

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

NGUYỄN ĐỨC ĐẠT ĐỨC

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI KHÓ PHÂN HỦY SINH HỌC
BẰNG CÔNG NGHỆ FENTON ĐIỆN HÓA XÚC TÁC Fe_3O_4/Mn_3O_4

Ngành: Kỹ thuật môi trường
Mã số ngành: 62520320

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH – NĂM 2024

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Nguyễn Tấn Phong

Người hướng dẫn 2:

Phản biện độc lập:

Phản biện độc lập:

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....

.....

vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

MỞ ĐẦU

1. Đặt vấn đề:

Nước thải đô thị và công nghiệp tại Việt Nam còn chưa được xử lý triệt để, đặc biệt là các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học [1][2]. Những chất này ảnh hưởng rất lớn đến sức khỏe con người và động vật, gây ung thư, tổn thương hệ thần kinh, rối loạn sinh sản, dị tật, quái thai, phá hủy hệ thống miễn dịch [3]. Công ước quốc tế Stockholm với sự tham gia của 179 quốc gia và vùng lãnh thổ trong đó có Việt Nam, cam kết phải xử lý triệt để, tiêu hủy, không sử dụng, không sản xuất và tàng trữ các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học [4].

Để xử lý các chất ô nhiễm này, công nghệ oxy hóa nâng cao thường được sử dụng, điển hình là các hệ thống oxy hóa Fenton [5]. Tuy nhiên, hạn chế quan trọng nhất của quá trình Fenton truyền thống là công nghệ phức tạp, sử dụng nhiều hóa chất, lượng bùn thải lớn, tốn nhiều điện tích cho hệ thống xử lý, lưu trữ hóa chất, xử lý bùn [6-8].

Trong nghiên cứu này, vật liệu từ tính Fe_3O_4/Mn_3O_4 được ứng dụng làm chất xúc tác dị thể cho công nghệ Fenton điện hóa để xử lý nước thải khó phân hủy sinh học với kỳ vọng giảm lượng hóa chất sử dụng, vật liệu sau xử lý có thể thu hồi và tái sử dụng bằng từ trường bên ngoài, giảm thể tích bùn thải, thu gọn công trình xử lý, giảm ô nhiễm môi trường.

2. Mục tiêu nghiên cứu:

Mục tiêu chính của luận án là nghiên cứu sử dụng vật liệu Fe_3O_4/Mn_3O_4 làm chất xúc tác cho công nghệ Fenton điện hóa để xử lý 3 loại nước thải khó phân hủy sinh học.

Mục tiêu cụ thể của luận án bao gồm 2 mục tiêu:

- (i) Xác định điều kiện xử lý tối ưu của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác Fe_3O_4/Mn_3O_4 cho 3 loại nước thải khó phân hủy sinh học, từ đó đề xuất dây chuyền công nghệ xử lý cho từng loại nước thải.
- (ii) Xác định cơ chế oxy hóa của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác Fe_3O_4/Mn_3O_4 .

3. Nội dung nghiên cứu:

Để đạt được mục tiêu đó, nghiên cứu đã thực hiện các nội dung công việc sau:

- (i) Chuẩn bị vật liệu Fe_3O_4/Mn_3O_4 và kiểm tra đặc tính của vật liệu này.

- (ii) Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tác động đến quá trình xử lý.
- (iii) Tối ưu hóa quá trình xử lý và đề xuất quy trình xử lý cho từng loại nước thải.
- (iv) Khảo sát sự ổn định và khả năng tái sử dụng vật liệu
- (v) Đề xuất cơ chế oxy hóa của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

4. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu:

Nghiên cứu tập trung vào các đối tượng sau: (i) Công nghệ Fenton điện hóa sử dụng xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$; (ii) Nước thải khó phân hủy sinh học bao gồm: nước thải dệt nhuộm, nước thải cà phê hòa tan, nước thải thuốc bảo vệ thực vật.

Phạm vi nghiên cứu của luận án là sử dụng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ làm chất xúc tác cho công nghệ Fenton điện hóa để xử lý 3 loại nước thải thực tế trong điều kiện phòng thí nghiệm.

5. Phương pháp nghiên cứu:

Bao gồm các phương pháp: tổng quan tài liệu, chuyên gia, mô hình hóa thực nghiệm, quy hoạch thực nghiệm, thống kê và xử lý số liệu. Nội dung chi tiết phương pháp nghiên cứu được trình bày ở chương 2.

6. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học:

- (i) Áp dụng công nghệ Fenton điện hóa với chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ vào để xử lý nước thải khó phân hủy sinh học.
- (ii) Áp dụng phương pháp tối ưu hóa để mô hình hóa quá trình Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$.
- (iii) Đề xuất cơ chế oxy hóa của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

Ý nghĩa thực tiễn:

Luận án này có thể mở ra hướng mới để xử lý các loại nước thải khó phân hủy sinh học một cách hiệu quả, góp phần bảo vệ môi trường. Luận án cũng đề xuất được quy trình xử lý nước thải khó phân hủy sinh học sử dụng công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$.

7. Tính mới của luận án

Luận án đã nghiên cứu sử dụng công nghệ mới chế tạo vật liệu kép $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ làm chất xúc tác cho quá trình Fenton điện hóa dị thể trong đó xúc tác Fe_3O_4 đóng vai trò tạo và duy trì các độ rỗng tăng cường khả năng oxy hoá các chất ô nhiễm còn xúc tác Mn_3O_4 được phủ bên ngoài để tăng cường diện tích bề mặt tiếp xúc nhằm mục đích nâng cao hiệu quả xử lý nước thải khó phân hủy sinh học, giảm lượng hóa chất sử dụng, giảm lượng bùn thải, tái sử dụng được chất xúc tác, giảm thời gian tách chất xúc tác.

Quá trình tối ưu hóa đã xác định được phương trình hồi quy và điều kiện xử lý tối ưu của các thông số: pH, hàm lượng chất xúc tác, và mật độ dòng điện.

Luận án đề xuất được cơ chế xúc tác của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ trong công nghệ Fenton điện hóa để tạo ra gốc $\bullet\text{OH}$, theo đó giữa Mn và Fe có sự liên hợp trong chu trình oxy hóa khử, đồng thời tìm ra các con đường tạo gốc $\bullet\text{OH}$ để oxy hóa các chất ô nhiễm trong nước thải.

Kết quả nghiên cứu từ luận án làm cơ sở đề xuất được dây chuyền công nghệ xử lý nước thải áp dụng quá trình Fenton điện hóa dị thể sử dụng vật liệu xúc tác kép $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ để xử lý các loại nước thải khó phân hủy sinh học.

7. Bố cục luận án

Luận án gồm 158 trang. Ngoài các phần mở đầu, kết luận, danh mục tài liệu tham khảo, danh mục các công trình khoa học đã công bố, phụ lục, luận án được bố cục thành 03 chương chính: Chương 1 - Tổng quan (38 trang) giới thiệu chung về các vấn đề liên quan đến luận án, Chương 2 – Nội dung và phương pháp nghiên cứu (24 trang) trình bày sơ đồ nghiên cứu, các nội dung và phương pháp nghiên cứu; Chương 3- Kết quả và thảo luận (94 trang) trình bày các kết quả khảo sát, nhận xét, so sánh, bàn luận, và kết luận.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1.1 Các loại nước thải khó phân hủy sinh học

1.1.1 Nước thải cà phê

Nước thải từ quá trình sản xuất cà phê hòa tan chứa một lượng lớn chất hữu cơ, dinh dưỡng và màu hữu cơ cao. Trong nước thải cà phê còn chứa các thành phần hữu cơ khó phân hủy sinh học có nguồn gốc từ hạt cà phê như (caffeine, lipid, acid chlorogenic, melanoidin) và các đại phân tử (lignin, pectin, tannin, acid

humic, polysaccharides và protein). Đặc tính nguồn thải được trình bày trong bảng 1.1.

