh R_4 . Khi thời gian điện phân tăng từ 8 đến 20 h, chiều cao của pic O_2 tăng do sự hình thành lớp Fe_3O_4 dày hơn, pic R_4 giảm dần chứng tỏ sự hình thành ferrate(VI) khó khăn hơn. Do đó, với thời gian điện phân lớn hơn 6 h, lớp thụ động dày trên anot DI sẽ ngăn cản đáng kể sự tạo thành ferrate.



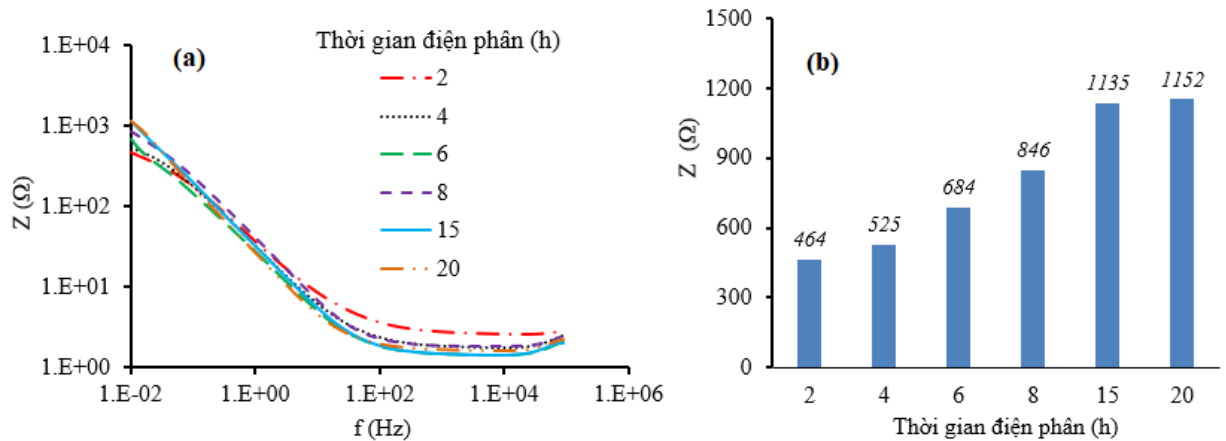
Hình 3.22. Phổ CV của vật liệu DI (a) trước khi điện phân, (b) sau khi điện phân ở các thời gian khác nhau.

(Điều kiện thí nghiệm: dung dịch điện ly NaOH 14 M, tốc độ quét 100 mV/s).

3.2.3.2. Phổ tổng trở điện hoá EIS.

Hình 3.23a hiển thị phổ tổng trở dạng Bode và Hình 3.23b thể hiện các giá trị tổng trở tại tần số 10 mHz được xác định từ phổ Bode. Kết quả cho thấy giá trị tổng trở tại 10 mHz tăng đáng kể khi thời gian điện phân tăng từ 2 lên 20 h. Điều này có

thể được giải thích do lớp thụ động dày lên theo thời gian điện phân. Kết quả này phù hợp với các kết quả đo CV đã trình bày ở trên.

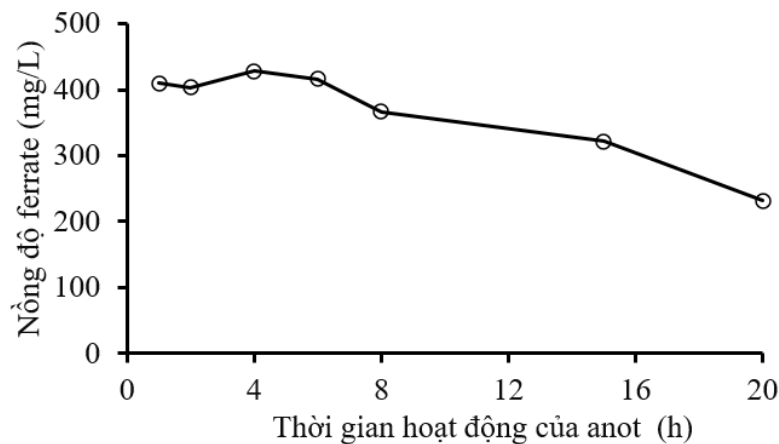


Hình 3.23. (a) Phổ tổng trở dạng Bode của anot DI tại các thời gian điện phân khác nhau, (b) tổng trở tại tần số 10 mHz.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, biên độ 5 mV, tần số 10 mHz ÷ 100 kHz).

3.2.4. Ảnh hưởng của lớp thụ động tới quá trình tổng hợp ferrate.

Theo các phân tích bề mặt anot ở phần trên, lớp thụ động sẽ hình thành dần theo thời gian. Do vậy để đánh giá ảnh hưởng của lớp thụ động tới quá trình tổng hợp ferrate, điện cực anot sau một thời gian điện phân khác nhau (thay đổi từ 1 đến 20 h) sẽ được sử dụng lại để tổng hợp ferrate ở điều kiện mật độ dòng 40 mA/cm², nhiệt độ 30 °C, trong 1 h. Kết quả thu được thể hiện trên hình 3.24.



Hình 3.24. Ảnh hưởng thời gian hoạt động của anot tới nồng độ ferrate tạo thành.

(Điều kiện thí nghiệm: Dung dịch điện ly NaOH 14 M, mật độ dòng 40 mA/cm², nhiệt độ 30°C, thời gian tổng hợp 1 h).

Quan sát Hình 3.24 cho thấy nồng độ ferrate của anot DI sau 1– 6 h điện phân thay đổi không đáng kể từ 410 đến 426 mg/L. Sau đó, nồng độ ferrate của anot DI hoạt động 8-20 h giảm nhiều, cụ thể là giảm 46 % đối với anot hoạt động trong 20 h. Như vậy thời gian hoạt động tối ưu của chu trình điện phân sử dụng anot DI là 6 h. Khi sử dụng các vật liệu anot khác (gang xám, gang trắng và thép xây dựng), nhóm nghiên cứu của Diaz M. và cộng sự [40] đã tìm ra thời gian hoạt động tối ưu của anot là 5 h. Do vậy sau một khoảng thời gian làm việc, các vật liệu anot cần được làm sạch bề mặt để loại bỏ lớp thụ động đảm bảo cho quá trình tổng hợp ferrate diễn ra hiệu quả. Lớp thụ động này có thể được loại bỏ bằng cách cơ học hoặc phân cực catot.

Như vậy, các kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy giai đoạn đầu phản ứng diễn ra mạnh ở vùng xung quanh các nốt than chì có trong vật liệu DI. Tăng thời gian điện phân các chất trung gian chưa kịp chuyển hóa thành ferate sẽ tạo thành lớp thụ động bao bọc xung quanh các nốt than chì hình cầu và vùng bên ngoài. Lớp thụ động này dày lên theo thời gian và ngăn cản các quá trình điện hoá diễn ra trên bề mặt anot, giảm sự hình thành ferrate (theo phân tích phổ EIS, CV). Phổ CV, Raman và EDS cho thấy thành phần của lớp thụ động bao gồm hỗn hợp các oxit sắt FeOOH , Fe_2O_3 và Fe_3O_4 trong đó Fe_3O_4 chiếm phần lớn. Lớp thụ động này sẽ ngăn cản sự tiếp xúc giữa dung dịch điện ly và lớp bề mặt bên trong của anot làm giảm hiệu suất tổng hợp ferrate. Do vậy để đảm bảo hiệu quả trong quá trình tổng hợp ferrate, lớp thụ động cần loại bỏ sau mỗi chu kỳ hoạt động của anot gang cầu. Chu kỳ hoạt động tối ưu của anot gang cầu được xác định là 6 h.

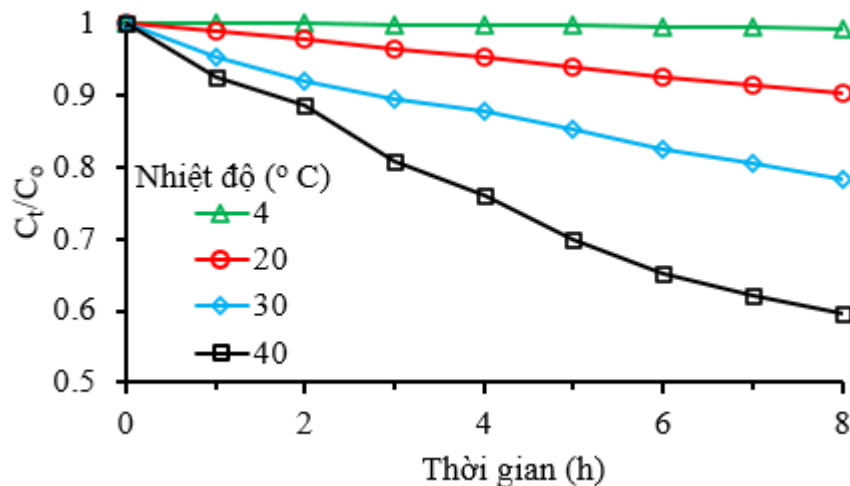
3.3. Nghiên cứu độ bền của dung dịch ferrate đã tổng hợp.

3.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng tới độ bền của dung dịch ferrate.

3.3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Hình 3.25 chỉ ra sự ảnh hưởng của nhiệt độ khảo sát trong khoảng từ 4 đến 40 °C tới độ bền của dung dịch ferrate. Kết quả cho thấy độ bền của ferrate phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, nhiệt độ càng cao thì sự phân hủy càng nhanh. Tại nhiệt độ 4 °C, ferrate phân hủy khá chậm, sau 8 h hàm lượng ferrate hầu như không đổi. Ngược lại, ở các nhiệt độ cao hơn, cụ thể là tại 20, 30 và 40 °C, tốc độ phân hủy ferrate cao hơn nhiều so với tại nhiệt độ 4 °C. Hàm lượng ferrate còn lại sau 8 h ở 20, 30 °C lần

lượt là khoảng 90 và 80 %. Đặc biệt ở 40 °C, ferrate phân hủy rất nhanh, sau 8 h hàm lượng ferrate còn lại chưa đến 60 %. Nhiệt độ cao khiến các phân tử trở nên linh động hơn làm tăng sự tương tác giữa phân tử ferrate và nước. Điều này làm cho phản ứng phân hủy ferrate xảy ra với tốc độ cao hơn. Chính vì vậy nếu dung dịch ferrate chưa sử dụng cần được bảo quản lạnh để tránh việc phân hủy làm ảnh hưởng đến chất lượng của ferrate.



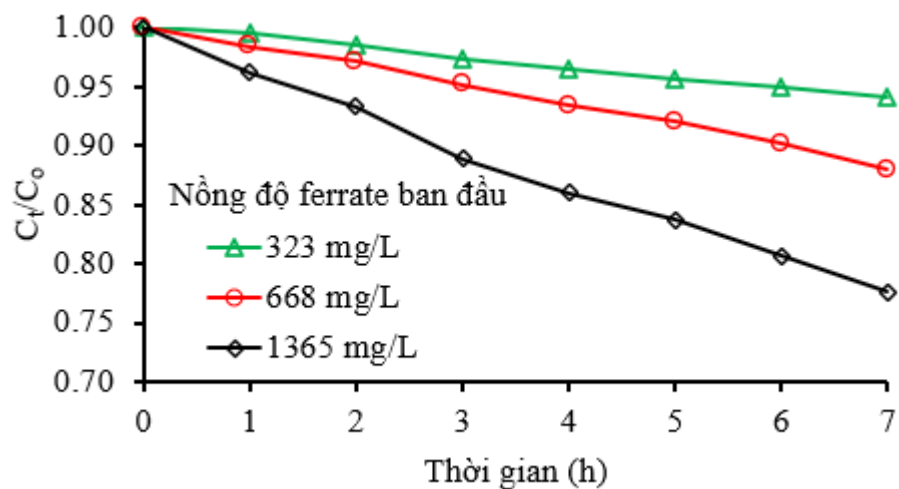
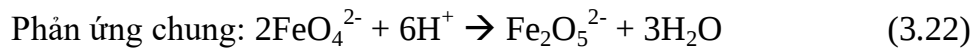
Hình 3.25. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ bền của dung dịch ferrate.

(Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ ferrate ban đầu 418,6 mg/L, dung dịch NaOH 14 M).

3.3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ ferrate ban đầu.

Hình 3.26 cho thấy tốc độ phân hủy của ferrate phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của nó, nồng độ ban đầu càng cao thì tốc độ phân hủy càng nhanh hơn. Cụ thể sau 7 giờ, lượng ferrate của mẫu có nồng độ ban đầu là 323 mg/L bị phân hủy khoảng 6 %, trong khi đối với mẫu có nồng độ ban đầu là 1365 mg/L, giá trị này tăng lên gần 23 %. Kết quả này có thể được giải thích bằng cơ chế phân hủy của ferrate đã được chứng minh trong nghiên cứu trước đây [177]. Bằng thực nghiệm và tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), Chen G. và cộng sự đã chứng minh cơ chế phân hủy ferrate trong môi trường kiềm bao gồm 3 giai đoạn như sau. Ban đầu, ferrate bị proton hóa tạo thành $[\text{Fe}(\text{O}_3(\text{OH}))]^-$ theo phản ứng (3.19). Các ion $[\text{Fe}(\text{O}_3(\text{OH}))]^-$ này sau đó tương tác với nhau để tạo thành các phức chất di-ferrate(VI) theo phản ứng (3.20). Sau đó, các phức chất di-ferrate (VI) phân hủy thành di-ferrate (V) (3.21). Sự gia tăng nồng độ ferrate dẫn đến sự hình thành nhiều

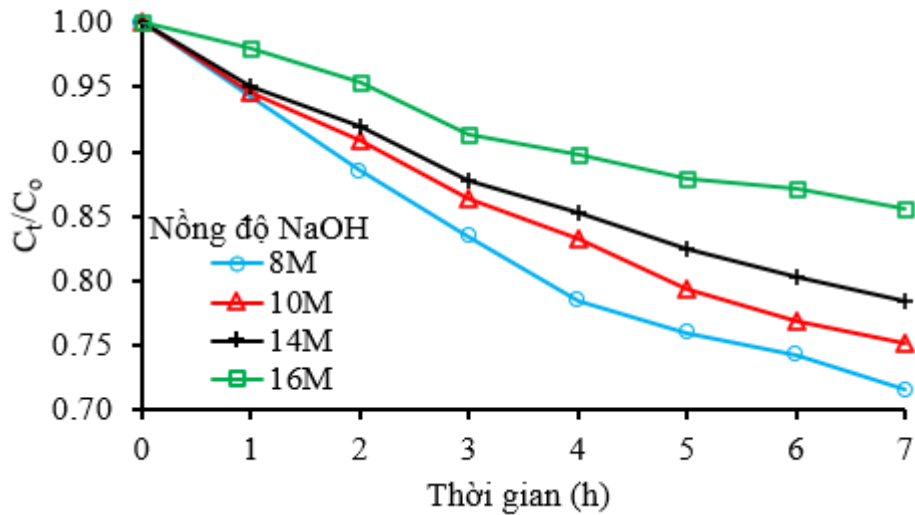
hơn $[\text{FeO}_3(\text{OH})]^-$ được mô tả bởi phản ứng (3.22). Điều này tăng cường các tương tác giữa các ion $[\text{FeO}_3(\text{OH})]^-$, dẫn đến sự hình thành di-ferrate, làm tăng tốc quá trình tự phân hủy từ Fe(VI) thành Fe(V).



Hình 3.26. Ảnh hưởng của nồng độ ferrate ban đầu tới quá trình phân hủy ferrate..
(Điều kiện thí nghiệm: dung dịch NaOH 14 M, nhiệt độ phòng 28 °C).

3.3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH.

Hình 3.27 cho thấy tác động của nồng độ NaOH đến độ ổn định của ferrate, tốc độ phân hủy ferrate tăng khi nồng độ NaOH giảm. Ở nồng độ NaOH 8 M, lượng ferrate phân hủy sau 7 h khoảng 30 % tăng gấp đôi lượng ferrate phân hủy trong dung dịch NaOH 16 M. Nguyên nhân là do dung dịch NaOH tại nồng độ thấp có lượng nước phân ly cao hơn và độ nhớt giảm, tạo ra nhiều proton linh hoạt hơn [178]. Các proton trong dung dịch dễ dàng tấn công các ion FeO_4^{2-} , đẩy nhanh quá trình phân hủy ferrate theo phản ứng (3.22).