1.1.2 Nước thải dệt nhuộm

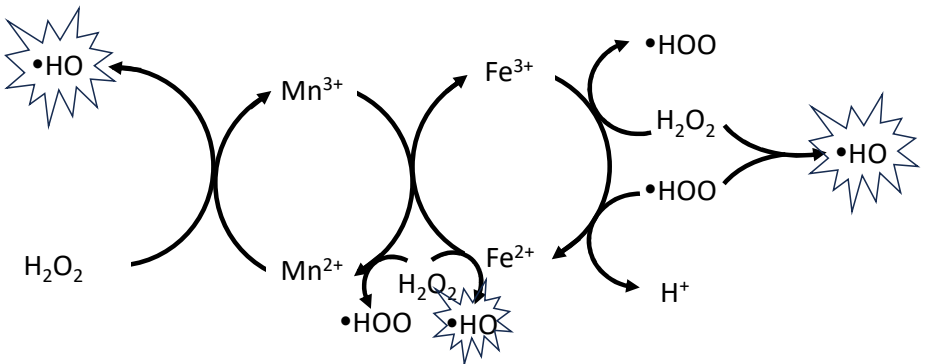
Nước thải từ quá trình dệt nhuộm có đặc tính như sau: (i) Độ màu cao và thay đổi theo mặt hàng sản xuất; (ii) Lưu lượng và tải lượng các chất ô nhiễm không ổn định; (iii) Các chất tẩy rửa làm pH nước thải tăng cao, dao động từ 9 – 11; (iv) Các hóa chất độc hại chứa kim loại nặng, màu nhuộm, chất điện ly...; (v) Ngoài ra, nước thải còn chứa nhiều chất rắn khác như vải vụn, bụi bông, xơ sợi... Đặc tính nguồn thải này được trình bày trong bảng 1.2.

1.1.3 Nước thải thuốc trừ sâu

Thành phần ô nhiễm trong nguồn thải chứa các loại thuốc BVTV như carbonat hữu cơ, phosphat hữu cơ,... các loại dung môi như xylen, hóa chất thuộc nhóm halogen, benzen, và những chất dễ bay hơi. Nhìn chung, nước thải từ quá trình sản xuất thuốc BVTV thường có những đặc tính sau: (i) độ độc tính cao, mùi khó chịu, COD cao, và tỷ lệ BOD₅/COD thấp; (ii) lưu lượng nước thải phát sinh ít; (iii) thành phần các chất gây ô nhiễm chủ yếu là chất hữu cơ, và những chất dễ bay hơi.

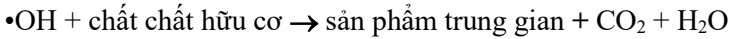
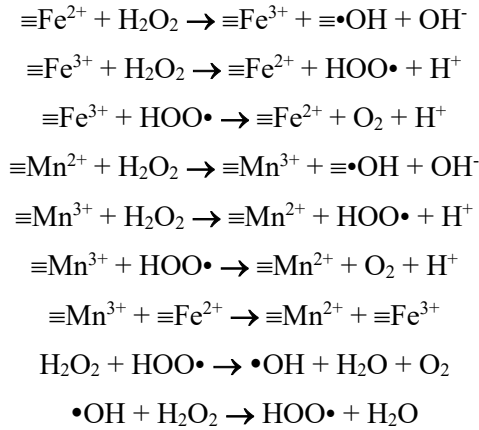
1.2 Công nghệ Fenton điện hóa xúc tác dị thể

Cơ chế xúc tác cho phản ứng Fenton do tương tác của Fe và Mn cũng được mô tả trong nhiều nghiên cứu trước đây. Theo đó, tác nhân oxi hóa chính trong trường hợp này là Mn và Fe đóng vai trò liên hợp với Mn để chuyển Mn³⁺ thành Mn²⁺. Cơ chế này được mô tả trong hình 1.7.



Hình 1.1 Cơ chế xúc tác của Fe₃O₄/Mn₃O₄ trong phản ứng Fenton

Khi tham gia phản ứng vào quá trình Fenton điện hóa xúc tác dị thể, các phản ứng diễn ra trên bề mặt chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ có thể tóm tắt theo cơ chế Haber - Weiss như sau:



(Ký hiệu \equiv đại diện cho bề mặt chất xúc tác)

1.3 Quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hóa bằng phần mềm Modde 5.0

Phần mềm Modde 5.0 được phát hành vào năm 1999 bởi công ty Umetrics AB. Modde 5.0 cung cấp các công cụ giúp phân tích các mối quan hệ đa biến phức tạp theo một cách trực quan và dễ hiểu. Một số tính năng ưu việt của phần mềm có thể kể đến như sau: (i) lập kế hoạch thực nghiệm; (ii) đánh giá chất lượng số liệu theo các kiểm định thông dụng; (iii) phân tích tương quan và hồi quy; (iv) có thể xuất đồ thị theo tùy biến người dùng; (v) xác định được điểm cực trị của mô hình.

Quá trình tối ưu hóa được thực hiện qua 3 bước: (i) Thí nghiệm sàng lọc: trong giai đoạn này nghiên cứu loại bỏ bớt các yếu tố ít ảnh hưởng, thu gọn mô hình. (ii) Leo dốc tìm vùng cực trị: nhiệm vụ cơ bản là xác định giá số cho từng biến thí nghiệm. (iii) Thí nghiệm bề mặt đáp ứng: khi đã xác định được vùng lân cận cực trị, tiến hành các thí nghiệm để mô hình hóa mối quan hệ giữa đầu vào và đầu ra dưới dạng hàm số hồi quy bậc 2.

CHƯƠNG 2 NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Nội dung nghiên cứu

Nội dung 1 – chuẩn bị mô hình, vật liệu, mẫu nước: Nghiên cứu bắt đầu bằng việc khảo sát các nguồn tài liệu liên quan để chọn lựa phương án thực hiện, thông số thí nghiệm phù hợp. Từ đó, mô hình thực nghiệm được tính toán, chọn lựa các thông số vận hành. Phương pháp chế tạo vật liệu cũng được tìm hiểu và chọn lựa phương pháp phù hợp với điều kiện thực tế. Do vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ chưa được thương mại hóa nên luận án phải tổng hợp vật liệu này, đồng thời kiểm tra đặc tính của vật liệu vừa tổng hợp để xác định vật liệu này có đặc tính tương đương với các nghiên cứu trước đây. Các phân tích đặc trưng vật liệu bao gồm: XRD, XRF, TEM, EDX, TEM, BET, từ tính bão hòa, pH_{Hpzc}. Nước thải đầu vào cũng được tiền xử lý và phân tích các thông số đặc tính của từng nguồn thải.

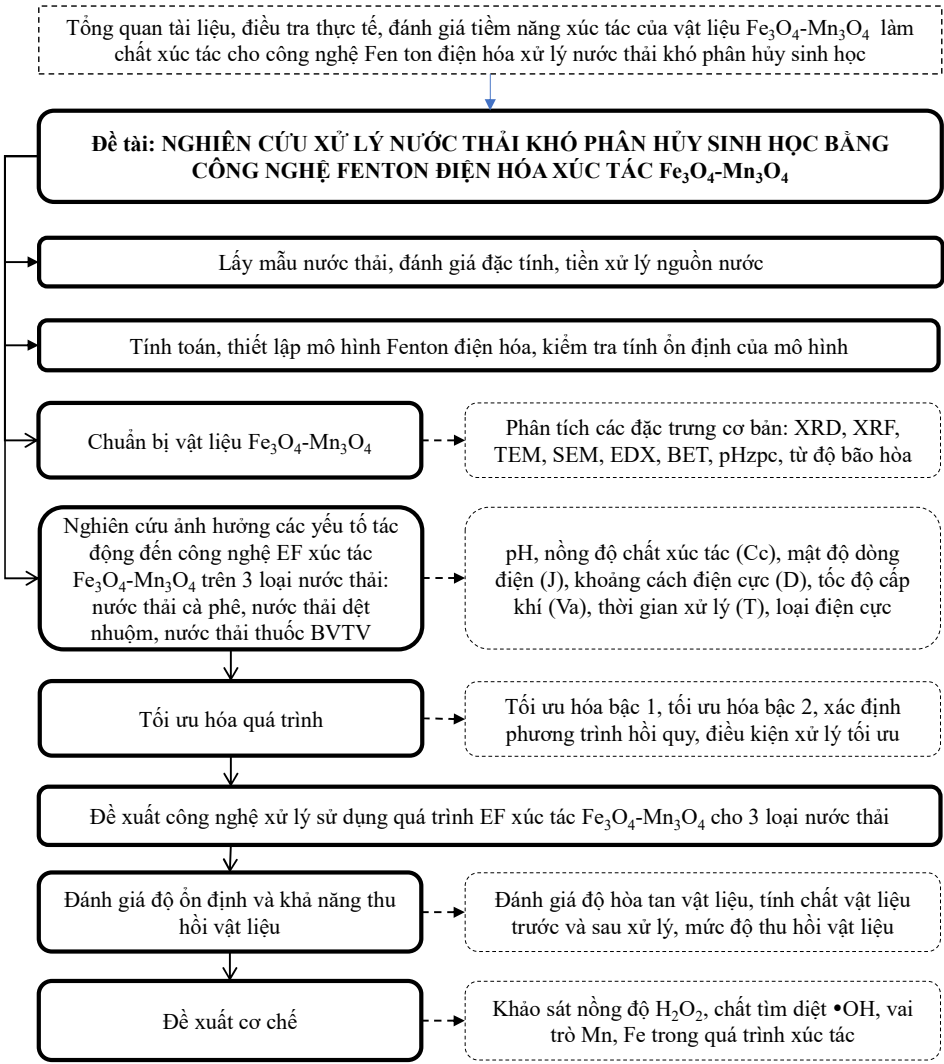
Nội dung 2 - khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tác động đến quá trình xử lý: Nội dung này bắt đầu bằng việc khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tác động đến công nghệ xử lý trên 3 loại nước thải bao gồm: nước thải cà phê, nước thải dệt nhuộm và nước thải thuốc BVTV.

Nội dung 3 - tối ưu hóa quá trình xử lý: Dựa trên các dữ liệu khảo sát này, nghiên cứu tiến hành sàng lọc các yếu tố ảnh hưởng để chọn lọc những yếu tố có ảnh hưởng lớn đến công nghệ. Tiếp theo, quá trình tối ưu hóa bậc 2 được sử dụng để xác định điều kiện xử lý tối ưu của các yếu tố ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý. Tiếp theo luận án đề xuất công nghệ xử lý áp dụng công nghệ EF xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ cho từng loại nước thải.

Nội dung 4 - khảo sát độ bền và sự ổn định của vật liệu: Thí nghiệm xác định mức độ hòa tan sắt và mangan được thực hiện, vật liệu sau thí nghiệm được phân tích XRD, TEM, XRF để đánh giá sự ổn định của vật liệu sau nhiều lần tái sử dụng. Thí nghiệm tái sử dụng vật liệu sau nhiều lần xử lý cũng được khảo sát nhằm đánh giá mức độ hao hụt vật liệu.

Nội dung 5 - đề xuất cơ chế oxy hóa của công nghệ: 3 thí nghiệm hỗ trợ cho việc đề xuất cơ chế bao gồm: thí nghiệm khảo sát nồng độ H_2O_2 , thí nghiệm

khảo sát ảnh hưởng của các chất tìm diệt $\bullet\text{OH}$, thí nghiệm khảo sát vai trò của Fe_3O_4 và Mn_3O_4 trong hệ thống. Các nội dung nghiên cứu được thể hiện trong hình 2.1.



Hình 2.1 Sơ đồ nội dung nghiên cứu

2.2 Vật liệu nghiên cứu

Nước thải dệt nhuộm: Nước thải dệt nhuộm được lấy mẫu trực tiếp tại bể điều hòa của trạm xử lý nước thải, Công ty CP Đầu tư – Thương mại – Dệt may Thành

Công, sau đó được lọc sơ bộ để loại bỏ cặn lơ lửng và phân tích một số thông số cần thiết. Kết quả phân tích được trình bày ở bảng 2.2.

Bảng 2.1. Đặc tính nước thải dệt nhuộm

Thông số	Đơn vị	Giá trị (n=3)
pH	-	9.1 ± 1.2
TSS	mg/l	45 ± 9.6
COD	mgO ₂ /l	560 ± 32
BOD ₅	mgO ₂ /l	272 ± 36
Độ màu	Pt-Co	2368 ± 28
TDS	mg/l	1680 ± 324
SO ₄ ²⁻	mg/l	973 ± 124
Cl ⁻	mg/l	112 ± 28

Nước thải cà phê hòa tan: Nước thải được thu tại điều hòa của trạm xử lý nước thải công ty VinaCafé. Nước thải được đưa về phòng thí nghiệm và đưa qua mô hình lọc sinh học kỵ khí, lọc sinh học hiếu khí. Kết quả phân tích mẫu nước thải sau xử lý sinh học được trình bày trong Bảng 2.3.

Bảng 2.2. Đặc tính nước thải sản xuất cà phê hòa tan

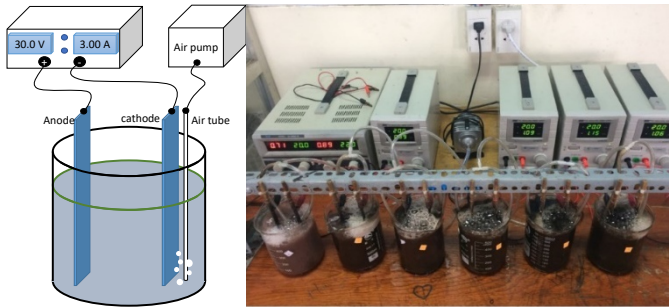
Thông số	Đơn vị	Đầu vào (n=3)	Sau xử lý sinh học (n=3)
pH	-	5.6-6.3	7.5 ± 0.4
Độ màu	Pt - Co	3,112 ± 122	842 ± 50
COD	mg/l	3,463 ± 96	350 ± 56
BOD ₅	mg/l	1,788 ± 214	24 ± 12
TOC	mg/l	-	102 ± 2
TDS	mg/l	-	762 ± 68
SO ₄ ²⁻	mg/l	245 ± 26	274 ± 44
Cl ⁻	mg/l	165 ± 83	171 ± 68

Nước thải chất bảo vệ thực vật: Nước thải được thu ngay sau quá trình pha chế thuốc BVTV Timono 100WP tại KCN Nhân Trạch 1. Nước thải được mang về phòng thí nghiệm và tiến hành keo tụ bằng phèn sắt để loại bỏ cặn lơ lửng. Đặc tính nước thải được trình bày trong bảng 2.4. Nước thải sau keo tụ được chứa trong các bình tối, lưu trữ ở nhiệt độ 4 °C, và bảo quản tránh ánh sáng mặt trời trước khi thực hiện thí nghiệm.

Bảng 2.3. Đặc tính nước thải thuốc BTVT

Thông số	Đơn vị	Đầu vào	Sau keo tụ
pH	-	6.3 – 6.6	7.1 – 7.5
COD	mg/l	862 ± 65	264 ± 36
BOD ₅	mg/l	56	32
IMI	mg/l	-	24.8
SS	mg/l	275 ± 36	36 ± 13
Dầu tổng	mg/l	12.6 ± 8	1.3 ± 0.7
Chất hoạt động bề mặt	mg/l	0.45	0.12
SO ₄ ²⁻	mg/l	23	21
Cl ⁻	mg/l	12.6	16.3

2.3 Thí nghiệm fenton điện hóa xúc tác Fe₃O₄/Mn₃O₄



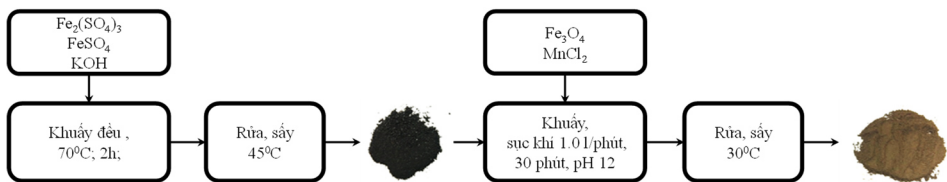
Hình 2.2 Mô hình Fenton điện hóa

Cấu tạo mô hình: Mô hình bao gồm: 1 cốc thủy tinh 500 ml, điện cực với diện tích nhúng chìm 56 cm², (3 loại điện cực được sử dụng bao gồm: điện cực than chì, điện cực platin, điện cực BDD), bộ nguồn phát điện 1 chiều (0-30 V, 0-3A, QJ3005XEH, QJE, Taiwan), máy thổi khí (0 – 10 lphút, HIRISI, China) (hình 2.2), ống phân phối khí kích thước lỗ 0.1 mm, lưu lượng kế LZQ-3.

2.4 Phương pháp nghiên cứu

2.4.1 Tổng hợp và kiểm tra đặc tính vật liệu Fe₃O₄/Mn₃O₄

Vật liệu Fe₃O₄/Mn₃O₄ được tổng hợp theo phương pháp kết tủa và tẩm theo đề xuất của Silva và cộng sự [10].



Hình 2.3 Quy trình chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ theo đề xuất của G.C. Silva

Các đặc trưng vật liệu được xác định bằng các phân tích sau: XRD, XRD, TEM, SEM, EDX, BET, ICP-MS, từ tính bão hòa, pH_{pzc}.

2.4.2 Nghiên cứu xử lý nước thải khó phân hủy sinh học bằng công nghệ EF xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$

Quy trình nghiên cứu này được trình bày trong hình 2.5. Với các kết quả tổng quan tài liệu, nghiên cứu tiến hành lập kế hoạch khảo sát ảnh hưởng từng yếu tố đến công nghệ xử lý. Kế hoạch khảo sát được trình bày trong bảng 2.5, 2.6, 2.7.

Thí nghiệm sàng lọc được thực hiện nhằm xác định các yếu tố tác động mạnh đến quá trình xử lý và loại bỏ các yếu tố ít tác động đến quá trình xử lý.