Hình 3.27. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH tới quá trình phân hủy ferrate.
(Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ ferrate ban đầu 461,5 mg/L, nhiệt độ phòng 20 °C).

3.3.2. Động học quá trình tự phân hủy của ferrate.

Theo các nghiên cứu trước đây [64, 73, 179, 180], quá trình tự phân hủy của ferrate tuân theo phản ứng động học bậc một hoặc bậc hai, phụ thuộc vào điều kiện pH. Đối với phản ứng động học bậc một, thời gian bán hủy của ferrate không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của nó (phương trình (3.23)). Ngược lại, đối với phản ứng động học bậc hai, thời gian bán hủy phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của ferrate; nồng độ ban đầu càng cao, thời gian bán hủy càng nhỏ (phương trình (3.24)). Bảng 3.4 thể hiện thời gian bán hủy của ferrate ở các nồng độ khác nhau (được xác định theo hình PL3.3). Kết quả cho thấy khi nồng độ ferrate tăng từ 345 lên 845 mg/L, thời gian bán hủy của ferrate giảm từ 86,4 xuống 50,4 h. Điều này chứng tỏ rằng phản ứng phân hủy ferrate trong dung dịch NaOH 14 M không tuân theo động học bậc nhất và có khả năng tuân theo động học bậc hai (phương trình (3.25)).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (3.23)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} t \quad (3.24)$$

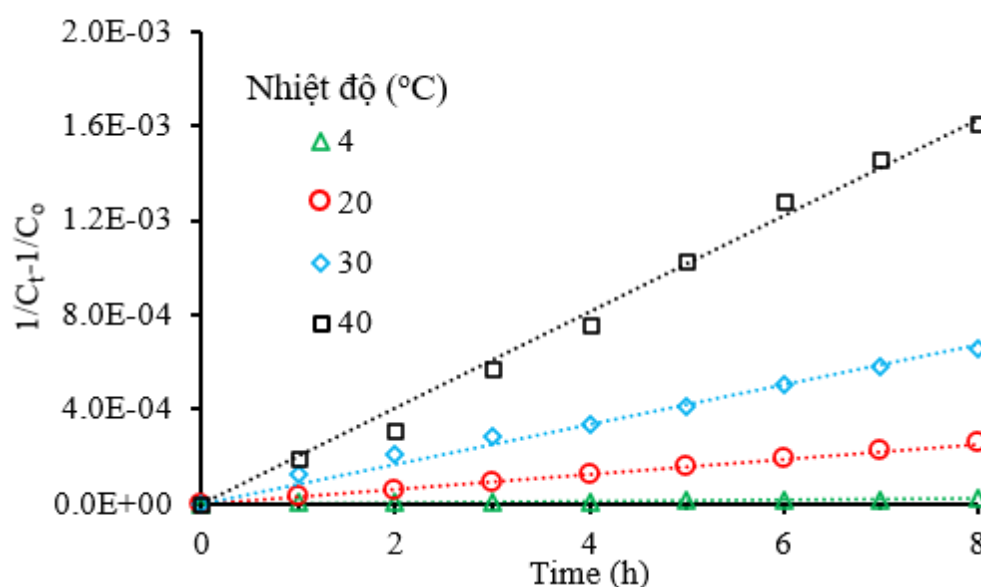
$$\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}\right) = k_2 t \quad (3.25)$$

Trong đó $t_{1/2}$ (h) là thời gian bán hủy, k_1 (h^{-1}), k_2 ($\text{mg}^{-1}\text{Lh}^{-1}$) lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng bậc 1 và bậc 2, C_0 là nồng độ ban đầu của ferrate (mg/L), C_t (mg/L) là nồng độ ferrate phân hủy sau thời gian t (h).

Bảng 3.4. Thời gian bán hủy của ferrate tại các nồng độ khác nhau.

Nồng độ ferrate ban đầu (mg/L)	$t_{1/2}$ (h)
345	86,4
520	62,4
845	50,4

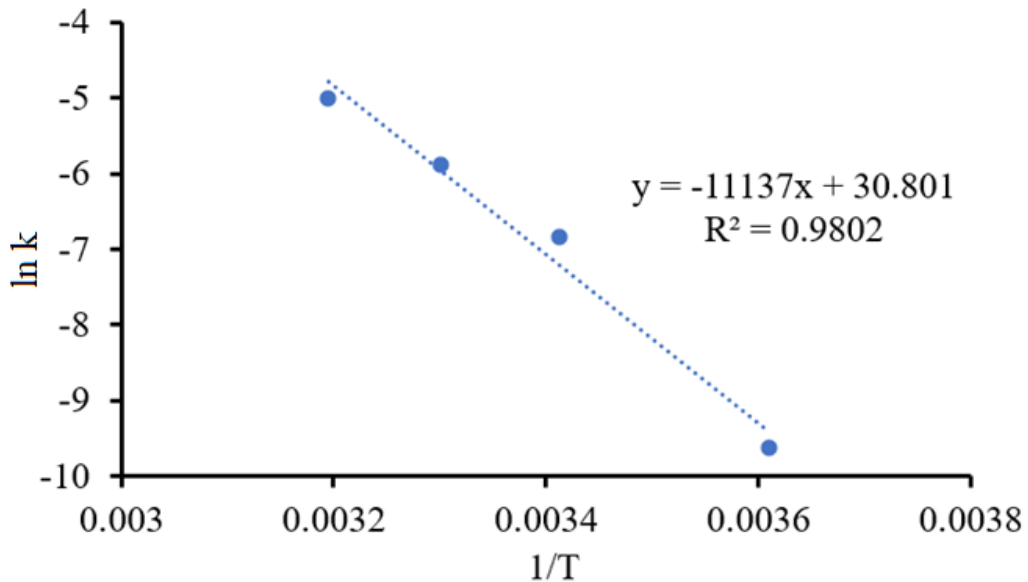
Mối quan hệ giữa $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o})$ và t ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên Hình 3.28. Có thể thấy rằng $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o})$ tăng tuyến tính theo thời gian với giá trị R^2 lớn hơn 0,99 ở tất cả các nhiệt độ được nghiên cứu. Do đó, mô hình động học bậc hai hoàn toàn phù hợp với quá trình phân hủy ferrate trong môi trường NaOH 14 M.

**Hình 3.28.** Mối quan hệ giữa $(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o})$ và thời gian t .

Giá trị độ dốc của phương trình là hằng số tốc độ phản ứng được thể hiện trong Bảng 3.5 tại các nhiệt độ được nghiên cứu. Hằng số tốc độ phản ứng tăng đáng kể khi nhiệt độ tăng. Tốc độ phản ứng tăng 16 lần khi nhiệt độ tăng từ 4 đến 20 °C và tăng tới 100 lần khi nhiệt độ tăng từ 4 đến 40 °C.

Bảng 3.5. Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy ferrate tại các nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ (°C)	k_2		R^2
	$(\text{mg/L})^{-1}\text{h}^{-1}$	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	
4	$2,03 \times 10^{-6}$	$6,77 \times 10^{-5}$	0,9945
20	$3,16 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-3}$	0,9989
30	$8,42 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-3}$	0,9969
40	$2,03 \times 10^{-4}$	$6,77 \times 10^{-3}$	0,9977

**Hình 3.29.** Mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy ferrate được xác định bằng phương trình Arrhenius (phương trình (3.26)). Mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$ được thể hiện trong Hình 3.29 và phương trình (3.27), từ đó cho phép tính giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy ferrate là 92,59 KJ/mol.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.26)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.27)$$

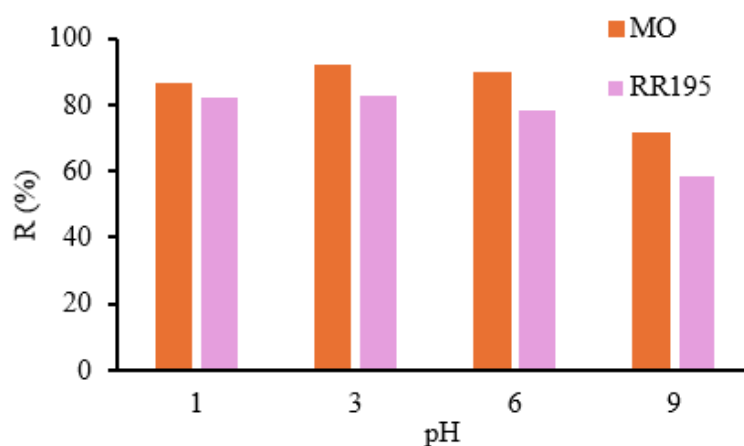
Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng, E_a là năng lượng hoạt hóa, R là hằng số khí ($R = 8,3144 \text{ J/(K.mol)}$), T là nhiệt độ (K), A là hằng số Arrhenius.

3.4. Nghiên cứu xử lý chất màu azo methyl da cam (MO) và reactive red 195 (RR195) bằng ferrate.

3.4.1. Nghiên cứu điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý chất màu.

3.4.1.1. Ảnh hưởng của pH.

pH đóng một vai trò quan trọng trong xử lý chất màu azo bằng ferrate vì nó liên quan đến khả năng oxi hóa và tốc độ phân hủy của ferrate [73, 181]. Các kết quả trên Hình 3.30 cho thấy tác động của pH đến hiệu suất xử lý chất màu MO, RR195 tương tự nhau. Hiệu suất xử lý (R) cả hai chất màu trong môi trường bazơ thấp hơn so với trong môi trường axit. Cụ thể hiệu suất xử lý RR195, MO lần lượt chỉ đạt khoảng 60 và 70 % trong môi trường bazơ (pH=9), trong khi đó lần lượt đạt khoảng 80 và 90 % trong môi trường axit (pH=3-6). Nguyên nhân là do tính oxi hóa của ferrate thấp hơn trong môi trường bazơ thể hiện qua thế khử của ferrate trong môi trường bazơ chỉ đạt 0,72 V, trong khi đó đạt 2,2 V trong môi trường axit [22].

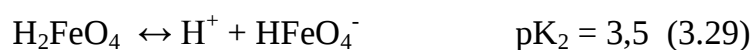
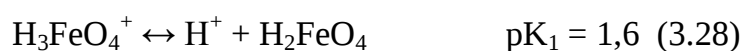


Hình 3.30. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý chất màu MO và RR195.

(Điều kiện thí nghiệm: Tỷ lệ mol ferrate/MO = 3,4/1,0;

ferrate/RR195 = 12/1, thời gian xử lý 60 phút, nhiệt độ phòng 20 °C).

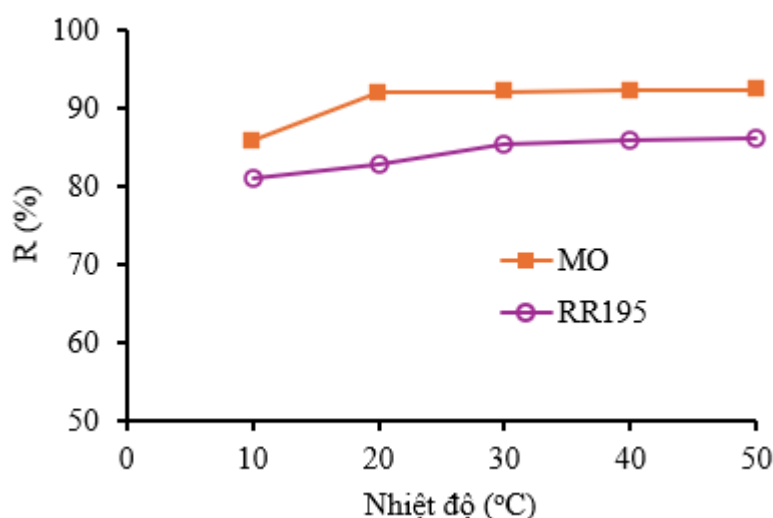
Trong môi trường axit, khi giảm pH từ 6 xuống 3, hiệu suất xử lý cả hai chất màu đều tăng và sau đó giảm nhẹ khi pH giảm xuống 1. Sự thay đổi hiệu suất xử lý chất màu là do sự tồn tại của ferrate ở các dạng khác nhau theo pH được thể hiện theo phản ứng (3.28-3.30) [64, 174].



Ferrate tồn tại ở dạng triproton ferrate (H_3FeO_4^+), diproton ferrate (H_2FeO_4) và monoproton ferrate (HFeO_4^-) ở pH 1, 3, 6, tương ứng. Sự proton hóa ferrate làm tăng chiều dài liên kết Fe – O trong phân tử ferate, dẫn đến đặc tính oxi hóa tăng dần theo thứ tự $\text{FeO}_4^{2-} < \text{HFeO}_4^- < \text{H}_2\text{FeO}_4$ [179]. Điều này giải thích tại sao hiệu suất xử lý cả hai chất màu ở pH 3 tốt hơn ở pH 6. Tuy nhiên độ bền của ferrate lại giảm theo chiều giảm pH. Theo nghiên cứu của Lee YY's và cộng sự, tốc độ phản ứng của quá trình phân hủy HFeO_4^- , H_2FeO_4 , và H_3FeO_4^+ lần lượt là $(1,19 \pm 0,09) \times 10^2$, $(3,68 \pm 0,61) \times 10^4$, và $(1,01 \pm 0,22) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [64]. Tốc độ phân hủy của H_3FeO_4^+ gấp gần 300 lần so với của H_2FeO_4 . Do vậy một phần ferrate H_3FeO_4^+ bị phân hủy trước khi tham gia phản ứng với chất màu MO, RR195, dẫn đến sự suy giảm hiệu suất ở pH 1. Như vậy, pH tối ưu cho quá trình xử lý chất màu azo bằng ferrate là 3.

3.4.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Hình 3.31 thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến sự phân hủy chất màu azo RR195 và MO.



Hình 3.31. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất xử lý MO, RR195.

(Điều kiện thí nghiệm: Tỷ lệ mol ferrate/MO = 3,4/1,0;
ferrate/RR195 = 12/1, thời gian xử lý 60 phút, pH 3).

Đối với MO, khi tăng nhiệt độ từ 10 lên 20 °C, hiệu suất phân hủy tăng từ 85,8 đến 92,0 %, sau đó ổn định trong khoảng từ 20 đến 50 °C. Đối với RR195, nhiệt độ tăng từ 10 lên 30 °C đã làm hiệu suất phân hủy tăng từ 80,9 đến 85,2 %, sau đó ổn định trong khoảng từ 30 đến 50 °C. Điều này do khi nhiệt độ tăng tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng phân hủy RR195 và MO bằng ferrate. Tuy nhiên, khi

tăng tiếp nhiệt độ lên 50 °C, hiệu suất phân hủy RR195, MO không thay đổi nhiều vì tốc độ phân hủy ferrate xảy ra nhanh ở nhiệt độ cao hơn.

So sánh khả năng xử lý của ferrate đối với chất màu MO và RR195 cho thấy với cùng một lượng ferrate, hiệu suất xử lý của MO bằng ferrate luôn cao hơn RR195 ở tất cả các pH và nhiệt độ khảo sát. Nguyên nhân là do phân tử MO có cấu trúc đơn giản gồm 1 nhóm chức azo và hai vòng thơm (Hình 3.35a), trong khi đó phân tử RR195 có cấu trúc vòng kền gồm 1 nhóm chức azo, 5 vòng thơm và 5 nhóm sulfonat (Hình 3.35b). Do vậy các phân tử ferrate dễ dàng tấn công vào nhóm chức và vòng thơm của MO mà không bị cản trở nhiều về mặt không gian như với phân tử RR195.