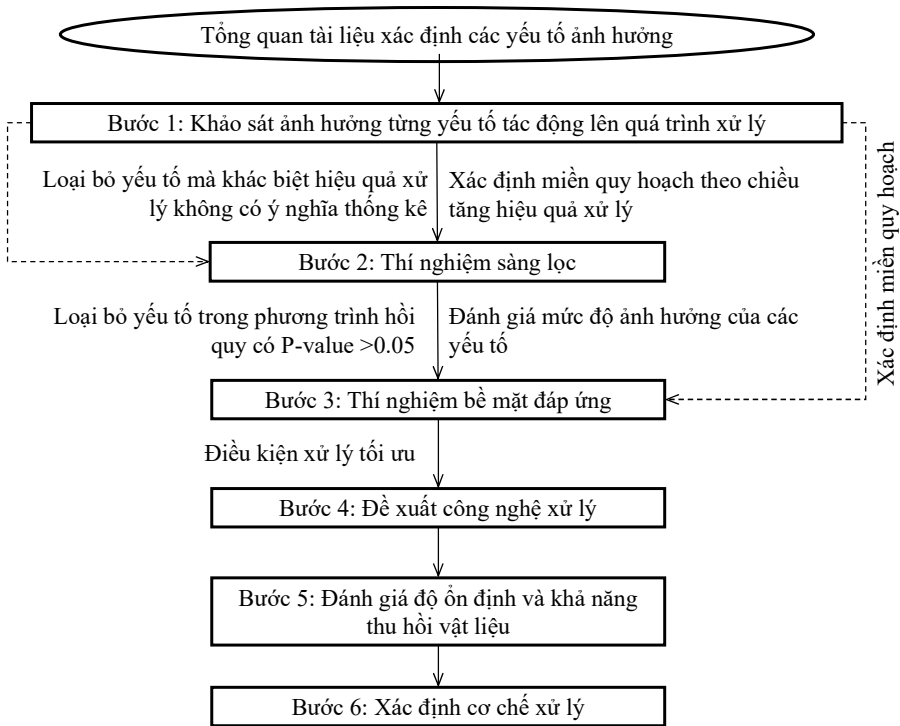
Thí nghiệm bề mặt đáp ứng được thực hiện để xác định phương trình hồi quy bậc 2, từ đó tính toán được điều kiện xử lý tối ưu cho quá trình xử lý. Miền quy hoạch được chọn lựa xung quanh cực trị khảo sát ở bước 1.

Tiếp theo, nghiên cứu tiến hành đánh giá độ bền và khả năng thu hồi vật liệu bằng phương pháp từ tính. Với kết quả thu được từ các bước trên, 3 sơ đồ dây chuyền công nghệ xử lý cho 3 loại nước thải được đề xuất.

Cuối cùng, luận án đề xuất cơ chế cho quá trình oxy hóa của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ để xử lý nước thải khó phân hủy sinh học.

2.4.3 Phương pháp phân tích mẫu

Độ màu được xác định bằng phương pháp quang phổ theo SMEWW 2120C. COD được phân tích bằng phương pháp quang phổ theo SMEWW – 5220 D. BOD₅ được phân tích theo phương pháp ủ theo SMEWW – 5210B. TOC được đo bằng thiết bị phân tích TOC Analyzer - Shimadzu Total Organic Carbon Analyser (TOC-VVPH/CPN model). Fe^{2+} và Mn^{2+} được xác định bằng phương pháp quang phổ theo SMEWW 3500-Fe B, và SMEWW 3500-Mn B. Imidacloprid được xác định bằng phương pháp HPLC. Nồng độ H_2O_2 được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với KMnO_4 . Thông tin chi tiết các loại hóa chất sử dụng được trình bày trong bảng 2.6.



Hình 2.4 Quy trình nghiên cứu xử lý nước thải khó phân hủy sinh học

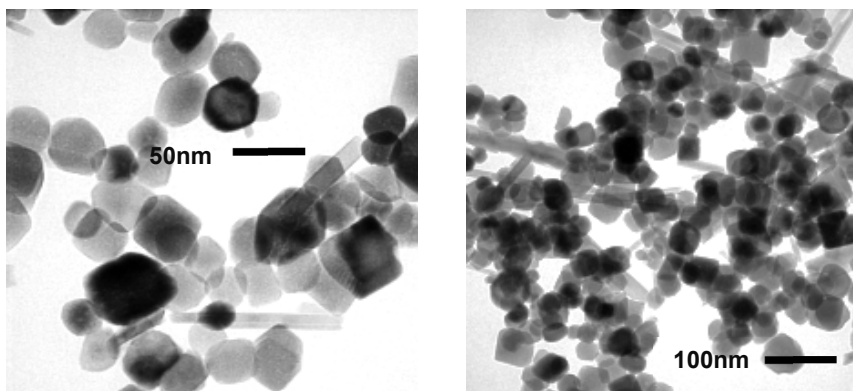
2.4.4 Phương pháp thống kê và xử lý số liệu

Các tính toán thông dụng như trung bình cộng, độ lệch chuẩn, hiệu quả xử lý, lượng điện năng tiêu thụ, kích thước trung bình của tinh thể được tính toán bằng phần mềm Microsoft Excel 365. Kiểm định sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa các cặp giá trị trung bình được thực hiện bằng phần mềm IBM Statistic 22. Phần mềm Modde 5.0 được sử dụng để lập kế hoạch thực nghiệm, phân tích ANOVA để xác định độ tin cậy của mô hình, tính toán tương quan hồi quy để tìm phương trình hồi quy, xác định cực trị mô hình. Các đồ thị tương quan được thể hiện bằng phần mềm Origin Pro 8.5.1, đồ thị thống kê, đồ thị mặt đáp ứng, đồng mức được vẽ bằng phần mềm Modde 5.0.

CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kiểm tra đặc tính vật liệu

Vật liệu tổng hợp thu được có màu nâu đỏ, bột mịn. Từ giản đồ XRD (Hình 3.1) cho thấy trong hỗn hợp vật liệu có cả Fe_3O_4 và Mn_3O_4 . Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ cho thấy các đỉnh phổ của chúng phù hợp về vị trí và cường độ tương đối của 2 giản đồ Fe_3O_4 và Mn_3O_4 . Ảnh TEM cho thấy hạt có hình thái bát diện đặc trưng của Fe_3O_4 và Mn_3O_4 . Kích thước trung bình của tinh thể là 26.4 nm, kích thước của hạt vật liệu là 35.8 nm. Phân tích EDS và XRF trong Hình 3.4 và Bảng 3.2 cho thấy các nguyên tố Fe, Mn, O xuất hiện đồng thời trong vật liệu, tỷ lệ Mn lớn hơn nhiều so với Fe (86.76% và 12.14%). Kết quả phân tích ICP-MS cho thấy khối lượng $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ là tương đương. Điều này cho thấy Mn_3O_4 bao bọc hầu hết bên ngoài các tinh thể Fe_3O_4 . Kết quả phân tích BET cho thấy diện tích bề mặt riêng vật liệu là $16.766 \text{ m}^2/\text{g}$; thể tích lỗ rỗng = $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$, kích thước lỗ rỗng 3.2 nm. Giá trị từ tính bão hòa đạt 56.327 emu/g .

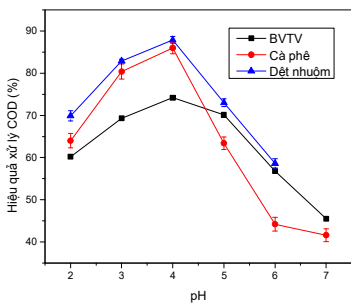


Hình 3.1 Ảnh TEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$

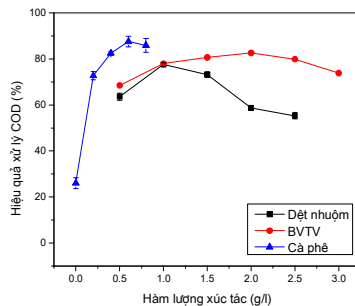
3.2 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý

3.2.1 Ảnh hưởng của pH

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý được thể hiện trong hình 3.7 và 3.8. Theo đó cả 3 loại nước thải đều đạt hiệu quả tốt ở pH từ 3.0 – 5.0, tốt nhất ở pH 4.0 tương ứng với hiệu quả xử lý các loại nước thải là: nước thải dệt nhuộm 87.9%; nước thải cà phê 86 % COD, 94.8% độ màu; nước thải thuốc BVTV 74.2% COD.



Hình 3.2 Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD

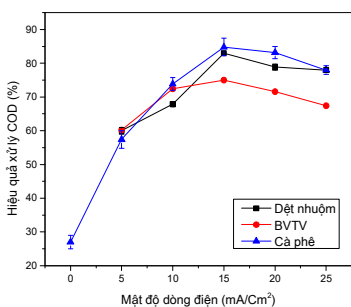


Hình 3.3 Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu quả xử lý COD

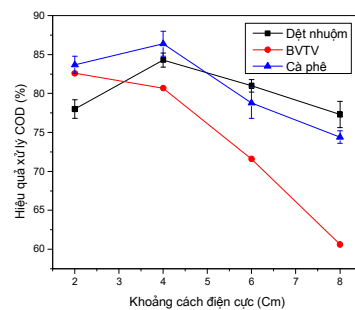
3.2.2 Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác

Hình 3.9, 3.10 thể hiện kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu quả xử lý COD và độ màu. Đối với nước thải dệt nhuộm, với nồng độ xúc tác 1.0 g/l, hiệu quả xử lý COD đạt 77.6%, hiệu suất xử lý độ màu đạt 96.6%. Đối với nước thải cà phê, với nồng độ xúc tác 0.6 g/l, hiệu quả xử lý COD đạt 87.6%, hiệu suất xử lý độ màu đạt 93.9%. Đối với nước thải thuốc BTV, với nồng độ xúc tác 2.0 g/l, hiệu quả xử lý COD đạt 82.6%.

3.2.3 Ảnh hưởng của mật độ dòng điện



Hình 3.11 Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến hiệu quả xử lý COD



Hình 3.13 Ảnh hưởng của khoảng cách điện cực đến hiệu quả xử lý COD

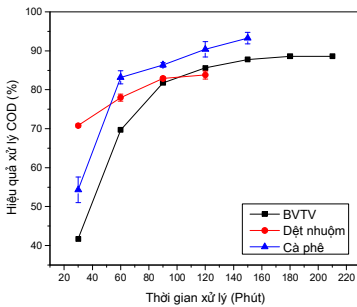
Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến hiệu quả xử lý được thể hiện trong hình 3.11, 3.12. Trong khoảng 10 – 20 mA/cm², cả 3 loại nước thải đều cho hiệu quả xử lý tốt. Tại mật độ dòng 15 mA/cm² hiệu quả xử lý COD và độ màu đạt cao

nhất, cụ thể như sau: nước thải dệt nhuộm: 83% COD và 87% độ màu; nước thải cà phê: 84.8% COD và 93.7% độ màu; nước thải thuốc BVTV: 75% COD.

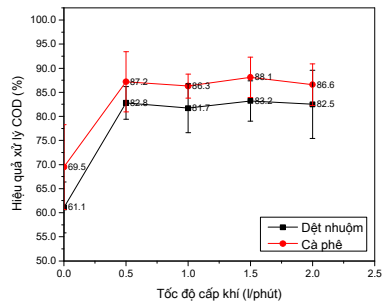
3.2.4 Ảnh hưởng của khoảng cách điện cực

Ảnh hưởng của khoảng cách điện cực được thể hiện trong hình 3.13 và 3.14. Khoảng cách điện cực 4 cm được xác định là phù hợp cho quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm (84.3% COD, 97.2% độ màu), và cà phê (86.4% COD, 93.4% độ màu). Trong khi đó nước thải thuốc BVTV lại cho thấy khoảng cách điện cực 2 cm đạt hiệu quả tốt hơn (82.6% COD)

3.2.5 Ảnh hưởng của thời gian xử lý



Hình 3.4 Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý COD



Hình 3.17. Ảnh hưởng của tốc độ cấp khí đến hiệu quả xử lý COD

Hình 3.15, 3.16 thể hiện kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của thời gian xử lý đến hiệu quả xử lý. Đối với nước thải dệt nhuộm, hiệu quả xử lý tốt nhất ở thời gian 90 phút cho COD và độ màu lần lượt là 82.9% và 86.5%. Đối với nước thải cà phê, hiệu quả xử lý tốt nhất ở thời gian 60 phút cho COD và độ màu lần lượt là 86.4% và 94.1%. Đối với nước thải thuốc BVTV, hiệu quả xử lý tốt nhất ở thời gian 150 phút cho COD là 87.6.

3.2.6 Ảnh hưởng của tốc độ dòng khí

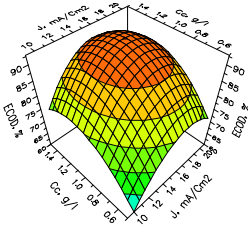
Hình 3.17 thể hiện hiệu quả xử lý ở các giá trị cấp khí khác nhau. Kết quả khảo sát cho thấy thí nghiệm có cấp khí có hiệu quả rõ ràng so với thí nghiệm không cấp khí. Hiệu quả xử lý COD tăng từ 60.1% trong trường hợp không cấp khí lên hơn 80% trong trường học có cấp khí. Tuy nhiên, việc thay đổi tốc độ cấp khí trong khoảng 0.5 – 2.0 lít/phút không làm tăng hiệu quả xử lý rõ rệt.

3.2.7 Ảnh hưởng của loại điện cực

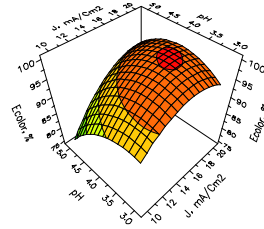
Nhằm nâng cao hiệu quả xử lý, 3 loại anode than chì, platin, kim cương pha tạp boron được sử dụng trong thí nghiệm để so sánh khả năng phối hợp với công nghệ EF xúc tác Fe_3O_4/Mn_3O_4 . Hình 3.51 cho thấy, trong tất cả các khảo sát, điện cực than chì và điện cực Platinum cho hiệu suất phân hủy tương tự lần lượt là 88.4% và 89.5%. Quá trình xử lý đạt hiệu quả nhất với các điện cực BDD (92.3%) tương ứng giá trị COD sau xử lý là 20 mg/l.

3.3 Tối ưu hóa quá trình xử lý nước thải

3.3.1 Tối ưu hóa quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm



Hình 3.5 Đồ thị mặt đáp ứng của hiệu quả xử lý COD



Hình 3.6 Đồ thị mặt đáp ứng của hiệu quả xử lý độ màu

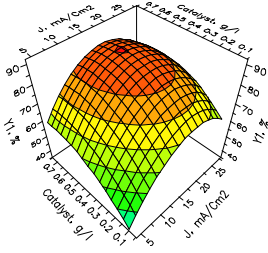
3 yếu tố ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý là pH, hàm lượng xúc tác, mật độ dòng điện. 2 hàm mục tiêu được chọn lựa là hiệu quả xử lý COD (Y_1) và hiệu quả xử lý độ màu (Y_2). Kế hoạch thực nghiệm Box-Behnken được sử dụng để tối ưu hóa bậc 2. Phương trình hồi quy thu nhận được là:

$$Y_1 = 91.033 + 5.850X_1 - 3.763X_2 + 5.937X_3 - 9.417X_1^2 - 10.042X_2^2 - 9.042X_3^2 \quad (3.1)$$

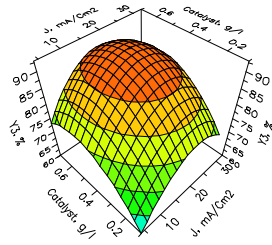
$$Y_2 = 97.300 + 5.325X_1 - 3.463X_2 + 5.638X_3 - 4.800X_1^2 - 4.475X_2^2 - 13.725X_3^2 + 3.325X_1X_2 \quad (3.2)$$

Đồ thị bề mặt đáp ứng 3.22, 3.23 cho thấy các đồ thị đều có dạng hình chuông, chứng tỏ có cực trị trong vùng quan sát. Bằng phần mềm Modde 5.0, việc xác định điều kiện xử lý tối ưu dễ dàng được thực hiện. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu là pH = 3.8, liều lượng chất xúc tác = 1.1 g/L, và mật độ dòng điện = 17.0 mA/cm², tương ứng với hiệu suất loại bỏ COD là 93.2% và độ màu là 99.6%.