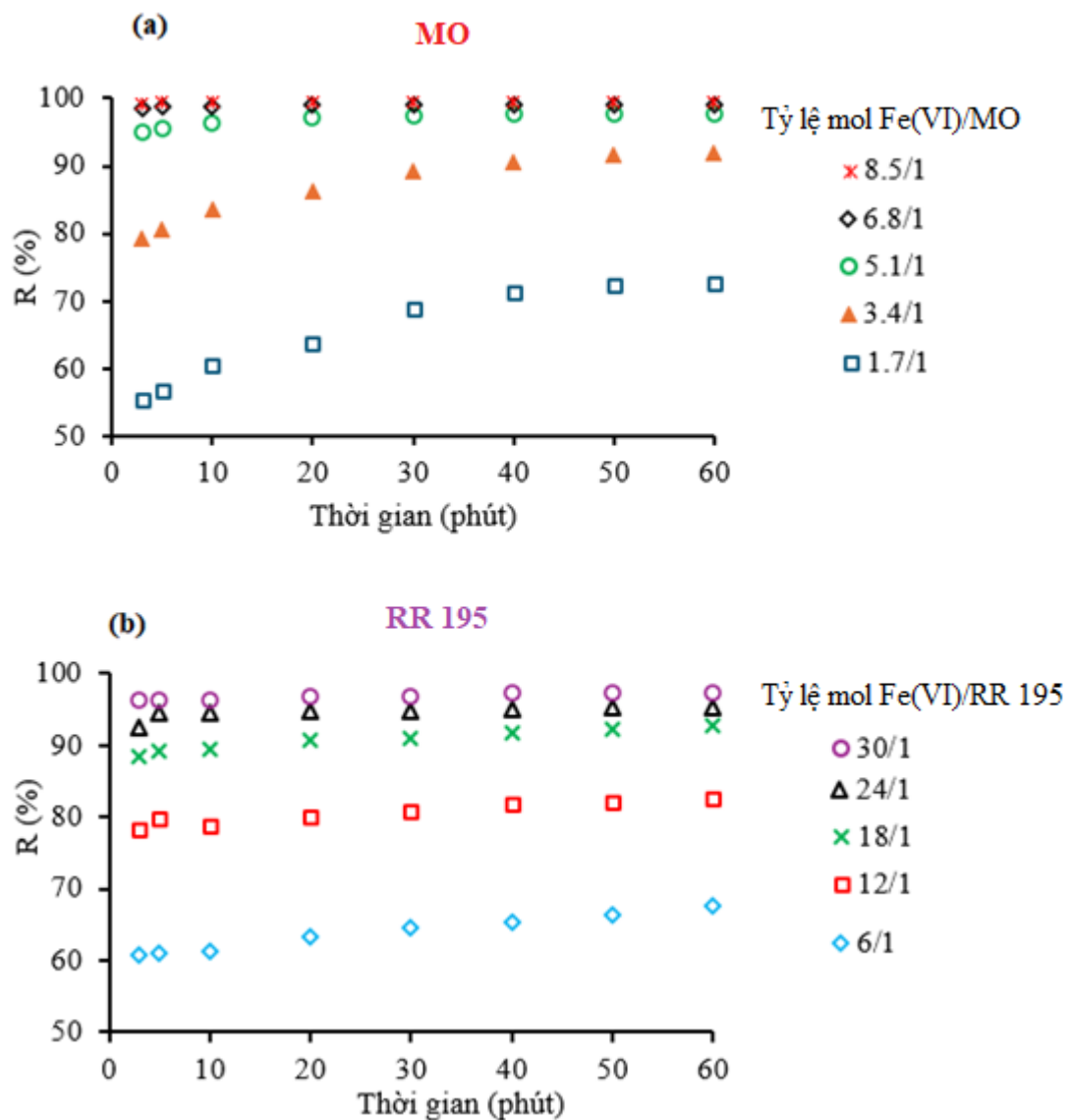
3.4.1.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol ferrate/chất màu.

Tỷ lệ mol Fe(VI)/RR195 và Fe(VI)/MO được nghiên cứu để tìm ra tỷ lệ tối ưu có thể loại bỏ hoàn toàn RR195 và MO. Hình 3.32 thể hiện khả năng phân hủy MO và RR195 theo thời gian ở các tỷ lệ mol khác nhau.

Kết quả đưa ra trong Hình 3.32a cho thấy MO được phân hủy chủ yếu trong 3 phút đầu tiên ở mọi tỷ lệ mol ferrate(VI)/MO. Với tỷ lệ ferrate/MO cao hơn (5,1/1,0; 6,8/1,0; 8,5/1,0), hiệu suất xử lý đạt 94,9–99,3 % sau 3 phút. Ngược lại, tại tỷ lệ mol thấp hơn (3,4/1,0; 1,7/1,0), hiệu suất chỉ đạt lần lượt 79,3 % và 55,2 %. Trong 60 phút tiếp theo, hiệu suất tăng chậm với tỷ lệ cao nhưng tăng đáng kể hơn ở tỷ lệ thấp. Sự phân hủy MO tăng liên tục khi tỷ lệ mol Fe(VI) so với MO tăng. Điều này được giải thích bằng sự gia tăng lượng Fe(VI) có sẵn để oxy hóa MO. Khi tỷ lệ vượt 5,1/1,0, ferrate có thể oxy hóa hoàn toàn MO đạt hiệu suất 99 %.

Quan sát Hình 3.32b cho thấy RR195 bị phân hủy nhanh ở trong 3 phút đầu, sau đó hiệu suất phân hủy thay đổi không đáng kể khi thời gian phản ứng tăng từ 3 đến 60 phút ở mọi tỷ lệ mol. Cụ thể, với tỷ lệ mol Fe(VI)/RR195 là 30/1, hiệu quả xử lý đạt 96,3 % sau 3 phút và tăng nhẹ lên 97,3 % sau 60 phút. Kết quả cho thấy phản ứng phân hủy RR195 bằng ferrate diễn ra cực kỳ nhanh và chủ yếu xảy ra trong những phút đầu. So sánh giữa các tỷ lệ ở cùng thời gian phân hủy cho thấy hiệu suất xử lý RR195 tăng nhanh khi tăng tỷ lệ mol Fe(VI)/RR195 tăng từ 6/1 lên 18/1, sau đó hiệu suất tăng lên không nhiều khi tăng tỷ lệ mol lên 30/1. Cụ thể, hiệu suất xử lý RR195 sau 60 phút tăng từ 67,6 lên 92 % khi tỷ lệ mol Fe(VI)/RR195

tăng từ 6/1 lên 18/1 và đạt 97,3 % khi tăng tỷ lệ mol lên 30/1. Do đó, tỷ lệ mol Fe(VI)/RR 195 lớn hơn 18/1 có thể loại bỏ hơn 90 % RR195.



Hình 3.32. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol ferrate/chất màu tới hiệu suất phân hủy
a) MO, b) RR195.

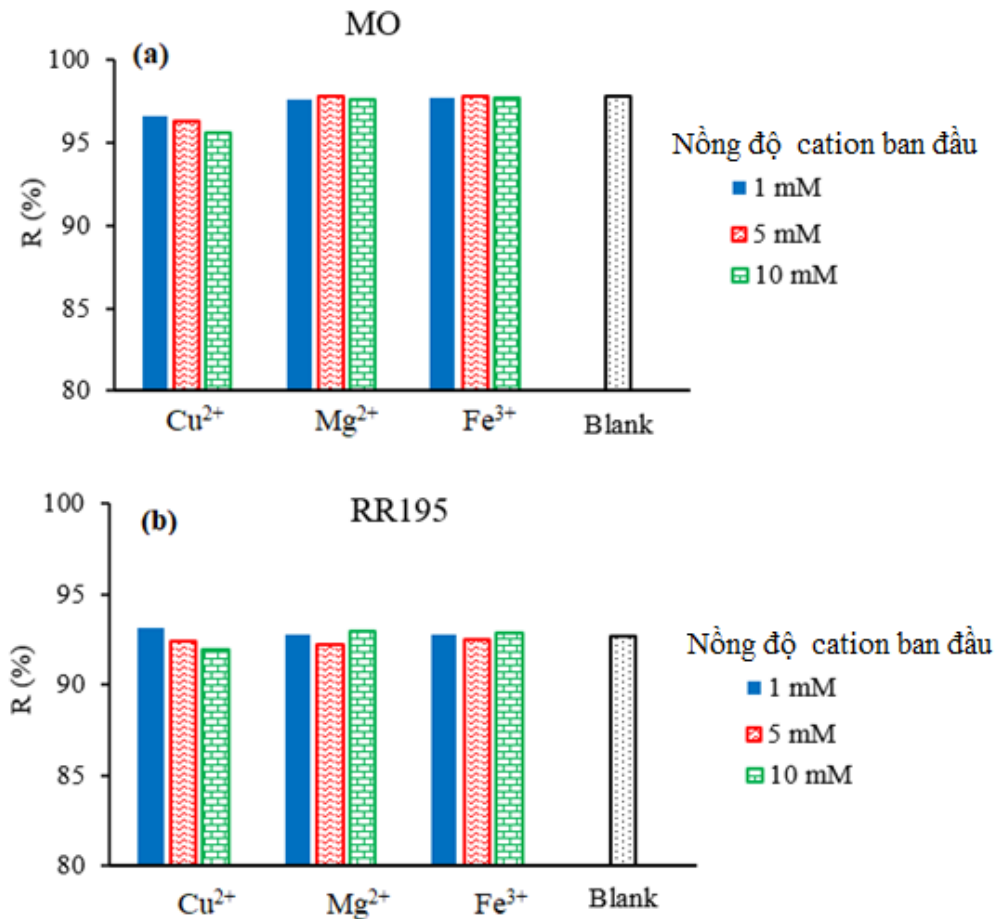
(Điều kiện thí nghiệm: pH 3, nhiệt độ phòng 20 °C).

So sánh khả năng phân hủy của hai chất màu azo MO và RR195, cho thấy sự khác biệt về hiệu suất và lượng ferrate sử dụng. Hiệu suất phân hủy MO đạt trên 95 % với tỷ lệ mol ferrate/chất màu là 5,1/1,0 trong khi đó RR195 cần tỷ lệ mol lên đến 18/1 để đạt hiệu suất trên 90 %. Sự khác biệt này là do cấu trúc của RR195 chứa nhiều vòng thơm hơn, đòi hỏi lượng chất oxy hóa lớn hơn để phá hủy hoàn toàn các liên kết trong phân tử.

3.4.2. Ảnh hưởng của một số ion vô cơ tới quá trình xử lý chất màu.

Trong quá trình nhuộm một số muối thường được sử dụng làm chất phụ gia để thuốc nhuộm bám vào sợi vải tốt hơn. Do vậy trong nước thải nhuộm ngoài chất màu hữu cơ còn chứa một hàm lượng nhất định các ion vô cơ như Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} Các ion vô cơ không những làm tăng mức độ ô nhiễm mà còn làm ảnh hưởng đến quá trình oxi hoá thuốc nhuộm. Do vậy nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion vô cơ tới quá trình xử lý thuốc nhuộm bằng ferrate là cần thiết. Trong luận án đã lựa chọn một số ion gồm Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- từ các nguồn CuSO_4 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl , NaNO_3 để đánh giá tác động của các ion này tới hiệu suất xử lý chất màu bằng ferrate.

Hình 3.33 thể hiện ảnh hưởng của cation tới quá trình xử lý chất màu azo, kết quả cho thấy các ion Fe^{3+} , Mg^{2+} hầu như không ảnh hưởng tới hiệu suất phân hủy chất màu. Trong khi đó sự có mặt của ion Cu^{2+} làm hiệu suất suy giảm, nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch tăng đã làm hiệu suất phân hủy giảm dần. Cụ thể, đối với quá trình xử lý MO hiệu suất xử lý đạt 97,7 % đối với mẫu trắng không chứa Cu^{2+} , trong khi đó với hàm lượng Cu^{2+} là 10 mM, hiệu suất giảm còn 95,6 %. Phát hiện này có thể được giải thích bằng xu hướng các ion kim loại chuyển tiếp tạo thành phức chất với các phân tử hữu cơ, làm giảm hiệu quả phân hủy hữu cơ của ferrate(VI) [182]. Theo bảng 1.6, hàm lượng sắt và magie có trong nước thải dệt nhuộm lần lượt nằm trong khoảng 0,3 – 20 mg/L và 150 -200 mg/L tương ứng với nồng độ quy đổi ra milimol (mM) lần lượt là 0,005 – 0,357 mM và 6,25 – 8,33 mM. Có thể thấy hàm lượng sắt có trong nước thải thực tế nhỏ so với nồng độ khảo sát, nồng độ magie nằm trong vùng khảo sát. Do vậy sắt và magie đều không ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý thực tế. Đối với đồng, nồng độ thực tế nằm trong khoảng 0,0016 – 0,009 mM (được quy đổi từ bảng 1.6). Mà ở nồng độ 1 mM, ion đồng cũng ảnh hưởng không nhiều lên hiệu suất. Do đó với hàm lượng đồng có trong nước thải thực tế cũng sẽ không tác động nhiều tới hiệu suất xử lý.



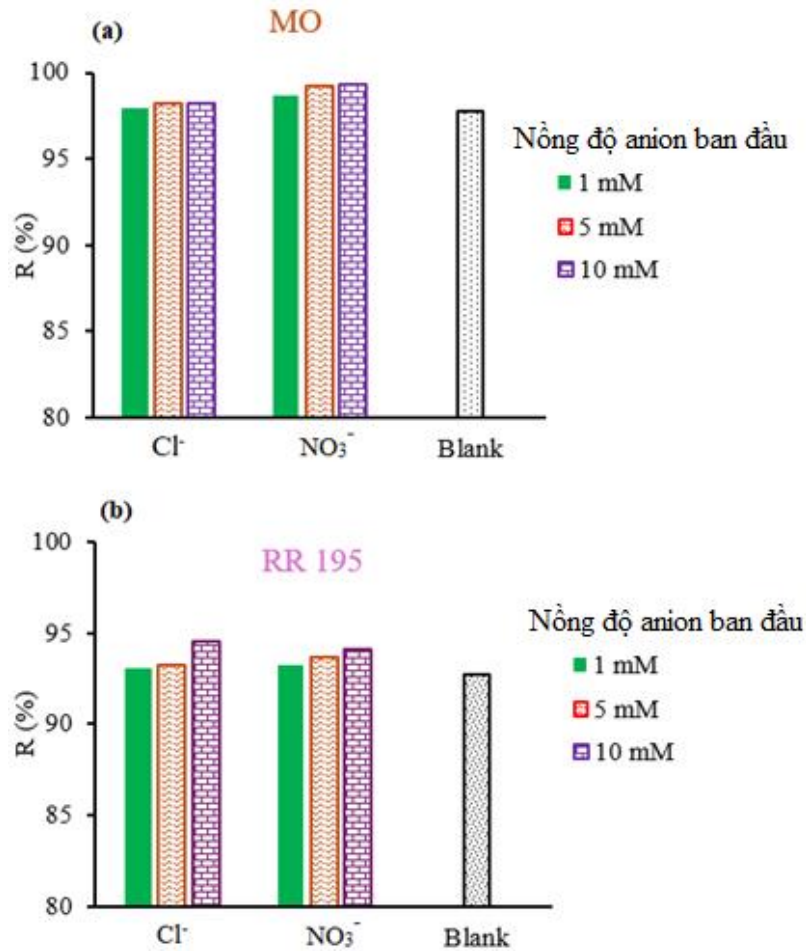
Hình 3.33. Ảnh hưởng của một số cation tới hiệu suất phân hủy (a) MO, (b) RR195 bằng ferrate.

(Điều kiện thí nghiệm: pH 3, tỷ lệ mol Fe(VI)/MO = 5,1/1,0;

Fe(VI)/RR195 = 18/1, thời gian xử lý 60 phút, nhiệt độ phòng 20 °C).

Tác động của anion tới quá trình xử lý chất màu được thể hiện trên Hình 3.34. Kết quả cho thấy sự có xuất hiện của anion trong dung dịch giúp tăng hiệu suất xử lý MO và RR195. Đối với MO, khi hàm lượng NO₃⁻ có trong dung dịch tăng từ 1mM lên 10 mM giúp hiệu suất phản ứng tăng từ 98,7 lên 99,3 % và đều cao hơn mẫu không có ion NO₃⁻ (97,7 %). Đối với RR195, trong mẫu không có ion Cl⁻ hiệu suất chỉ đạt 92,96 %, trong khi các mẫu chứa ion Cl⁻, hiệu suất tăng dần từ 93,05 % lên 94,50 % khi nồng độ Cl⁻ tăng từ 1 đến 10 mM. Trên thực tế thì hàm lượng clo có trong nước thải dệt nhuộm tương đối cao nằm trong khoảng 11 – 46 mM (bảng 1.6) nên sẽ thúc đẩy hơn quá trình oxy hóa bằng ferrate. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng anion đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hiệu quả xử lý chất màu bằng ferrate và các quá trình oxy hóa nâng cao (AOPs). Theo Han Q. và cộng sự, sự

có mặt của anion đã làm chậm quá trình phân hủy của ferrate, kéo dài thời gian phản ứng với các chất ô nhiễm và tối ưu hóa khả năng oxy hóa [127]. Mặt khác, nghiên cứu của Wang J. và cộng sự cho thấy các anion như Cl^- và NO_3^- có khả năng tương tác với các gốc oxy hóa mạnh hoặc các gốc tự do sinh ra trong AOPs, tạo thành các gốc tự do thứ cấp như $\text{Cl}^\bullet$ và $\text{NO}_3^\bullet$. Các gốc tự do này tiếp tục tham gia vào quá trình phân hủy các chất hữu cơ, góp phần nâng cao hiệu quả xử lý [183].