3.3.2 Tối ưu hóa quá trình xử lý nước thải cà phê



Hình 3.7 Đồ thị mặt đáp ứng của hiệu quả xử lý COD



Hình 3.8 Đồ thị mặt đáp ứng của hiệu quả xử lý TOC

3 yếu tố ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý là pH, hàm lượng xúc tác, mật độ dòng điện. 3 hàm mục tiêu được chọn lựa là hiệu quả xử lý COD (Y_1), hiệu quả xử lý độ màu (Y_2), và hiệu quả xử lý TOC (Y_3). Kế hoạch thực nghiệm Box-Behnken được sử dụng để tối ưu hóa bậc 2. Phương trình hồi quy thu nhận được là:

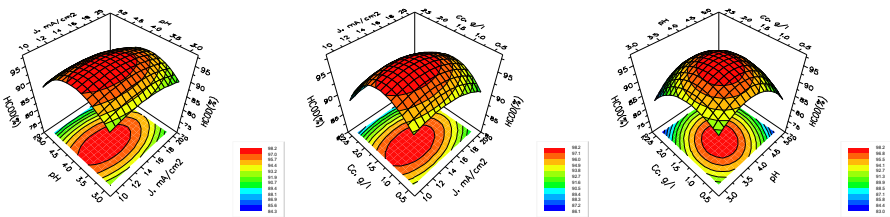
$$Y_1 = 84.27 + 7.96X_1 - 7.25X_2 + 9.86X_3 - 18.79X_1^2 - 10.27X_2^2 - 8.40X_3^2 \quad (3.3)$$

$$Y_2 = 94.07 + 10.01X_1 - 3.69X_2 + 4.23X_3 - 12.77X_1^2 - 6.32X_2^2 - 4.75X_3^2 \quad (3.4)$$

$$Y_3 = 91.03 + 5.80X_1 - 3.76X_2 + 5.93X_3 - 9.42X_1^2 - 10.04X_2^2 - 9.04X_3^2 \quad (3.5)$$

Sử dụng phần mềm Modde 5.0 để xác định điều kiện tối ưu, kết quả đạt được là: pH = 3.7, mật độ dòng điện = 19.6 mA/cm², chất xúc tác = 0.5 g/L. Tại điều kiện này, hiệu suất xử lý tối ưu của Y_1 , Y_2 , Y_3 lần lượt là 87.9%, 97.7% và 93.3%, tương ứng với giá trị COD = 42.31 mg/L, độ màu = 19.46 Pt – Co và TOC = 6.82 mg/L. Các giá trị độ màu và COD trong nước thải sau xử lý đáp ứng được QCVN 40: 2011/BTNMT, cột A.

3.3.3 Tối ưu hóa quá trình xử lý nước thải thuốc BTVT



Hình 3.9 Đồ thị bề mặt đáp ứng của các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý COD – Nước thải thuốc BTVT

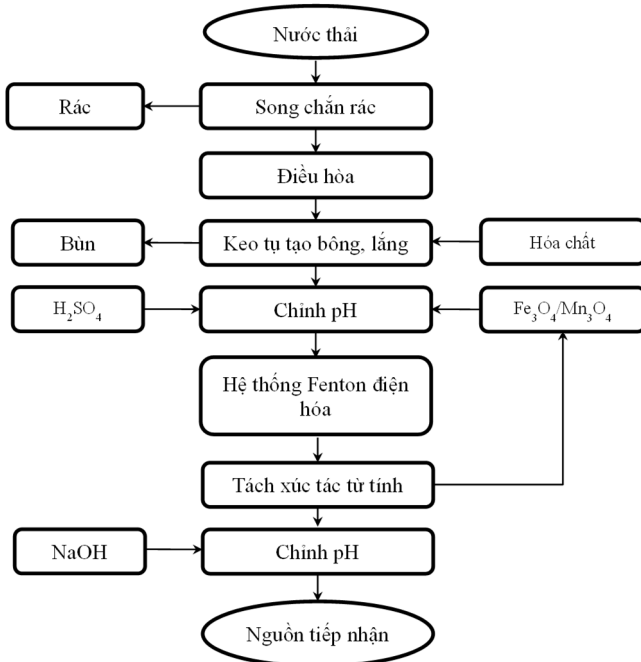
3 yếu tố ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý là pH, hàm lượng xúc tác, mật độ dòng điện. 2 hàm mục tiêu được chọn lựa là hiệu quả xử lý COD (Y_1) và hiệu quả xử lý độ màu (Y_2). Kế hoạch thực nghiệm Box-Behnken được sử dụng để tối ưu hóa bậc 2. Phương trình hồi quy thu nhận được là:

$$Y_1 = 97.667 - 1.950X_1 - 1.988X_2 - 1.488X_3 - 6.921X_1^2 - 5.846X_2^2 - 2.196X_3^2 \quad (3.6)$$

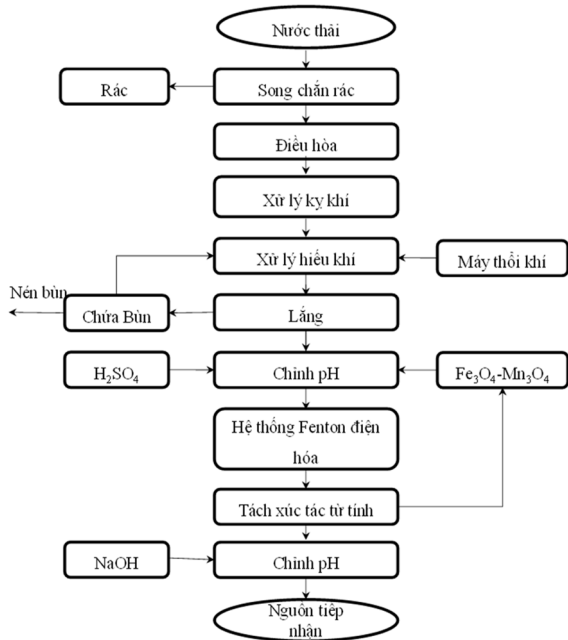
Bằng phần mềm Modde 5.0, việc xác định điều kiện xử lý tối ưu dễ dàng được thực hiện. Kết quả cho thấy điều kiện tối ưu là pH = 3.8, liều lượng chất xúc tác = 1.3 g/L, và mật độ dòng điện = 13.4 mA/cm², tương ứng với hiệu suất loại bỏ COD là 98.2%, nồng độ đầu ra của IMI 0.041 – 0.043 mg/l, tương ứng với hiệu quả xử lý là 99.8%.

3.4 Đề xuất công nghệ xử lý nước thải

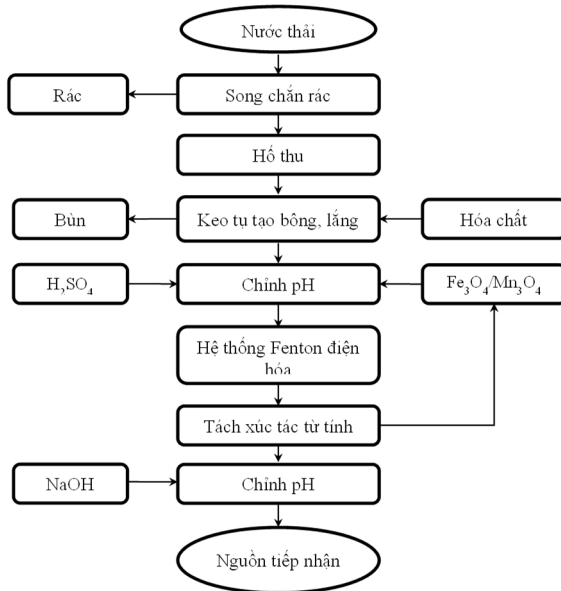
Dựa trên kết quả nghiên cứu, 3 công nghệ được đề xuất cho từng loại nước thải được trình bày trong hình 3.10, 3.11, 3.12.



Hình 3.10 Công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm đề xuất

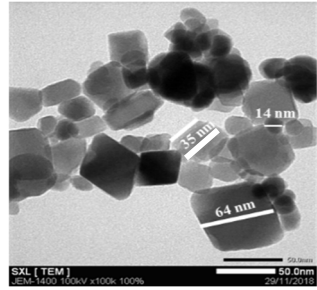


Hình 3.11 Công nghệ xử lý nước thải cà phê đề xuất



Hình 3.12 Đề xuất công nghệ xử lý nước thải thuốc BVTV

3.5 Đánh giá độ ổn định và khả năng thu hồi vật liệu



Hình 3.13 Đánh giá sự hòa tan của các ion Fe, Mn từ vật liệu

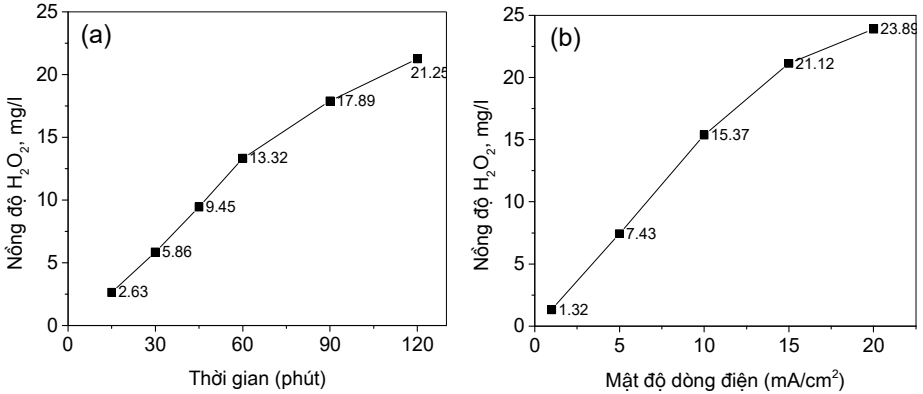
Hình 3.14 Hình chụp TEM của vật liệu sau phản ứng

Kết quả cho thấy lượng sắt và magan hòa tan trong nước thải cả phê lẫn lượt là 0.43 mg/l và 0.73 mg/l chiếm 0.23 % vật liệu xúc tác. Đối với nước thải dệt nhuộm nồng độ sắt và mangan lần lượt là 0.6 mg/l và 0.82 mg/l chiếm 0.13% vật liệu xúc tác. Thí nghiệm cho thấy lượng chất xúc tác bị hòa tan là không nhiều và có thể tái sử dụng nhiều lần.