Hình 3.34. Ảnh hưởng của một số anion tới hiệu suất phân hủy (a) MO, (b) RR195 bằng ferrate.

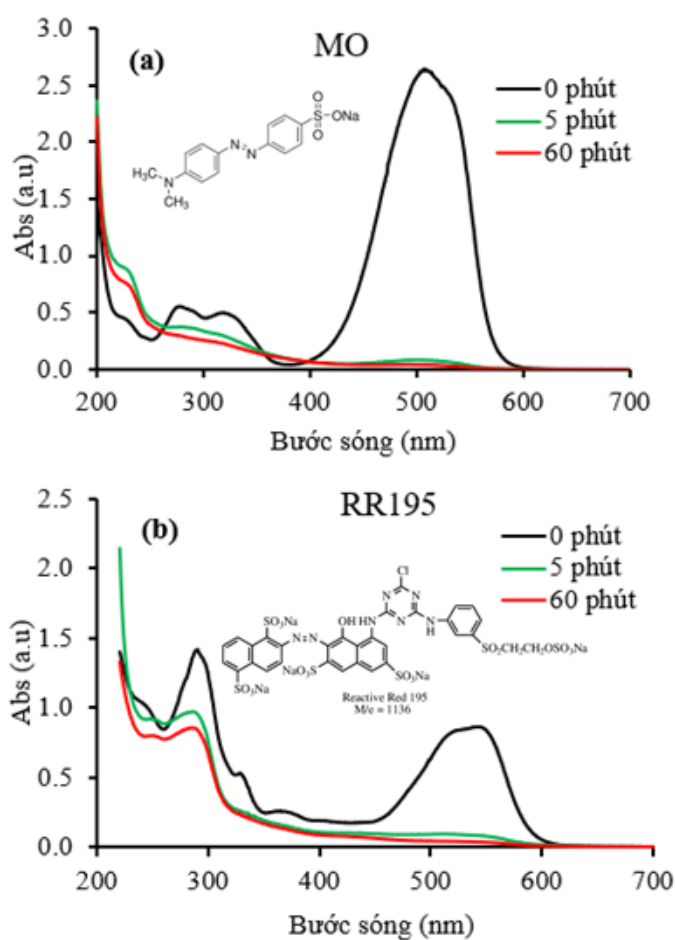
(Điều kiện thí nghiệm: pH 3, tỷ lệ mol $\text{Fe(VI)}/\text{MO} = 5,1/1,0$;

$\text{Fe(VI)}/\text{RR195} = 18/1$, thời gian xử lý 60 phút, nhiệt độ phòng 20°C).

3.4.3. Cơ chế phân hủy chất màu azo bằng ferrate.

Để nghiên cứu quá trình phân hủy chất màu azo gồm MO, RR195 bằng ferrate, các dung dịch MO, RR195 trước và sau thời gian xử lý 5, 60 phút được tiến hành đo phổ UV-vis.

Phổ UV-vis của dung dịch MO ban đầu trong Hình 3.35a cho thấy một đỉnh hấp thụ mạnh ở bước sóng 509 nm được gán cho liên kết azo ($-N=N-$) và hai pic ở bước sóng 280 nm và 320 nm được gán cho vòng thơm [184, 185]. Khi thời gian xử lý tăng từ 5 đến 60 phút, cường độ của tất cả các đỉnh đều giảm, cho thấy sự phá vỡ liên kết azo và sự phá hủy vòng thơm. Sau thời gian xử lý 60 phút, tất cả các đỉnh hấp thụ đều rất thấp và hầu như không còn, cho thấy hầu hết các phân tử hữu cơ trung gian và MO đã bị phá hủy và loại bỏ.



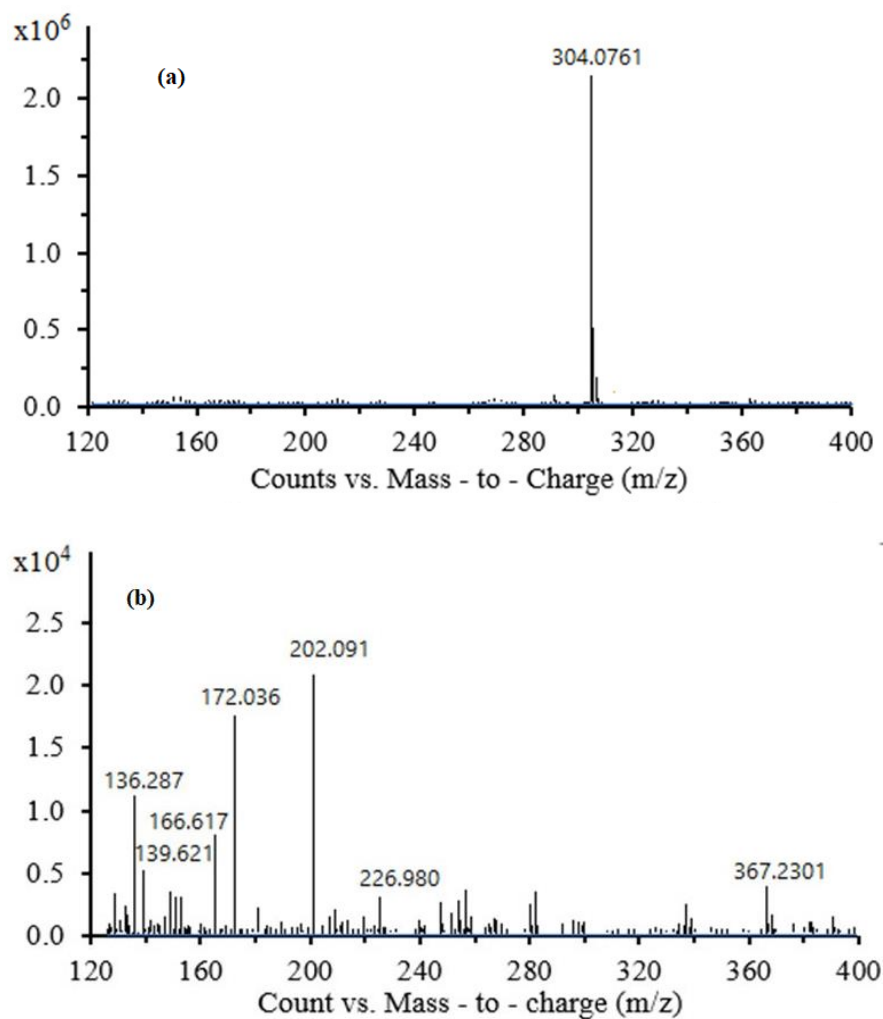
Hình 3.35. Phổ UV-vis của dung dịch (a) MO, (b) RR195 trước và sau xử lý.

Phổ UV-Vis của RR 195 trước xử lý xuất hiện một pic ở vùng nhìn thấy (545 nm) được cho là sự hấp thụ màu của liên kết azo trong phân tử RR195. Ngoài ra, còn có 4 pic vùng tử ngoại tại các bước sóng được cho là của các vòng thơm (Hình 3.35b). Sau xử lý 5 phút tất cả các pic đều giảm rõ rệt, cho thấy quá trình phá vỡ liên kết azo và các vòng thơm bằng ferrate diễn ra nhanh chóng. Sau thời gian xử lý 60 phút, pic đặc trưng cho liên kết azo không còn, pic đặc trưng cho vòng thơm

giảm đi đáng kể. Điều này cho thấy hầu hết các phân tử RR195 và các phân tử trung gian đã được loại bỏ.

Đối với các chất màu azo như MO và R195, quá trình oxy hóa bắt đầu bằng sự tấn công của Fe(VI) và các tác nhân oxi hoá trung gian như Fe(IV), Fe(V) vào các vị trí giàu electron, đặc biệt là liên kết azo.

Các sản phẩm được tạo ra trong quá trình oxy hóa dung dịch MO bằng ferrate được xác định bằng phương pháp phân tích LC-MS. Hình 3.36 cho thấy sắc ký đồ LC-MS của dung dịch MO trước và sau 60 phút xử lý.

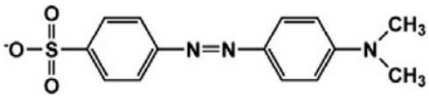
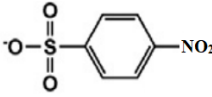
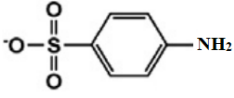
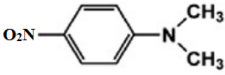
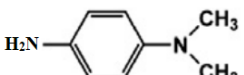


Hình 3.36. Phổ LC-MS của dung dịch MO (a) trước và (b) sau 60 phút xử lý.

Quan sát hình 3.36 cho thấy phổ LC-MS của dung dịch MO ban đầu có tín hiệu rõ ở $m/z=304$, biểu thị đặc tính MO (hình 3.36a). Sau thời gian xử lý 60 phút, các tín hiệu mới hình thành ở $m/z = 202, 172, 166$ và 136 , và cường độ của các tín hiệu này thấp hơn hàng trăm lần so với MO ban đầu (hình 3.36b), tương ứng với

các sản phẩm phụ được đề xuất được liệt kê trong bảng 3.6. Sau quá trình xử lý, các chỉ số TOC và COD của dung dịch MO giảm lần lượt 57 % và 67 % (kết quả tính toán được thể hiện trong bảng PL 3.2). Do đó, các chất trung gian của quá trình oxy hóa MO sẽ bị phân hủy một phần và khoáng hóa thành CO₂ và H₂O, tương tự như các công trình công bố trước đây [28, 185].

Bảng 3.6. Sản phẩm hình thành sau quá trình phân hủy MO.

Phân tử khối	Cấu trúc
304	
202	
172	
166	
136	

3.4.4 So sánh hiệu quả phân hủy chất màu azo bằng ferrate với các phương pháp khác.

Để loại bỏ MO và RR195 ra khỏi nước thải, nhiều phương pháp xử lý đã được sử dụng, chẳng hạn như hấp phụ, đông tụ hóa học, quang xúc tác, xúc tác điện hóa, quy trình oxy hóa nâng cao và phương pháp sinh học. Tuy nhiên, hấp phụ và đông tụ hóa học chuyển thuốc nhuộm từ pha lỏng sang pha rắn do đó gây ra ô nhiễm thứ cấp. Phương pháp sinh học không phù hợp để xử lý MO do khả năng phân hủy sinh học thấp. Các phương pháp khác gây ra những thách thức về vận hành và chi phí cao. Bảng 3.6 và 3.7 đã so sánh các phương pháp khác nhau để xử lý MO, RR195.

Kết quả cho thấy ferrate(VI) có hiệu suất xử lý tốt hơn trong thời gian ngắn. Hơn nữa do ferrate là chất oxy hóa xanh, dễ tổng hợp nên ferrate(VI) trở thành lựa chọn khả thi để sử dụng loại bỏ chất màu azo trong nước thải dệt nhuộm.

Bảng 3.7. So sánh các phương pháp trong xử lý MO.

Phương pháp/Vật liệu	Điều kiện	Thời gian phân hủy (phút)	Hiệu suất (%)	Tài liệu tham khảo
Oxi hóa ($O_3/K_2S_2O_8$)	[MO] = 100 mg/L, pH 3	50	98,6	[186]
Phản ứng Feton (H_2O_2/Fe^{2+} - UV)	[MO] = $5,4 \times 10^{-4}$ M, pH 2,79, [Fe^{2+}] = $1,9 \times 10^{-4}$ M, [H_2O_2] = $2,93 \times 10^{-3}$ M.	15	97,8	[187]
Quang xúc tác [FemIL@SiO ₂ @Mag] ₂ MoO ₄	[MO]=20 ppm, $m_{\text{xúc tác}} = 1$ g/ml, đèn UV 365 nm	30	99,0	[188]
Quang xúc tác (Fe ₃ O ₄ /TiO ₂)	[MO] = 10 ppm, đèn UV 254 nm	60	90,3	[189]
Quang xúc tác (MoS ₂ /Fe ₃ O ₄)	[MO] = 10 mg/L, đèn UV 400 nm	100	79,5	[190]
Xúc tác điện hóa (PbO ₂ -TiO ₂)	[MO] = 50 mg/L, pH 6, $i = 1,75$ mA/cm ²	50	99,3	[191]
Oxi hóa điện hóa (Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ -TiO ₂)	[MO] = 30 mg/L, $i = 30$ mA/cm ²	240	95,5	[192]
Hấp phụ (Vật liệu khung cơ kim: Ni-doped ZIF-67)	[MO]= 20 mg/L, pH=3	120	82,9	[193]
Xúc tác quang điện hóa (Reduced – TiO ₂)	[MO] = 50 mg/L, pH 6; $i = 3$ mA/cm ² , đèn UV 365 nm	30	98,4	[185]
Oxi hóa nâng cao (Ferrate(VI))	[MO] = 50 mg/L, pH 3,	3 60	98,3 99,4	Luận án

Bảng 3.8. So sánh các phương pháp trong xử lý RR195.

Phương pháp/Vật liệu	Điều kiện	Thời gian phân hủy (phút)	Hiệu suất (%)	Tài liệu tham khảo
Oxi hóa điện hóa (Điện cực graphit)	[RR195] = 200 mg/L, 3,75 mA/cm ² , pH 7	60	93,9	[194]
Phản ứng electro-Fenton (Fe ₃ O ₄ /rGO)	[RR195] = 168,43 mg/L, pH 3,04; 194,96 mA; Fe ₃ O ₄ / rGO 2,0 mg	60	93,3	[195]
Xúc tác kết hợp ozon (nZVI-Ca-Alginate Beads)	[RR195] = 25 mg/L, pH 3, [ZVI-Alg beads] = 50 g/L, tốc độ dòng O ₃ = 1 L/min	90	99,0	[196]
Ozon điện hóa (Điện cực Ti/TiHx/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -NiO-CNT)	[RR195] = 300 mg/L, 20 mA/cm ²	30	96,0	[197]
Quang xúc tác (nano compozit Ag/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄)	[RR195] = 25 mg/L, pH 3, Ag/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ 0,1 g/L	30	98,0	[198]
Hấp phụ (chitosan-cellulose)	[RR195] = 25 mg/L pH 2	320	97,2	[199]
Hấp phụ (cross-linked oxalic acid/Chitosan hydrogels)	[RR195] = 300 mg/L, pH 4	600	90,6	[200]
Oxi hóa nâng cao (ferrate(VI))	[RR195] = 50 mg/L, pH 3	3 60	96,3 97,3	Luận án

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công dung dịch ferrate(VI) bằng phương pháp dòng không đổi. So sánh với vật liệu gang xám và thép CT3, vật liệu gang cầu có hiệu suất tổng hợp ferrate cao hơn hẳn và đạt 74 % tại 40 °C nhờ vào cấu trúc xốp của graphit dạng cầu và hàm lượng Si cao có trong gang cầu. Điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp ferrate sử dụng anot gang cầu được xác định là: dung dịch điện phân NaOH 14 M, mật độ dòng điện 40 mA/cm², nhiệt độ 30 – 40 °C, thời gian điện phân khoảng 6 h, tỷ lệ S/V 0,08 cm⁻¹.
2. Ảnh SEM và giản đồ XRD cho thấy lớp thụ động hình thành và dày lên theo thời gian trên anot gang cầu trong quá trình tổng hợp ferrate điện hoá. Phổ CV, Raman và EDS cho thấy lớp thụ động hình thành do sự tích tụ Fe₃O₄ trên bề mặt anot và sự phân hủy ferrate thành Fe₂O₃ bám lên trên bề mặt anot. Phổ EIS, CV chứng minh lớp thụ động làm giảm hoạt tính điện hoá của anot, dẫn đến suy giảm hiệu suất tạo ferrate. Chu kỳ hoạt động tối ưu của anot gang cầu là 6 giờ; sau mỗi chu kỳ cần xử lý bề mặt để loại bỏ lớp thụ động.
3. Độ bền của dung dịch ferrate phụ thuộc vào các yếu tố: nhiệt độ, nồng độ NaOH và nồng độ ferrate ban đầu. Khi nhiệt độ và nồng độ ferrate ban đầu càng tăng thì độ bền càng giảm, ngược lại nồng độ NaOH càng tăng thì độ bền càng tăng. Dung dịch ferrate bảo quản tối ưu ở 4 °C và nồng độ NaOH 14-16 M.
4. Hiệu quả xử lý MO và RR195 bằng ferrate phụ thuộc vào pH và tỷ lệ mol Fe(VI)/chất màu. Ở pH tối ưu bằng 3, hiệu suất xử lý đạt trên 90 % khi tỷ lệ mol Fe(VI)/MO > 5,1/1 và Fe(VI)/RR195 > 18/1. Phản ứng phân hủy chất màu diễn ra chủ yếu trong 3–5 phút đầu, với hiệu quả loại bỏ đạt 99,3 % đối với MO (Fe(VI)/MO = 8,5/1,0) và 93 % đối với RR195 (Fe(VI)/RR195 = 24,1/1,0) sau 3 phút.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án là công trình đầu tiên nghiên cứu tổng hợp ferrate bằng phương pháp điện hoá sử dụng anot gang cầu, đạt hiệu suất cao 74 % ở 40 °C.
2. Làm sáng tỏ cơ chế hình thành lớp thụ động trên bề mặt anot gang cầu trong quá trình tổng hợp ferrate điện hóa. Thành phần chính của lớp thụ động là Fe_3O_4 và sự hình thành lớp thụ động đã làm suy giảm hiệu suất tổng hợp ferrate.
3. Ứng dụng ferrate xử lý hiệu quả thuốc nhuộm azo Reactive Red 195, với tỷ lệ mol $\text{Fe(VI)}/\text{RR195} > 18/1$, đạt hiệu suất xử lý trên 96 %.