Kết quả cho thấy vật liệu tái sử dụng 10 lần liên tiếp nhưng hiệu quả xử lý thay đổi là không đáng kể. Hình 3.62 cho thấy cấu trúc tinh thể của vật liệu trước và sau xử lý tương tự nhau. Kết quả phân tích TEM (hình 3.63) cho thấy hạt vật liệu không có thay đổi đáng kể, kích thước trung bình 38 nm tương tự kích thước hạt ban đầu.

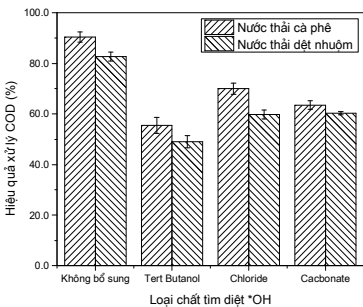
Khối lượng xúc tác giảm dần, sau 15 mẻ thí nghiệm, lượng vật liệu tiêu hao là 6.5%, hiệu quả xử lý không ảnh hưởng đáng kể và luôn gần giá trị tối ưu (~93.2% cho COD và ~99% cho độ màu). Vấn đề tiêu hao này là không đáng kể và vật liệu có thể bổ sung định kỳ vào hệ thống xử lý.

3.6 Xác định cơ chế oxy hóa

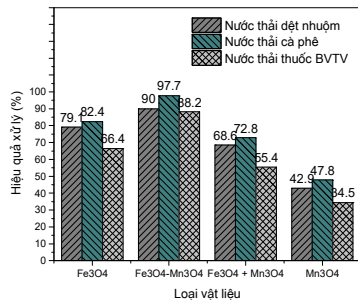


Hình 3.15 (a) Tương quan giữa nồng độ H₂O₂ và thời gian; (b) tương quan giữa nồng độ H₂O₂ và mật độ dòng điện trong nước cất ở điều kiện vận hành tối ưu

Kết quả thí nghiệm ở hình 3.65a cho thấy, khi thời gian tăng từ 15 phút đến 120 phút, nồng độ H₂O₂ tích lũy trong buồng phản ứng tăng dần từ 2.63 lên đến 21.25 mg/l. Lượng H₂O₂ tích lũy khá đều sau các khoảng thời gian, càng về sau lượng H₂O₂ sinh ra giảm đi một phần là do sự dịch chuyển cân bằng phản ứng khi nồng độ H₂O₂ trong nước tăng lên cũng như các phản ứng phân hủy H₂O₂ trong hệ thống EF diễn ra mạnh hơn. Quan sát tương tự cũng được phát hiện khi thay đổi mật độ dòng điện ở hình 3.65b. Các quan sát này chứng tỏ mô hình điện hóa đã tạo ra H₂O₂.



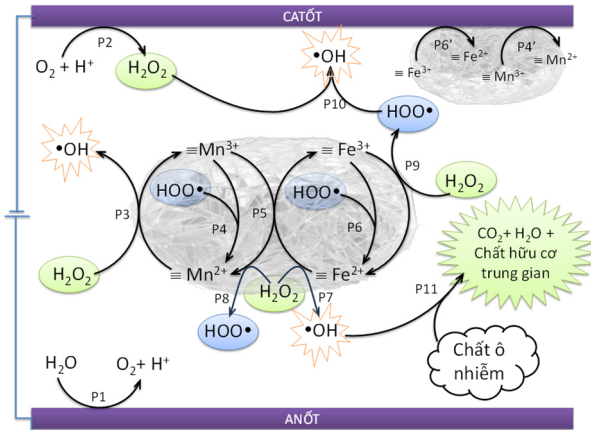
Hình 3.16 Ảnh hưởng của các chất tìm diệt •OH đến hiệu quả xử lý COD



Hình 3.17 Đánh giá vai trò xúc tác Fe₃O₄, Mn₃O₄ trong quá trình xử lý COD

Việc đánh giá trực tiếp nồng độ $\bullet\text{OH}$ trong hệ thống xử lý gặp nhiều cản trở khó khăn nên nghiên cứu đã đánh giá gián tiếp thông qua khảo sát ảnh hưởng các chất tìm diệt $\bullet\text{OH}$ đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy thông qua giá trị COD. Kết quả thí nghiệm (hình 3.66) cho thấy có sự giảm hiệu quả đáng kể khi có mặt các chất tìm diệt $\bullet\text{OH}$. Điều này cho thấy các chất này đã làm giảm lượng $\bullet\text{OH}$ dẫn đến hiệu quả xử lý giảm. Thí nghiệm đã chứng minh được trong hệ thống có sự tồn tại của gốc $\bullet\text{OH}$, và từ đây cơ chế của quá trình xử lý cũng được đề xuất.

Thí nghiệm đánh giá vai trò xúc tác của Fe_3O_4 và $\text{Mn}_3\text{O}__4$ thể hiện trên hình 3.67. Theo đó, vật liệu kép $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ đạt hiệu quả xúc tác tốt nhất. Hai thí nghiệm thực hiện với 2 loại vật liệu riêng lẻ Fe_3O_4 , Mn_3O_4 cho hiệu quả xử lý thấp hơn. Đặc biệt Mn_3O_4 xúc tác kém hiệu quả (<50%). Thí nghiệm với hỗn hợp 2 loại vật liệu cho hiệu quả không khả quan (hiệu suất xử lý thấp nhỏ hơn thí nghiệm với vật liệu riêng lẻ Fe_3O_4 , và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$). Ngoài ra, sau thí nghiệm, hỗn hợp này không thể tách ra hoàn toàn ra khỏi nước bằng nam châm. Điều này cho thấy vật liệu kép $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ thể hiện khả năng xử lý tốt hơn hẳn khi tồn tại cả Fe và Mn trên cùng 1 vật liệu kép trong hệ thống xử lý cho quá trình Fenton điện hóa dị thể.



Hình 3.18 Cơ chế oxy hóa chất hữu cơ khó phân hủy sinh học bằng công nghệ EF xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ với anốt than chì và platin

Cơ chế tạo $\bullet\text{OH}$ trong công nghệ này được mô tả ở hình 3.68 bao gồm 3 cơ chế:

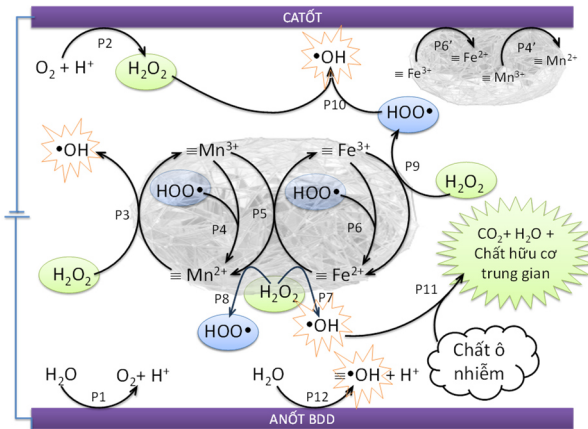
- (i) H_2O_2 phản ứng với Mn^{2+} theo con đường P3

(ii) H_2O_2 phản ứng với $\equiv\text{Fe}^{2+}$ theo con đường P7

(iii) $\bullet\text{HOO}$ phản ứng với H_2O_2 tạo ra $\bullet\text{OH}$ theo con đường P10

$\bullet\text{OH}$ sinh ra sẽ tiếp xúc và oxy hóa các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trên bề mặt vật liệu hoặc trong dung dịch để tạo thành các chất hữu cơ trung gian hoặc khoáng hóa thành CO_2 , H_2O theo con đường P11.

Đối với hệ thống EF sử dụng anot BDD, ngoài các con đường tạo $\bullet\text{OH}$ theo cơ chế đề xuất tại hình 3.68, trong quá trình điện hóa, nước trên bề mặt điện cực BDD đã chuyển hóa thành $\bullet\text{OH}$ theo con đường P12.