DANH SÁCH CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. Thi Thanh Thuy Mai, **Thi Van Anh Nguyen**, Thi Binh Phan, Truong Giang Le, A Low-Cost Optimal Anode Material for Electrochemical Generation of Ferrate(VI), *Journal of The Electrochemical Society*, **2023**, 170, 8, 83510. (ISI, Q1).
2. **Thi Van Anh Nguyen**, Thi Thanh Thuy Mai, Thi Binh Phan, Huu Quang Tran, Minh Quy Bui, Ferrate(VI) green oxidant: electrochemical generation, self-decomposition, and application for reactive red 195 azo dye treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2024**, 99, 2454–2463, (ISI, Q1).
3. Thi Thanh Thuy Mai, **Thi Van Anh Nguyen**, Thi Binh Phan, Effect of anode passivation on ferrate(VI) electro-generation using ductile iron anode and application for methylene blue treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2024**, 54, 1783–1794. (ISI, Q2).
4. **Nguyen Thi Van Anh**, Phan Thi Binh, Mai Thi Xuan, Mai Thi Thanh Thuy, The effect of NaOH concentration on ferrate electrosynthesis, *Vietnam Journal of Chemistry*, **2024**, 62(4), 437-445. (Scopus, Q3).
5. **Nguyen Thi Van Anh**, Phan Thi Binh, Tran Huu Quang, Nguyen The Duyen, Phan Hoang Yen, Mai Thi Thanh Thuy, Efficient removal of methyl orange by ferrate(VI), *Vietnam Journal of Sciences and Technology*. (VAST1, Scopus, chấp nhận đăng)
6. **Nguyễn Thị Vân Anh**, Mai Thị Thanh Thùy, Phan Thị Bình, Nghiên cứu tính chất điện hóa và quá trình tổng hợp ferrate (VI) trên điện cực anot gang xám trong môi trường kiềm đặc, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 2025, 67(9), 6-12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wang X., Jiang J., Gao W., 2022, Reviewing textile wastewater produced by industries: characteristics, environmental impacts, and treatment strategies, *Water Science and Technology*, 85(7), pp. 2076-2096.
2. Sudarshan S., Harikrishnan S., RathiBhuvaneswari G., Alamelu V., Aanand S., Rajasekar A., Govarthanan M., 2023, Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects, *Journal of Applied Microbiology*, 134(2), lxac064.
3. Fernandes N.C., Brito L.B., Costa G.G., Taveira S.F., Cunha-Filho M.S.S., Oliveira G.A.R., Marreto R.N., 2018, Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests, *Chemico-Biological Interactions*, 291, pp. 47-54.
4. Anantha M., Olivera S., Hu C., Jayanna B., Reddy N., Venkatesh K., Muralidhara H., Naidu R., 2020, Comparison of the photocatalytic, adsorption and electrochemical methods for the removal of cationic dyes from aqueous solutions, *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100612.
5. Moghaddam S.S., Moghaddam M.A., Arami M., 2010, Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), pp. 651-657.
6. Singh A., Pal D.B., Mohammad A., Alhazmi A., Haque S., Yoon T., Srivastava N., Gupta V.K., 2022, Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight, *Bioresource Technology*, 343, 126154.
7. Chakraborty S., De S., DasGupta S., Basu J.K., 2005, Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling, *Chemosphere*, 58(8), pp. 1079-1086.
8. Rafiq A., Ikram M., Ali S., Niaz F., Khan M., Khan Q., Maqbool M., 2021, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97, pp. 111-128.
9. He T., Zhou B., Chen H., Yuan R., 2022, Degradation of organic chemicals in aqueous system through ferrate-based processes: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108706.
10. Sharma V.K., 2010, Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): one-electron and two-electron transfer steps, *Environmental Science & Technology*, 44(13), pp. 5148-5152.
11. Li G., Wang N., Liu B., Zhang X., 2009, Decolorization of azo dye Orange II by ferrate (VI)–hypochlorite liquid mixture, potassium ferrate (VI) and potassium permanganate, *Desalination*, 249(3), pp. 936-941.
12. Jargalsaikhan M., Lee J., Jang A., Jeong S., 2021, Efficient removal of Azo dye from wastewater using the non-toxic potassium ferrate oxidation–coagulation process, *Applied Sciences*, 11(15), 6825.
13. Malik S.N., Ghosh P.C., Vaidya A.N., Waindeskar V., Das S., Mudliar S.N., 2017, Comparison of coagulation, ozone and ferrate treatment processes for

- color, COD and toxicity removal from complex textile wastewater, *Water Science and Technology*, 76(5), pp. 1001-1010.
14. Khoi T.T., An N.T., Huy N.N., Thuy N.T., 2023, Ferrate as an all-in-one coagulant, oxidant, and disinfectant for drinking water treatment, *Journal of Applied Water Engineering and Research*, pp. 1-10.
 15. Yu J., Sumita, Zhang K., Zhu Q., Wu C., Huang S., Zhang Y., Yao S., Pang W., 2023, A review of research progress in the preparation and application of ferrate (VI), *Water*, 15(4), pp. 699.
 16. Jiang J.-Q., Lloyd B., 2002, Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water Research*, 36(6), pp. 1397-1408.
 17. Ghernaout D., Naceur M., 2011, Ferrate (VI): In situ generation and water treatment—A review, *Desalination and Water Treatment*, 30(1-3), pp. 319-332.
 18. Tsapin A., Goldfeld M., McDonald G., Nealson K., Moskovitz B., Solheid P., Kemner K., Kelly S., Orlandini K., 2000, Iron (VI): Hypothetical candidate for the Martian oxidant, *Icarus*, 147(1), pp. 68-78.
 19. Lee Y., Cho M., Kim J.Y., Yoon J., 2004, Chemistry of ferrate (Fe (VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1), pp. 161-171.
 20. Bagheri M., Talaei M.R., Jaafarzadeh N., Talaiekhosani A., 2016, An Overview on Production and Applications of Ferrate (VI), *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 8(3): :e34904.
 21. Sharma V.K., Burnett C.R., Millero F.J., 2001, Dissociation constants of the monoprotic ferrate (VI) ion in NaCl media, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(11), pp. 2059-2062.
 22. Sharma V.K., 2002, Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant, *Advances in Environmental Research*, 6(2), pp. 143-156.
 23. El Maghraoui A., Zerouale A., Ijjaali M., 2023, Synthesis of Stable Alkaline Ferrates (VI) by Dry Process: Quantitative and Qualitative Assessment, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 12(3), pp. 225-232.
 24. El Maghraoui A., Zerouale A., Ijjaali M., 2015, Process for the synthesis of ferrate (VI) Alkali metal dry, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 5(01), pp. 10.
 25. Kanari N., Ostrosi E., Ninane L., Neveux N., Evrard O., 2005, Synthesizing alkali ferrates using a waste as a raw material, *JOM*, 57(8), pp. 39-42.
 26. Kanari N., Filippova I., Diot F., Mochón J., Ruiz-Bustanza I., Allain E., Yvon J., 2014, Utilization of a waste from titanium oxide industry for the synthesis of sodium ferrate by gas–solid reactions, *Thermochimica Acta*, 575, pp. 219-225.
 27. Thompson G., Ockerman L.T., Schreyer J., 1951, Preparation and purification of potassium ferrate. VI, *Journal of the American Chemical Society*, 73(3), pp. 1379-1381.
 28. Gunawan G., Prasetya N.B.A., Haris A., Pratista E., 2022, Ferrate synthesis using NaOCl and its application for dye removal, *Open Chemistry*, 20(1), pp. 1142-1154.
 29. Li C., Li X., Graham N., 2005, A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61(4), pp. 537-543.

30. Hrnčiariková L., Kerekeš K., Híveš J., Gál M., 2013, The influence of anode composition on the electrochemical ferrate (VI) production in molten KOH, *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), pp. 7768-7778.
31. Hrnčiariková L., Gál M., Kerekeš K., Híveš J., 2013, Voltammetric and impedance study of the influence of the anode composition on the electrochemical ferrate (VI) production in molten NaOH, *Electrochimica Acta*, 110, pp. 581-586.
32. Híveš J., Benová M., Bouzek K., Sharma V.K., 2006, Electrochemical formation of ferrate(VI) in a molten NaOH–KOH system, *Electrochemistry communications*, 8(11), pp. 1737-1740.
33. Glibert J., Claes P., 1979, Electrical conductivity and specific mass of the molten NaOH-KOH eutectic mixture, *Electrochimica Acta*, 24(1), pp. 35-39.
34. Hrnčiariková L., Híveš J., Kerekeš K., Kamenár J., Gál M., 2010, Electrochemical behaviour of Fe and Fe-Si electrodes in molten hydroxides mixture, *Acta Chimica Slovaca*, 3(2), pp. 74-83.
35. Mácová Z., Bouzek K., Híveš J., Sharma V.K., Terryn R.J., Baum J.C., 2009, Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI), *Electrochimica Acta*, 54(10), pp. 2673-2683.
36. McBeath S.T., Zhang Y., Hoffmann M.R., 2023, Novel synthesis pathways for highly oxidative iron species: generation, stability, and treatment applications of ferrate (IV/V/VI), *Environmental Science & Technology*, 57(47), pp. 18700-18709.
37. Cataldo-Hernández M.A., Govindarajan R., Bonakdarpour A., Mohseni M., Wilkinson D.P., 2018, Electrosynthesis of ferrate in a batch reactor at neutral conditions for drinking water applications, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(8), pp. 1648-1655.
38. McBeath S.T., Graham N.J., 2021, Simultaneous electrochemical oxidation and ferrate generation for the treatment of atrazine: A novel process for water treatment applications, *Journal of Hazardous Materials*, 411, pp. 125167.
39. Comninellis C., *Electrochemistry for the Environment*. 2010, Springer.
40. Diaz M., Doederer K., Keller J., Cataldo M., Donose B.C., Ali Y., Ledezma P., 2021, Towards in situ electro-generation of ferrate for drinking water treatment: A comparison of three low-cost sacrificial iron electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, pp. 114897.
41. Wang K., Shu J., Wang S., Hong T., Xu X., Wang H., 2020, Efficient electrochemical generation of ferrate (VI) by iron coil anode imposed with square alternating current and treatment of antibiotics, *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121458.
42. Bouzek K., Flower L., Roušar I., Wragg A., 1999, Electrochemical production of ferrate (VI) using sinusoidal alternating current superimposed on direct current. Pure iron electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, pp. 569-576.
43. Sun X., Zu K., Liang H., Sun L., Zhang L., Wang C., Sharma V.K., 2018, Electrochemical synthesis of ferrate (VI) using sponge iron anode and oxidative transformations of antibiotic and pesticide, *Journal of Hazardous Materials*, 344, pp. 1155-1164.
44. Ding Z., Yang C., Wu Q., 2004, The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode, *Electrochimica Acta*, 49(19), pp. 3155-3159.

45. He W., Wang J., Yang C., Zhang J., 2006, The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate (VI): Effects of various operating parameters, *Electrochimica Acta*, 51(10), pp. 1967-1973.
46. Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., 1999, Influence of anode material composition on the stability of electrochemically-prepared ferrate (VI) solutions, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74(12), pp. 1188-1194.
47. Denvir A., Pletcher D., 1996, Electrochemical generation of ferrate Part 2: Influence of anode composition, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(8), pp. 823-827.
48. De Koninck M., Bélanger D., 2003, The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrode: comparison with a foil electrode, *Electrochimica Acta*, 48(10), pp. 1435-1442.
49. Mácová Z., Bouzek K., 2011, The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate (VI) synthesis. Part II: anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, pp. 1125-1133.
50. Lê Công Dưỡng, 2000, *Vật liệu học*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
51. Barişçi S., 2018, Electrochemical ferrate (VI) synthesis with cast iron shavings and its potential application for household graywater recycling, *Journal of Environmental Engineering*, 144(9), 04018073.
52. Barişçi S., Ulu F., Särkkä H., Dimoglo A., Sillanpää M., 2014, Electrosynthesis of ferrate (VI) ion using high purity iron electrodes: Optimization of influencing parameters on the process and investigating its stability, *International Journal of Electrochemical Science*, 9(6), pp. 3099-3117.
53. Mácová Z., Bouzek K., Sharma V.K., 2010, The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate (VI) synthesis. Part I: anodic dissolution kinetics of pure iron, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, pp. 1019-1028.
54. He W., Wang J., Shao H., Zhang J., Cao C.N., 2005, Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K_2FeO_4 : Comparison with NaOH, *Electrochemistry Communications*, 7(6), pp. 607-611.
55. Richardson J.A., in *Shreir's Corrosion*, 2010, Elsevier Amsterdam, pp. 1191-1260.
56. Sun X., Zhang Q., Liang H., Ying L., Xiangxu M., Sharma V.K., 2016, Ferrate (VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 319, pp. 130-136.
57. Bouzek K., Roušar I., 1997, Influence of anode material on current yield during ferrate (vi) production by anodic iron dissolution: Part III: Current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(6), pp. 679-684.

58. El Maghraoui A., Zerouale A., Ijjaali M., Sajieddine M., 2013, Synthesis and characterization of ferrate (VI) alkali metal by electrochemical method. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3, pp. 83-87.
59. Wang H., Liu Y., Zeng F., Song S., 2015, Electrochemical synthesis of ferrate (VI) by regular anodic replacement, *International Journal of Electrochemical Science*, 10(10), pp. 7966-7976.
60. Quino-Favero J., Espinoza A.G., Saettone E., Llanos J.C.Y., Larroca F.P., 2024, The effect of temperature on the rate of oxygen evolution reaction during ferrate (VI) synthesis by anodic dissolution of iron in highly alkaline media, *Heliyon*, 10(15): e35414.
61. Mácová Z., Bouzek K., Sharma V.K., 2008, *Ferrate*, ACS Symposium Series, 985, pp. 52-67.
62. Nikolić-Bujanović L., Čekerevac M., Vojinović-Miloradov M., Jokić A., Simičić M., 2012, A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate (VI), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(6), pp. 1931-1936.
63. Híveš J., Mácová Z., Benová M., Bouzek K., 2008, Comparison of Ferrate (VI) Synthesis in Eutectic NaOH–KOH Melts and in Aqueous Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9), pp. E113.
64. Schreyer J., Ockerman L., 1951, Stability of ferrate (VI) ion in aqueous solution, *Analytical Chemistry*, 23(9), pp. 1312-1314.
65. Lee Y., Kissner R., von Gunten U., 2014, Reaction of ferrate (VI) with ABTS and self-decay of ferrate (VI): kinetics and mechanisms, *Environmental Science & Technology*, 48(9), pp. 5154-5162.
66. Karim A.V., Krishnan S., Pisharody L., Malhotra M., Bustillo-Lecompte C., 2020, Application of ferrate for advanced water and wastewater treatment, *Adv. Oxid. Process*, 5, pp. 79.
67. You K., Fu J.X., Tang Y.L., Zhao Y.H., Lan Y.Y., 2010, Study on Stability of Ferrate (VI) under the Effect of the Buffering Agent and the Strong Oxidizer, *Advanced Materials Research*, 113, pp. 2319-2322.
68. Graham N., Jiang C.-c., Li X.-Z., Jiang J.-Q., Ma J., 2004, The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere*, 56(10), pp. 949-956.
69. Kolář M., Novák P., Šišková K.M., Machala L., Malina O., Tuček J., Sharma V.K., Zbořil R., 2016, Impact of inorganic buffering ions on the stability of Fe (VI) in aqueous solution: role of the carbonate ion, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(6), pp. 4415-4422.
70. Rush J.D., Bielski B.H., 1994, Decay of ferrate (V) in neutral and acidic solutions. A premix pulse radiolysis study, *Inorganic Chemistry*, 33(24), pp. 5499-5502.
71. Rush J., Bielski B.H., 1989, Kinetics of ferrate (V) decay in aqueous solution. A pulse-radiolysis study, *Inorganic Chemistry*, 28(21), pp. 3947-3951.
72. Rush J.D., Zhao Z., Bielski B.H., 1996, Reaction of ferrate (VI)/ferrate (V) with hydrogen peroxide and superoxide anion-a stopped-flow and premix pulse radiolysis study, *Free Radical Research*, 24(3), pp. 187-198.
73. Huang Z.-S., Wang L., Liu Y.-L., Zhang H.-Y., Zhao X.-N., Bai Y., Ma J., 2021, Ferrate self-decomposition in water is also a self-activation process: role

- of Fe (V) species and enhancement with Fe (III) in methyl phenyl sulfoxide oxidation by excess ferrate, *Water Research*, 197, 117094.
74. Jiang J., 2007, Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), pp. 617-623.
 75. Khoi T.T., An N.T., Huy N.N., Thuy N.T., 2024, Ferrate as an all-in-one coagulant, oxidant, and disinfectant for drinking water treatment, *Journal of Applied Water Engineering and Research*, 12(3), pp. 277-286.
 76. Sharma V.K., Zboril R., Varma R.S., 2015, Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies, *Accounts of Chemical Research*, 48(2), pp. 182-191.
 77. Lee Y., Um I.H., Yoon J., 2003, Arsenic (III) oxidation by iron (VI)(ferrate) and subsequent removal of arsenic (V) by iron (III) coagulation, *Environmental Science & Technology*, 37(24), pp. 5750-5756.
 78. Prucek R., Tucek J., Kolařík J., Hušková I., Filip J., Varma R.S., Sharma V.K., Zbořil R., 2015, Ferrate (VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides, *Environmental science & technology*, 49(4), pp. 2319-2327.
 79. Talaiekhosani A., Talaei M.R., Rezaia S., 2017, An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), pp. 1828-1842.
 80. Sharma V.K., 2004, Use of iron (VI) and iron (V) in water and wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 49(4), pp. 69-74.
 81. Kovalakova P., Cizmas L., Feng M., McDonald T.J., Marsalek B., Sharma V.K., 2021, Oxidation of antibiotics by ferrate (VI) in water: Evaluation of their removal efficiency and toxicity changes, *Chemosphere*, 277, 130365.
 82. Baum J.C., Feng M., Guo B., Huang C.-H., Sharma V.K., 2021, Generation of iron (IV) in the oxidation of amines by ferrate (VI): Theoretical insight and implications in oxidizing pharmaceuticals, *ACS ES&T Water*, 1(8), pp. 1932-1940.
 83. Sharma V.K., 2010, Oxidation of nitrogen-containing pollutants by novel ferrate (VI) technology: A review, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(6), pp. 645-667.
 84. Zheng L., Gao P., Song Y., Wang H., Deng Y., 2023, Dissolved Organic Phosphorus Removal in Secondary Effluent by Ferrate (VI): Performance and Mechanism, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(4), 2849.
 85. Zheng Q., Wu N., Qu R., Albasher G., Cao W., Li B., Alsultan N., Wang Z., 2021, Kinetics and reaction pathways for the transformation of 4-tert-butylphenol by ferrate (VI), *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123405.
 86. Han Q., Dong W., Wang H., Liu T., Tian Y., Song X., 2018, Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate (VI) oxidation: performance, inorganic and organic products, pathway and toxicity control, *Chemosphere*, 198, pp. 92-102.

87. Yang T., Wang L., Liu Y.L., Zhang W., Cheng H.J., Liu M.C., Ma J., 2020, Ferrate oxidation of bisphenol F and removal of oxidation products with ferrate resulted particles, *Chemical Engineering Journal*, 383, 123167.
88. Fatimah S., Widyawati S., Jannah N., Mei A., 2021, Ferrate As an Advance Oxidator Materials (AOM) for Removing the Congo Red Dyes: Study of Optimization and Kinetics Degradation, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 1858, 012060.
89. Liu H., Pan X., Chen J., Qi Y., Qu R., Wang Z., 2019, Kinetics and mechanism of the oxidative degradation of parathion by Ferrate (VI), *Chemical Engineering Journal*, 365, pp. 142-152.
90. Mališová E., Fašková L., Pavúková D., Híveš J., Benköová M., 2021, Removal of cyanobacteria and cyanotoxins by ferrate from polluted lake water, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp. 27084-27094.
91. Al-Abduly A., Sharma V.K., 2014, Oxidation of benzothiophene, dibenzothiophene, and methyl-dibenzothiophene by ferrate (VI), *Journal of hazardous materials*, 279, pp. 296-301.
92. Liu M., Wu N., Li X., Zhang S., Sharma V.K., Ajarem J.S., Allam A.A., Qu R., 2023, Insights into manganese (VII) enhanced oxidation of benzophenone-8 by ferrate (VI): mechanism and transformation products, *Water Research*, 238, 120034.
93. Gonzalez-Merchan C., Genty T., Bussière B., Potvin R., Paquin M., Benhammadi M., Neculita C.M., 2016, Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents, *Minerals Engineering*, 95, pp. 124-130.
94. Sharma V.K., Yngard R.A., Cabelli D.E., Baum J.C., 2008, Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper (I) cyanide, *Radiation Physics and Chemistry*, 77(6), pp. 761-767.
95. Liang Y.m., Jun M., Liu W., 2007, Enhanced removal of lead (II) and cadmium (II) from water in alum coagulation by ferrate (VI) pretreatment, *Water environment research*, 79(12), pp. 2420-2426.
96. Wang N., Wang N., Tan L., Zhang R., Zhao Q., Wang H., 2020, Removal of aqueous As (III) Sb (III) by potassium ferrate (K₂FeO₄): The function of oxidation and flocculation, *Science of the Total Environment*, 726, 138541.
97. Pachuau L., Lee S.M., Tiwari D., 2013, Ferrate (VI) in wastewater treatment contaminated with metal (II)-iminodiacetic acid complexed species, *Chemical Engineering Journal*, 230, pp. 141-148.
98. Petrov V.G., Perfiliev Y.D., Dedushenko S.K., Kuchinskaya T.S., Kalmykov S.N., 2016, Radionuclide removal from aqueous solutions using potassium ferrate (VI), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310, pp. 347-352.
99. Thomas M., Drzewicz P., Więckol-Ryk A., Panneerselvam B., 2022, Effectiveness of potassium ferrate (VI) as a green agent in the treatment and disinfection of carwash wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, 29, pp. 8514 - 8524.
100. Afzal Ahmed D., Bao P., Jiani Q., Qiuhui Z., Eric L., Muhaad U., Chuanyi W., 2021, Sustainable ferrate oxidation: Reaction chemistry, mechanisms and removal of pollutants in wastewater, *Environmental Pollution*, 290, 117957.

101. Licht S., Yu X., 2005, Electrochemical alkaline Fe (VI) water purification and remediation, *Environmental science & technology*, 39(20), pp. 8071-8076.
102. Edition F., 2011, Guidelines for drinking-water quality, *WHO chronicle*, 38(4), pp. 104-8.
103. Barışçı S., 2017, The disinfection and natural organic matter removal performance of electro-synthesized ferrate (VI), *Journal of Water Process Engineering*, 20, pp. 84-89.
104. Gunawan G., Prasetya N.B.A., Wijaya R.A., 2024, Electrosynthesis of ferrate from iron waste and seawater salts as Antibacterials for water pollutant treatment, *Chemical Engineering Journal*, 498, 155422.
105. Mao Y., Chen Z., Xue S., Lu Y., Cao K.-F., Wu Y.-H., Hu H.-Y., 2024, Synergistic ferrate (VI) and chlorine for reclaimed water disinfection: Microbial control and chlorine decay mitigation, *Science of The Total Environment*, 947, 174521.
106. Mao Y., Chen Z., Zhang Z.-W., Xue S., Lu Y., Shi Q., Cao K.-F., Chen X.-W., Wu Y.-H., Hu H.-Y., 2022, Comparison of the disinfection efficacy between ferrate (VI) and chlorine in secondary effluent, *Science of The Total Environment*, 848, 157712.
107. Talaiekhosani A., Fulazzaky M.A., Ponraj M., Abd Majid M., 2014, Removal of formaldehyde from polluted air in a biotrickling filter reactor, *Desalination and Water Treatment*, 52(19-21), pp. 3663-3671.
108. Boczek L.A., Ware M.W., Rodgers M.R., Ryu H., 2024, Potassium ferrate's disinfecting ability: a study on human adenovirus, *Giardia duodenalis*, and microbial indicators under varying pH and water temperature conditions, *Journal of Water and Health*, 22(6), pp. 1102-1110.
109. Rougé V., von Gunten U., de Sentenac M.L., Massi M., Wright P.J., Croué J.-P., Allard S., 2020, Comparison of the impact of ozone, chlorine dioxide, ferrate and permanganate pre-oxidation on organic disinfection byproduct formation during post-chlorination, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(9), pp. 2382-2395.
110. Ghernaout D., Elboughdiri N., 2019, Water Disinfection: Ferrate (VI) as the Greenest Chemical - A Review, *Applied Engineering*, 3(2), pp. 171 - 180.
111. Jiang J.Q., Wang S., Panagouloupoulos A., 2006, The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment, *Chemosphere*, 63(2), pp. 212-219.
112. Aslani H., Nabizadeh R., Nasser S., Mesdaghinia A., Alimohammadi M., Mahvi A.H., Rastkari N., Nazmara S., 2016, Application of response surface methodology for modeling and optimization of trichloroacetic acid and turbidity removal using potassium ferrate (VI), *Desalination and Water Treatment*, 57(52), pp. 25317-25328.
113. Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A., 2020, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
114. Solís M., Solís A., Pérez H.I., Manjarrez N., Flores M., 2012, Microbial decolouration of azo dyes: a review, *Process Biochemistry*, 47(12), pp. 1723-1748.
115. Barışçı S., Turkay O., Dimoglo A., 2016, Review on greywater treatment and dye removal from aqueous solution by ferrate (VI), *Ferrites and Ferrates*:

- Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, pp. 349-409.
116. Katheresan V., Kansedo J., Lau S.Y., 2018, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), pp. 4676-4697.
 117. Gupta V., 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review, *Journal of Environmental Management*, 90(8), pp. 2313-2342.
 118. Kasperchik V., Yaskevich A., Bil'Dyukevich A., 2012, Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes, *Petroleum Chemistry*, 52, pp. 545-556.
 119. Cevallos-Mendoza J., Amorim C.G., Rodríguez-Díaz J.M., Montenegro M.d.C.B., 2022, Removal of contaminants from water by membrane filtration: a review, *Membranes*, 12(6), 570.
 120. Hassan M.M., Carr C.M., 2018, A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, 209, pp. 201-219.
 121. Gomez V., Larrechi M.S., Callao M.P., 2007, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere*, 69(7), pp. 1151-1158.
 122. Wu J., Doan H., Upreti S., 2008, Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone, *Chemical Engineering Journal*, 142(2), pp. 156-160.
 123. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Chen P.H., Collette T.W., Floyd T.L., Schenck K.M., Lykins B.W., Sun G.-r., Majetich G., 1999, Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water, *Environmental Science & Technology*, 33(19), pp. 3368-3377.
 124. Leichtweis J., Silvestri S., Carissimi E., 2020, New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis, *Biomass and Bioenergy*, 140, pp. 105648.
 125. Du Y., Liu H., 2021, Triazine-Functionalized Silsesquioxane-based hybrid porous polymers for efficient photocatalytic degradation of both Acidic and basic Dyes under visible light, *ChemCatChem*, 13(24), pp. 5178-5190.
 126. Chankhanittha T., Komchoo N., Senasu T., Piriyanon J., Youngme S., Hemavibool K., Nanan S., 2021, Silver decorated ZnO photocatalyst for effective removal of reactive red azo dye and ofloxacin antibiotic under solar light irradiation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626, pp. 127034.
 127. Han Q., Dong W., Wang H., Liu T., Sun F., Ying Y., Yan X., 2013, Effects of coexisting anions on decolorization of azo dye X-3B by ferrate (VI) and a comparative study between ferrate (VI) and potassium permanganate, *Separation and Purification Technology*, 108, pp. 74-82.
 128. Yaghoot-Nezhad A., Saebnoori E., Danaee I., Elahi S., Panah N.B., Khosravi-Nikou M.R., 2022, Evaluation of the oxidative degradation of aromatic dyes by synthesized nano ferrate (VI) as a simple and effective treatment method, *Journal of Water Process Engineering*, 49, pp. 103017.
 129. Prasetya N.B.A., Suripto S.J., Haris A., Mohammed N.S., 2021, Synthesis of ferrate from ferrous sulfate using wet chemical approach and its application for remazol black B degradation: optimization and kinetic studies, *Journal of Physics: Conference Series*. 1943, 012184.

130. Xu G., Zhang Y., Li G., 2009, Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), pp. 1299-1305.
131. Gunawan, Prasetya N.B.A., Haris A., Febriliani F., 2021, Synthesis of ferrate using NaOCl and Fe(OH)₃ from electrolysis of used iron, and its application for metanil yellow degradation, *Journal of Physics: Conference Series*, 1943, 012184.
132. Turkay O., Barışçı S., Dimoglo A., 2016, Kinetics and mechanism of methylene blue removal by electrosynthesized ferrate (VI), *Separation Science and Technology*, 51(11), pp. 1924-1931.
133. Ciabatti I., Tognotti F., Lombardi L., 2010, Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate, *Desalination*, 250(1), pp. 222-228.
134. Sharma V.K., Bielski B.H., 1991, Reactivity of ferrate (VI) and ferrate (V) with amino acids, *Inorganic Chemistry*, 30(23), pp. 4306-4310.
135. Sharma V.K., Czapki G., Bielski B.H.J., 1994, Reactivity of ferrate(V) with carboxylic acids: A pre-mix pulse radiolysis study, *Radiation Physics and Chemistry*, 44(5), pp. 479-484.
136. Tong R., Zhang P., Yang Y., Zhang R., Sun X., Ma X., Sharma V.K., 2021, On line continuous chemical synthesis of ferrate (VI): Enhanced yield and removal of pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106512.
137. Pi R., Liu H., Sun X., Zhang R., Zhang J., Sharma V.K., 2021, Strategy of periodic reverse current electrolysis to synthesize Ferrate (VI): Enhanced yield and removal of sulfachloropyridazine, *Separation and Purification Technology*, 263, pp. 118420.
138. El Kateb M., Trellu C., Oturan N., Bellakhal N., Nesnas N., Sharma V.K., Oturan M.A., 2022, Ferrate (VI) pre-treatment and subsequent electrochemical advanced oxidation processes: recycling iron for enhancing oxidation of organic pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 431, pp. 134177.
139. Li X., Liu M., Wu N., Sharma V.K., Qu R., 2024, Enhanced removal of phenolic compounds by ferrate (VI): Unveiling the Bi (III)-Bi (V) valence cycle with in situ formed bismuth hydroxide as catalyst, *Water Research*, 248, pp. 120827.
140. Guo B., Wang J., Sathiyar K., Ma X., Lichtfouse E., Huang C.H., Sharma V.K., 2023, Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate mediated with natural organic matter: role of phenolic moieties, *Environmental Science & Technology*, 57(47), pp. 19033-19042.
141. Ma J., Liu W., 2002, Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters, *Water Research*, 36(20), pp. 4959-4962.
142. Yang T., Wu S., Mai J., Chen L., Huang C., Zeng G., Wu Y., Zhu M., Huang Y., Mo Z., Guo L., Jia J., Ma J., 2022, Activation of ferrate (VI) by sulfite for effectively degrading iodinated contrast media and synchronously controlling I-DBPs formation, *Chemical Engineering Journal*, 442, 136011.
143. Li J., Cao J., Jiang M., An L., Zeng G., Mai J., Su P., Jing B., Feng M., Ao Z., 2024, Role of bipyridyl in enhancing ferrate oxidation toward micropollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 469, 133982.
144. Zhao X.N., Huang Z.S., Wang G.J., Liu Y.L., Song W.W., Ma J., Wang L., 2023, Highly efficient utilization of ferrate (VI) oxidation capacity initiated by

- Mn (II) for contaminant oxidation: Role of manganese species, *Environmental Science & Technology*, 57(6), pp. 2527-2537.
145. Yang T., Mai J., Cheng H., Zhu M., Wu S., Tang L., Liang P., Jia J., Ma J., 2021, UVA-LED-assisted activation of the ferrate (VI) process for enhanced micropollutant degradation: important role of ferrate (IV) and ferrate (V), *Environmental Science & Technology*, 56(2), pp. 1221-1232.
 146. Zhang S., Jiang J.-Q., Petri M., 2022, Removing imidacloprid, bisphenol-S and azithromycin by ferrate (Fe (VI)): efficiency, oxidation products, toxicity and kinetics, *Environmental Challenges*, 8, 100552.
 147. Wang H., Wang S., Jiang J.Q., Shu J., 2019, Removal of sulfadiazine by ferrate (VI) oxidation and montmorillonite adsorption synergistic effect and degradation pathways, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), pp. 103225.
 148. Patibandla S., Jiang J.Q., Shu X., 2018, Toxicity assessment of four pharmaceuticals in aquatic environment before and after ferrate (VI) treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), pp. 3787-3797.
 149. Barişçi S., 2018, Investigation of different reactor configurations for electrochemical ferrate (VI) synthesis, *International Journal of Chemistry and Technology*, 2(2), pp. 89-94.
 150. Barişçi S., Särkkä H., Sillanpää M., Dimoglo A., 2016, The treatment of greywater from a restaurant by electrosynthesized ferrate (VI) ion, *Desalination and Water Treatment*, 57(24), pp. 11375-11385.
 151. Van Hoa N., 2017, Nghiên cứu chế tạo vật liệu K_2FeO_4 , *Hội nghị khoa học lần thứ I*, (Tiểu ban hóa học), pp. 41-45.
 152. Bùi Q.N., Trần T.K., Nguyễn M.H., Nguyễn T.Á., 2016, Đánh giá khả năng khử màu nước thải dệt nhuộm bằng Ferrate, *Tạp chí Tài nguyên và Môi trường*, (1-2), pp. 68-69.
 153. Tran T.K., Truong N.T., Nguyen N.H., 2019, Ability of *Chlorella vulgaris* algae for nutrients removal in domestic wastewater and its collection by ferrate, *Journal of Vietnamese Environment*, 11(1), pp. 27-32.
 154. Trương Ngọc Liên, 2000, *Điện hóa lý thuyết*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
 155. Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Hồng Phong, 2016, *Điện hóa học nâng cao*, Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.
 156. Lâm T.Đ., Dung N.T., Huy N.L., Hải L.V., 2017, *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*, Nhà xuất bản khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.
 157. Lê Văn Vũ, 2004, *Giáo trình cấu trúc và phân tích cấu trúc vật liệu*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
 158. Nguyễn Đình Thành, 2011, *Cơ sở các phương pháp phổ ứng dụng trong hoá học*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
 159. Nguyễn Đình Triệu, 2001, *Các phương pháp phân tích vật lý và hoá lý*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
 160. Mi T., Wang J.J., Mccague C., Bai Y., 2023, Application of Raman Spectroscopy in the study of the corrosion of steel reinforcement in concrete: A critical review, *Cement and Concrete Composites*, 143, 105231.

161. Vũ Đăng Độ, 2006, *Các phương pháp vật lý trong hoá học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
162. Kerekes K., Hrnčiariková L., Híveš J., Gál M., 2013, On the mechanism of electrochemical transpassive dissolution of Fe-based anodes in binary hydroxide media, *Journal of the electrochemical society*, 161(1), C62.
163. Simonović D., Pešovski B., Krstić V., 2018, Electrochemical synthesis of ferrate (VI) for the wastewater treatment, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, (3-4), pp. 49-54.
164. Furcas F.E., Mundra S., Lothenbach B., Borca C.N., Huthwelker T., Angst U.M., 2024, The influence of silicon on the formation and transformation of corrosion products, *Cement and Concrete Research*, 182, 107554.
165. Čekerevac M., Simićić M., Bujanović L.N., Popović N., 2012, The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution, *Corrosion Science*, 64, pp. 204-212.
166. Alsheyab M., Jiang J.-Q., Stanford C., 2010, Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions, *Desalination*, 254(1-3), pp. 175-178.
167. Shein A., Rakityanskaya I., Lomaeva S., 2007, Anodic dissolution of iron silicides in alkaline electrolyte, *Protection of Metals*, 43, pp. 54-58.
168. Bouzek K., Roušar I., Taylor M., 1996, Influence of anode material on current yield during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution Part II: Current efficiency during anodic dissolution of white cast iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, pp. 925-931.
169. Denvir A., Pletcher D., 1996, Electrochemical generation of ferrate Part I: Dissolution of an iron wool bed anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, pp. 815-822.
170. De Santis A., Di Bartolomeo O., Iacoviello D., Iacoviello F., 2008, Quantitative shape evaluation of graphite particles in ductile iron, *Journal of Materials Processing Technology*, 196(1-3), pp. 292-302.
171. Jiang H., Tan Y., Lei J., Zeng L., Zhang Z., Hu J., 2003, Auto-analysis system for graphite morphology of grey cast iron, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 25(4), pp. 87-92.
172. Samimi-Sedeh S., Saebnoori E., Hassanzadeh A., 2019, An optimization and characterization study on sodium ferrate production by electrochemical method, *Journal of Advanced Materials and Processing*, 7(4), pp. 3-15.
173. Yu X., Licht S., 2008, Advances in electrochemical Fe (VI) synthesis and analysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, pp. 731-742.
174. Barışçı S., Dimoglo A., 2016, Review on the stability of ferrate (VI) species in aqueous medium and oxidation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by ferrate (VI): Identification of transformation by-products, *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, ACS Symposium Series, pp. 287-335.
175. Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M., 2015, Raman spectra of Carbon-based materials (from Graphite to Carbon Black) and of some Silicone composites, *C – Journal of Carbon Research*, 1(1), pp. 77-94.

176. Singh G., Moon A., Sengupta S., Deo G., Sangal S., Mondal K., 2015, Corrosion behavior of IF steel in various media and its comparison with mild steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24, pp. 1961-1974.
177. Chen G., Lam W.W., Lo P.K., Man W.L., Chen L., Lau K.C., Lau T.C., 2018, Mechanism of water oxidation by ferrate (VI) at pH 7–9, *Chemistry–A European Journal*, 24(70), pp. 18735-18742.
178. Sipos P.M., Hefter G., May P.M., 2000, Viscosities and densities of highly concentrated aqueous MOH solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(4), pp. 613-617.
179. Luo C., Feng M., Sharma V.K., Huang C.-H., 2020, Revelation of ferrate (VI) unimolecular decay under alkaline conditions: Investigation of involvement of Fe (IV) and Fe (V) species, *Chemical Engineering Journal*, 388, 124134.
180. Deng Y., Jung C., Liang Y., Goodey N., Waite T.D., 2018, Ferrate (VI) decomposition in water in the absence and presence of natural organic matter (NOM), *Chemical Engineering Journal*, 334, pp. 2335-2342.
181. Wang D., Zeng Z., Zhang H., Zhang J., Bai R., 2022, How does pH influence ferrate (VI) oxidation of fluoroquinolone antibiotics?, *Chemical Engineering Journal*, 431, 133381.
182. Feng M., Wang X., Chen J., Qu R., Sui Y., Cizmas L., Wang Z., Sharma V.K., 2016, Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): Effects of water constituents and oxidized products, *Water Research*, 103, pp. 48-57.
183. Wang J., Wang S., 2021, Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 411, 128392.
184. Sun Z., Ni Y., Wu Y., Yue W., Zhang G., Bai J., 2023, Electrocatalytic degradation of methyl orange and 4-nitrophenol on a Ti/TiO₂-NTA/La-PbO₂ electrode: electrode characterization and operating parameters, *Environmental Science and Pollution Research*, 30(3), pp. 6262-6274.
185. Thi Thanh Thuy M., Thi Van Anh N., Thi Xuan M., Vinh T.Q., Thi Binh P., 2023, Study on the photoelectrocatalytic activity of reduced TiO₂ nanotube films for removal of methyl orange, *Green Processing and Synthesis*, 12(1), pp. 20228159.
186. Razali N.A., Abidin C.Z.A., An O.S., Ridwan F.M., Ibrahim A.H., Sabri S.N., Kow S.H., 2018, Preliminary screening oxidative degradation methyl orange using ozone/persulfate, *E3S Web of Conferences*, 34: 002038.
187. Youssef N.A., Shaban S.A., Ibrahim F.A., Mahmoud A.S., 2016, Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), pp. 317-321.
188. Naikwade A.G., Jagadale M.B., Kale D.P., Gophane A.D., Garadkar K.M., Rashinkar G.S., 2020, Photocatalytic degradation of methyl orange by magnetically retrievable supported ionic liquid phase photocatalyst, *ACS omega*, 5(1), pp. 131-144.
189. Razip N.I.M., Lee K.M., Lai C.W., Ong B.H., 2019, Recoverability of Fe₃O₄/TiO₂ nanocatalyst in methyl orange degradation, *Materials Research Express*, 6(7), 075517.
190. Lin X., Wang X., Zhou Q., Wen C., Su S., Xiang J., Cheng P., Hu X., Li Y., Wang X., 2018, Magnetically recyclable MoS₂/Fe₃O₄ hybrid composite as

- visible light responsive photocatalyst with enhanced photocatalytic performance, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), pp. 1673-1682.
191. Pham T.T., Mai T.T., Phan B.T., 2022, Removal of methyl orange from aqueous solution by electrochemical process using stainless steel/PbO₂-TiO₂ stable electrode, *Desalination and Water Treatment*, 266, pp. 202-211.
 192. Yao Y., Cui L., Li Y., Yu N., Dong H., Chen X., Wei F., 2015, Electrocatalytic Degradation of Methyl Orange on PbO₂-TiO₂ Nanocomposite Electrodes, *International Journal of Environmental Research*, 9(4), pp. 1357 – 1364.
 193. Nazir M.A., Najam T., Zarin K., Shahzad K., Javed M.S., Jamshaid M., Bashir M.A., Shah S.S.A., Rehman A.U., 2023, Enhanced adsorption removal of methyl orange from water by porous bimetallic Ni/Co MOF composite: a systematic study of adsorption kinetics, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(16), pp. 4841-4856.
 194. Umadevi M., Rathinam R., Brindha T., Dheenadhayalan S., Pattabhi S., 2022, Application of electro-chemical oxidation for the treatment of reactive red 195 using graphite electrode, *Asian Journal of Biological and Life Sciences*, 10(3), pp. 620-625.
 195. Nazari P., Setayesh S.R., 2019, Effective degradation of Reactive Red 195 via heterogeneous electro-Fenton treatment: theoretical study and optimization, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, pp. 6329-6346.
 196. Pereira C.A.A., Nava M.R., Walter J.B., Scherer C.E., Dalfovo A.D.K., Barreto-Rodrigues M., 2021, Application of zero valent iron (ZVI) immobilized in Ca-Alginate beads for CI Reactive Red 195 catalytic degradation in an air lift reactor operated with ozone, *Journal of Hazardous Materials*, 401, pp. 123275.
 197. Karimi M., Bidoki S.M., Benvidi A., 2022, Novel Ti/TiH_x/SnO₂-Sb₂O₅-NiO-CNT electrode for electrochemical Ozone generation for degradation of toxic textile azo dyes, *Environmental Engineering Research*, 27(3), pp. 200429.
 198. Kucukcongar S., Alwindawi A.G.J., Turkyilmaz M., Ozaytekin I., 2023, Reactive dye removal by photocatalysis and sonophotocatalysis processes using Ag/TiO₂/Fe₃O₄ nanocomposite, *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(2), 103.
 199. Kausar A., Ijaz S., Rafaqat M., Dahshan A., Latif A.A., Bibi S., Al-Kadhi N.S., Alissa S.A., Nazir A., Iqbal M., 2023, Chitosan-cellulose composite for the adsorptive removal of anionic dyes: Experimental and theoretically approach, *Journal of Molecular Liquids*, 391, 123347.
 200. Pérez-Calderón J., Santos M.V., Zaritzky N., 2020, Synthesis, characterization and application of cross-linked chitosan/oxalic acid hydrogels to improve azo dye (Reactive Red 195) adsorption, *Reactive and Functional Polymers*, 155, 104699.

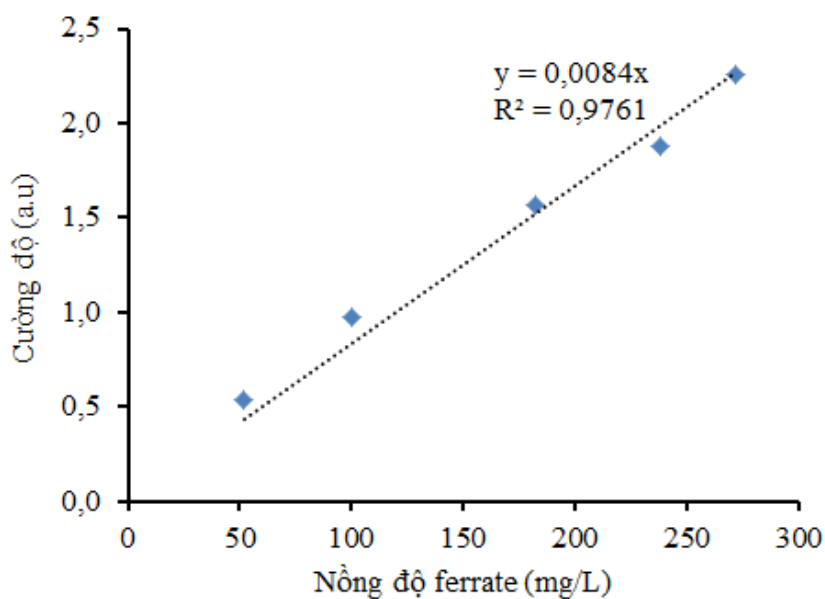
PHỤ LỤC

Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ ferrate.

Các mẫu ferrate(VI) được tiến hành đo UV-vis và xác định được cường độ đỉnh pic tại bước sóng 507 nm (bảng PL2.1). Sau đó các mẫu này được xác định nồng độ ferrate (VI) bằng phương pháp chuẩn độ Cromat. Kết quả đã xây dựng được đường chuẩn như trên hình PL2.1, phương trình phụ thuộc giữa nồng độ ferrate và cường độ như sau: $y = 0,0084x$ (3.1). Phương trình đường chuẩn có độ chính xác $R^2 = 0,9761$.

Bảng PL2.1. Cường độ hấp thụ quang của dung dịch ferrate tại bước sóng 507 nm.

Mẫu	Nồng độ dung dịch ferrate (mg/L)	Độ hấp thụ quang (a.u)
1	51,86	0,54
2	100,07	0,98
3	182,85	1,57
4	237,99	1,88
5	271,90	2,26



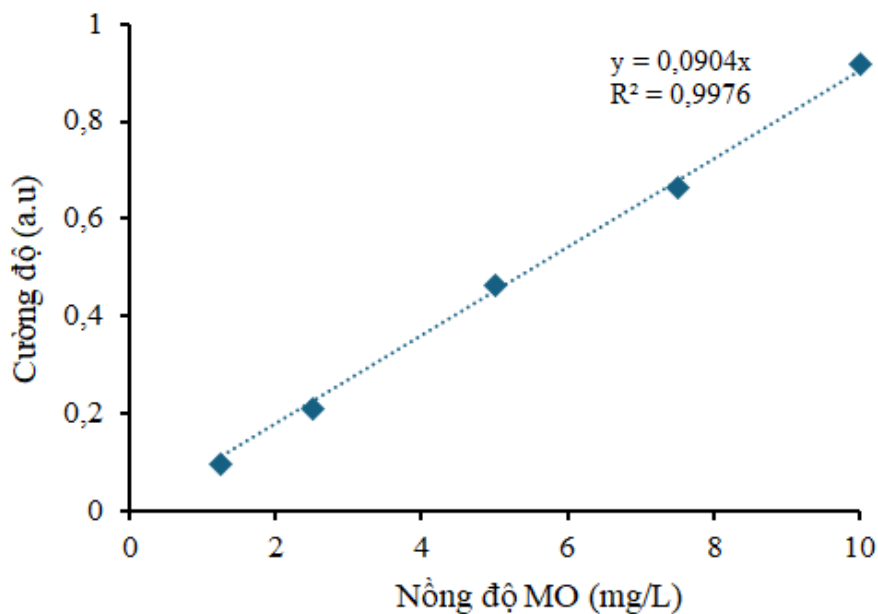
Hình PL2.1. Đường chuẩn xác định nồng độ dung dịch ferrate (VI).

Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ MO

Các mẫu MO được tiến hành đo UV-vis và xác định được cường độ đỉnh pic tại bước sóng 509 nm (bảng PL2.2). Kết quả đã xây dựng được đường chuẩn như trên hình PL2.3, phương trình phụ thuộc giữa nồng độ MO và cường độ hấp thụ quang như sau: $y = 0,0904x$ (Hình PL2.2). Phương trình đường chuẩn có độ chính xác $R^2 = 0,9976$.

Bảng PL2.2. Cường độ hấp thụ quang của dung dịch MO tại bước sóng 509 nm.

Mẫu	Nồng độ dung dịch MO (mg/L)	Độ hấp thụ quang (a.u)
1	10,00	0,916
2	7,50	0,662
3	5,00	0,463
4	2,50	0,210
5	1,25	0,096



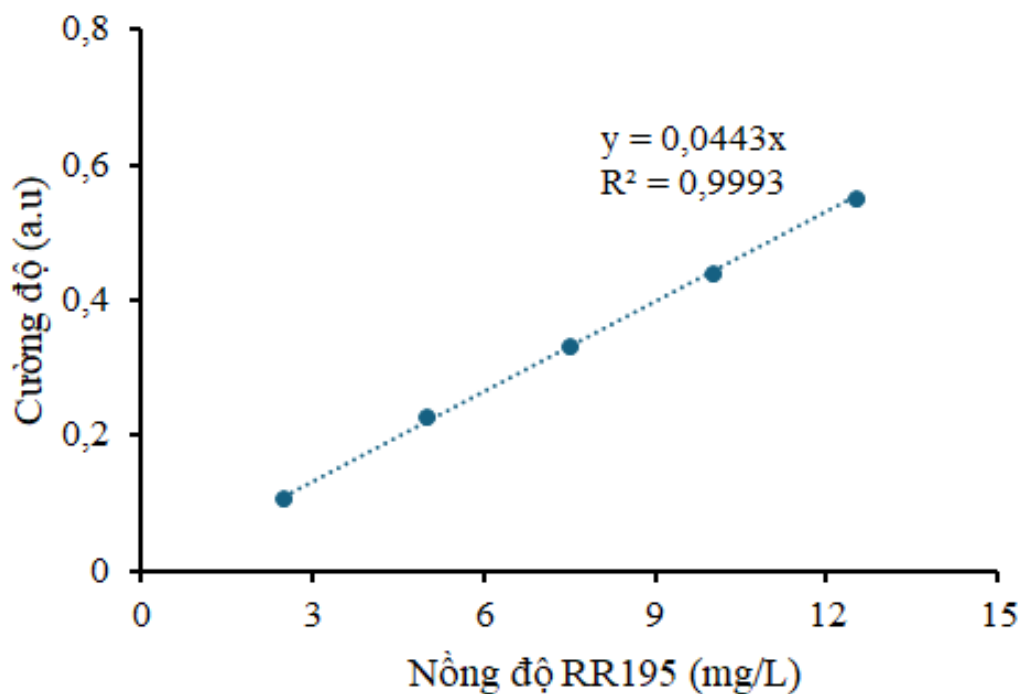
Hình PL2.2. Đường chuẩn xác định nồng độ dung dịch MO.

Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ RR195.

Các mẫu RR195 được tiến hành đo UV-vis và xác định được cường độ đỉnh pic tại bước sóng 545 nm (bảng PL2.3). Kết quả đã xây dựng được đường chuẩn như trên hình PL2.3, phương trình phụ thuộc giữa nồng độ RR 195 và cường độ hấp thụ quang như sau: $y = 0,0443x$ (Hình PL2.3). Phương trình đường chuẩn có độ chính xác $R^2 = 0,9993$.

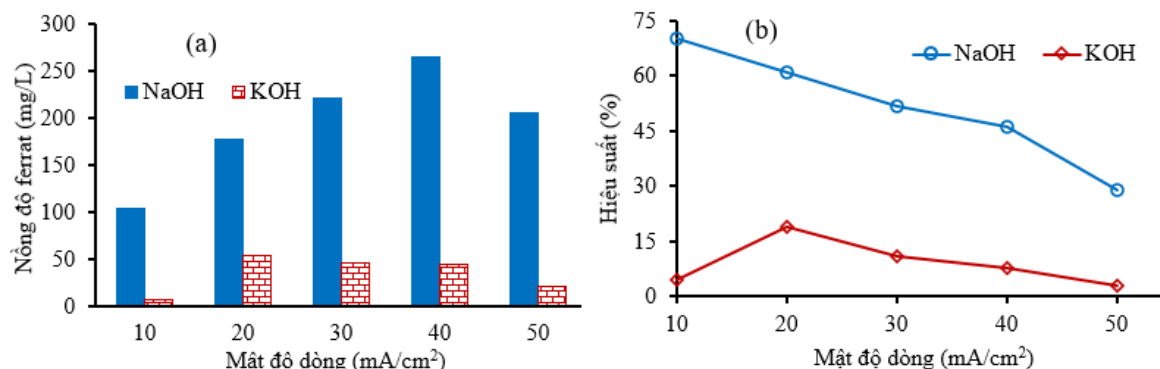
Bảng PL2.3. Cường độ hấp thụ quang của dung dịch RR195 tại bước sóng 545 nm.

Mẫu	Nồng độ dung dịch RR195 (mg/L)	Độ hấp thụ quang (a.u)
1	2,5	0,108
2	5,0	0,230
3	7,5	0,333
4	10,0	0,441
5	12,5	0,553



Hình PL2.3. Đường chuẩn xác định nồng độ dung dịch RR195.

So sánh tổng hợp ferrate trong dung dịch điện ly NaOH và KOH sử dụng điện cực gang xám.



Hình PL3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp trong dung dịch NaOH 14 M và dung dịch KOH 14 M.

(Điều kiện thí nghiệm: Thời gian điện phân 1 giờ, nhiệt độ tổng hợp 30 °C).

Khi so sánh hiệu suất tổng hợp ferrate trong dung dịch KOH 14 M và dung dịch NaOH 14 M cho thấy nồng độ ferrate và hiệu suất tổng hợp trong dung dịch NaOH 14 M cao hơn hẳn trong dung dịch KOH 14 M ở tất cả các mật độ dòng khảo sát.

Xác định độ dẫn điện của dung dịch điện ly NaOH.

Độ dẫn điện của dung dịch điện ly được xác định bằng phương pháp đo tổng trở ở vùng tần số cao. Độ dẫn điện của dung dịch được tính theo công thức (PL2.1) và các kết quả được thể hiện trên bảng PL3.1

$$\chi = \frac{l}{R.S} \quad (\text{PL2.1})$$

Trong đó: l là chiều dài của khối dung dịch điện ly (cm), S là tiết diện của khối dung dịch chất điện ly (cm²), R là điện trở dung dịch được xác định bằng phương pháp đo tổng trở (tần số: 8 MHz–1 kHz; biên độ: 5 mV).

Kết quả cho thấy độ dẫn điện của dung dịch NaOH tỷ lệ nghịch với nồng độ, nồng độ càng cao độ dẫn điện càng giảm. Độ dẫn điện tại nồng độ 8 M là cao nhất và đạt giá trị 0,345 S/cm, cao gấp 2,3 lần độ dẫn điện của dung dịch tại nồng độ 16 M. Điều này được giải thích do thực tế ở nồng độ NaOH cao thì độ nhớt của dung dịch càng tăng. Theo tài liệu [8], độ nhớt của dung dịch NaOH 8 M có giá trị 6,33 mPa.s trong khi độ nhớt của dung dịch NaOH 16 M có giá trị 34,65 mPa.s. Độ

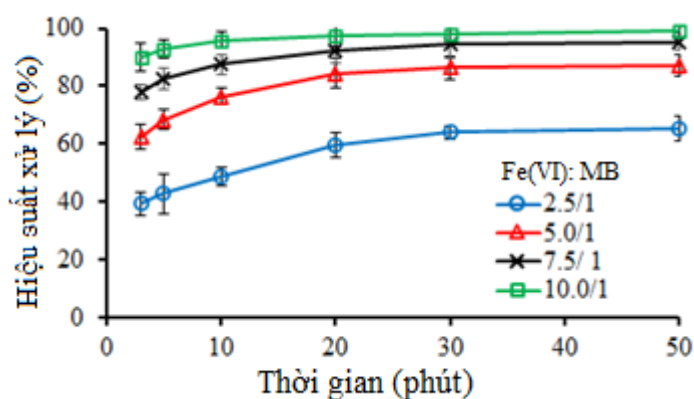
nhớt của dung dịch cao gây lên sự kém linh động các ion, điều này làm cho độ dẫn điện của dung dịch giảm.

Bảng PL3.1. Độ dẫn điện của dung dịch điện ly tại các nồng độ khác nhau.

Nồng độ NaOH (M)	R (Ω)	Độ dẫn điện (S/cm)	Độ nhớt (mPa.s)
8	18,33	0,345	6,33
10	24,13	0,262	10,52
12	29,47	0,214	16,74
14	34,68	0,182	25,17
16	42,49	0,148	34,65

Xử lý MB bằng ferrate .

Quá trình xử lý MB bằng ferrate được nghiên cứu ở các tỷ lệ mol Fe(VI)/MB thay đổi từ 2,5/1,0 đến 10/11 (hình PL3.2) theo thời gian ở pH=3. Kết quả cho thấy cả MB bị phân hủy chủ yếu trong vòng 3 – 5 phút đầu tiên ở tất cả các tỷ lệ mol Fe(VI)/MB.

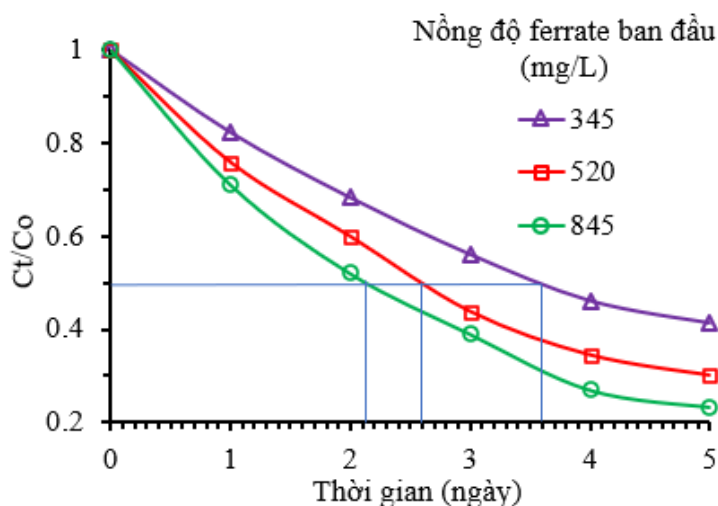


Hình PL3.2. Hiệu suất xử lý MB tại các tỷ lệ mol Fe(VI)/MB khác nhau.

Hiệu suất xử lý MB đạt lần lượt là 83 và 93 % sau 5 phút, 87 % và 96 % sau 10 phút ở tỷ lệ mol Fe(VI)/MB 7,5/1 và 10/1. Tiếp theo tăng thời gian từ 10 lên 50 phút thì hiệu suất xử lý MB tăng rất chậm. Tại các tỷ lệ mol Fe(VI)/MB thấp hơn 2,5/1 và 5,0/1, hiệu suất xử lý MB đạt 60 % và 84 % sau thời gian 20 phút, sau đó hầu như không đổi nếu tiếp tục tăng thời gian xử lý lên 50 phút. Ở cùng một thời

gian xử lý khác nhau, khi tăng tỷ lệ mol Fe(VI)/MB thì hiệu suất xử lý MB tăng. MB được xử lý gần như hoàn toàn sau 50 phút khi tỷ lệ mol Fe(VI)/MB lớn hơn 7,5/1. Như vậy điều kiện tối ưu để xử lý MB bằng ferrate tại pH = 3 là tỷ lệ mol Fe(VI)/MB lớn hơn 7,5/1.

Xác định thời gian bán hủy của ferrate.



Hình PL3.3. Suy giảm nồng độ ferrate theo ngày tại các nồng độ khác nhau.

Hình PL3.3 thể hiện sự suy giảm nồng độ theo ngày của các dung dịch ferrate với nồng độ ban đầu khác nhau bao gồm: 345, 520, và 845 mg/L. Thời gian bán hủy của các mẫu ferrate được xác định bằng phương pháp nội suy từ đồ thị thu được. Kết quả cho thấy mẫu dung dịch ferrate với nồng độ ban đầu 345, 520, và 845 mg/L có thời gian bán hủy lần lượt là 3,6 ngày (86,4 h), 2,6 ngày (62,4 h), 2,1 ngày (50,4 h).

Xác định giá trị TOC và COD của dung dịch MO trước và sau xử lý.

Để đánh giá quá trình khoáng hóa của MO, các phép đo tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC) và nhu cầu oxy hóa học (COD) của dung dịch MO ban đầu và sau xử lý 60 phút được thực hiện. Hiệu suất loại bỏ COD và TOC của các dung dịch được tính theo công thức (PL3.1) và (PL3.2). Các kết quả đo và tính toán được thể hiện trên bảng PL3.2.

$$H_{COD} = \frac{COD_0 - COD_t}{COD_0} \quad (PL3.1)$$

Trong đó COD_0 là chỉ số COD của dung dịch chất màu trước xử lý, COD_t là chỉ số COD của dung dịch chất màu sau xử lý ở thời gian t

$$H_{TOC} = \frac{TOC_o - TOC_t}{TOC_o} \quad (PL3.2)$$

Trong đó TOC_o là chỉ số TOC của dung dịch chất màu trước xử lý, TOC_t là chỉ số TOC của dung dịch chất màu sau xử lý ở thời gian t

Bảng PL3.2. Giá trị TOC và COD của dung dịch MO trước và sau 60 phút xử lý bằng ferrate.

Mẫu	TOC		COD	
	Giá trị đo được (mg/L)	Hiệu suất (%)	Giá trị đo được (mg/L)	Hiệu suất (%)
Trước xử lý	23	0	55	0
Sau xử lý 60 phút	10	57	18	67