Hình 3.19 Cơ chế oxy hóa chất hữu cơ khó phân hủy sinh học bằng công nghệ EF xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ với điện cực BDD

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu trên, một số kết luận thu được như sau:

Thử nghiệm sử dụng công nghệ này trên 3 loại nước thải khó phân hủy sinh học đạt được nhiều kết quả khả quan, thể hiện sự ưu việt của công nghệ đang nghiên cứu. So với quá trình Fenton và Fenton điện hóa truyền thống, công nghệ này đã xác định pH tối ưu lân cận 4.0, thậm chí có thể hoạt động tốt ở pH 5.0).

Đối với nước thải dệt nhuộm, điều kiện xử lý tối ưu được xác định là: pH = 3.8; hàm lượng xúc tác = 1.1 g/l, tương ứng tải trọng chất xúc tác = 1.96 kg/kgCOD), mật độ dòng điện = 17 mA/cm², khoảng cách điện cực 4 cm, tốc độ thổi khí =

0.5 lít/phút, thời gian xử lý = 90 phút, điện cực sử dụng than chì. Hiệu suất xử lý tối ưu của COD và độ màu trong điều kiện này lần lượt là: 93.2% và 99.6%, tương ứng với nồng độ COD = 56 mg/L và độ màu = 16.0 Pt – Co đạt tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT (cột A).

Đối với nước thải cà phê hòa tan, điều kiện xử lý tối ưu được xác định là: pH = 3.7; hàm lượng xúc tác = 0.5 g/l tương ứng với tải trọng chất xúc tác = 1.47 kg/kgCOD, mật độ dòng điện 19.6 mA/cm², khoảng cách điện cực 4 cm, tốc độ thổi khí = 0.5 lít/phút, thời gian xử lý = 60 phút, điện cực sử dụng than chì. Hiệu suất xử lý tối ưu của COD, độ màu, TOC lần lượt là 87.9%, 97.7% và 93.3%, tương ứng với giá trị COD = 42 mg/L, độ màu = 19 Pt – Co và TOC = 6.82 mg/L đạt tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT (cột A).

Đối với nước thải thuốc BVTV, điều kiện xử lý tối ưu được xác định là: pH = 3.8; hàm lượng xúc tác = 1.3 g/l tương ứng tải trọng chất xúc tác = 5.0 kg/kgCOD, mật độ dòng điện = 13.4 mA/cm², khoảng cách điện cực 2 cm, tốc độ thổi khí = 0.5 lít/phút, thời gian xử lý = 150 phút, điện cực anot BDD. hiệu suất xử lý của COD, và IMI lần lượt là 98.2% và 99.8%, tương ứng với giá trị COD = 6 mg/L, và IMI = 0.043 mg/L đạt tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

Phương trình hồi quy bậc 2 cho công nghệ Fenton điện hóa xúc tác Fe₃O₄/Mn₃O₄ trên 3 loại nước thải đã được tìm ra (phương trình 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.27). Với các phương trình hồi quy này, người vận hành có thể điều chỉnh các thông số cho phù hợp với điều kiện thực tế.

Vật liệu Fe₃O₄/Mn₃O₄ bị hòa tan ít, tỷ lệ hao hụt vật liệu sau mỗi chu kỳ xử lý nhỏ. Một phần vật liệu bị hòa tan hoặc trôi ra nguồn tiếp nhận không ảnh hưởng đến môi trường và con người.

Luận án đã phát hiện và đề xuất 2 cơ chế oxy hóa chất hữu cơ khó phân hủy sinh học với công nghệ Fenton điện hóa xúc tác Fe₃O₄/Mn₃O₄ trong 2 trường hợp sử dụng điện cực anot than chì và anot BDD. Theo đó quá trình tạo •OH bằng phương pháp này có thể diễn ra theo 5 con đường, trong đó Mn đóng vai trò chủ đạo còn Fe đóng vai trò hỗ trợ (hình 3.68, 3.69).

Luận án đã đề xuất 3 sơ đồ dây chuyền công nghệ sử dụng quá trình Fenton điện hóa xúc tác Fe₃O₄/Mn₃O₄ để xử lý 3 loại nước thải phù hợp các tiêu chí đặt ra từ ban đầu: giảm thiểu thời gian xử lý, giảm lượng hóa chất, giảm lượng bùn thải (hình 3.26, 3.45, 3.60). Công nghệ này rất phù hợp cho các cơ sở dệt nhuộm nhỏ

với đặc tính: hiệu quả xử lý cao, chiếm ít diện tích, vận hành đơn giản, không cần thời gian thích nghi cho hệ thống xử lý, có thể hoạt động gián đoạn.

Phương pháp tối ưu hóa với sự hỗ trợ của phần mềm Modde 5.0 đã đánh giá chất lượng mô hình toán có độ tin cậy cao, xác định được phương trình hồi quy, và tìm được điều kiện xử lý tối ưu của công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ để xử lý nước thải khó phân hủy sinh học.

Tóm lại, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ có thể sử dụng làm chất xúc tác cho công nghệ Fenton điện hóa để xử lý nước thải khó phân hủy sinh học. Hiệu quả xử lý của công nghệ cao, ít sử dụng hóa chất, ít tạo bùn thải, thời gian xử lý ngắn.

Kiến nghị

Công nghệ Fenton điện hóa xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ cho thấy có tiềm năng xử lý chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Luận án đề xuất một số hướng phát triển nghiên cứu như sau:

- (i) Nghiên cứu sâu cơ chế xúc tác của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_3\text{O}_4$ trong quá trình Fenton điện hóa để xử lý chất hữu cơ khó phân hủy sinh học, nhằm phát hiện con đường phân hủy của các chất ô nhiễm từ đó hiểu biết sâu hơn về quá trình. Trên cơ sở đó nâng cao hiệu quả xử lý tổng thể của quá trình hoặc giảm thiểu chi phí xử lý.
- (ii) Tiếp tục thử nghiệm công nghệ này với các loại nước thải khó phân hủy sinh học khác như nước thải thuộc da, nước rỉ rác cũ...
- (iii) Nghiên cứu cho thấy lượng hóa chất giảm, thời gian xử lý giảm, lượng bùn thải giảm đáng kể. Tuy nhiên năng lượng điện tiêu thụ có tăng lên. Việc đánh giá chi phí xử lý cho một mô hình nhỏ quy mô phòng thí nghiệm sẽ không chính xác. Do đó luận án đề xuất triển khai ứng dụng công nghệ này với các mô hình pilot để khẳng định năng lực xử lý của công nghệ này và tính toán rõ ràng chi phí xử lý trước khi khẳng định rằng phương pháp này tiết kiệm chi phí xử lý.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

1. Phan Quang Huy Hoang, Nguyen Tan Phong, Nguyen Duc Dat Duc, Tran Ngoc Bao Luan, Nguyen Duc Cuong, Nguyen Van Huy, "Advanced electro-Fenton degradation of a mixture of pharmaceutical and steel industrial wastewater by pallet-activated-carbon using three-dimensional electrode reactor," *Chemosphere*, vol. 297, pp. 134074, 2022.
2. Nguyen Duc Dat Duc, Phan Quang Huy Hoang, Nguyen Xuan Hoan, Nguyen Tan Phong, "The treatment of real dyeing wastewater by the electro-Fenton process using drinking water treatment sludge as a catalyst," *RSC advances*, vol. 11, no. 44, pp. 27443-27452, 2021.
3. Nguyen Duc Dat Duc, Huynh Khanh An, Nguyen Xuan Hoan, and Nguyen Tan Phong, "Imidacloprid degradation by electro-Fenton process using composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ nanoparticle catalyst," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 46, no. 11, pp. 4823-4840, 2020.
4. Nguyen Duc Dat Duc, Nguyen Thi Chi Nhan, Huynh Khanh An, and Nguyen Tan Phong, "Optimization of electro-Fenton process for the removal of non-biodegradable organic compounds in instant coffee production wastewater using composite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ nanoparticle catalyst," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, no. 11, pp. 5341-5356, 2019.

Tạp chí trong nước

1. Nguyen Duc Dat Duc, Le Thi Thuy An, Huynh Khanh An, Nguyen Tan Phong, "Textile wastewater treatment by heterogeneous electro fenton process using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalyst" *Vietnamese Journal of Construction*, 5, 272-275, 2019.
2. Nguyen Duc Dat Duc, Nguyen Thi Chi Nhan, Nguyen Hoang Ha, and Nguyen Tan Phong, "Heterogeneous Electro Fenton process for textile wastewater treatment: application of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ as a catalyst," *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 55, no. 6A, pp. 194-200, 2017.

Kỹ yếu hội nghị quốc tế

1. Nguyen Duc Dat Duc, Nguyen Thi Thuy, and Nguyen Tan Phong, "Optimization of Decolorization and COD Removal from Textile Wastewater Using Electro Fenton Process," in *Congrès International de Géotechnique–Ouvrages–Structures*, 2017, pp. 1017-1026: Springer.

Đề tài nghiên cứu khoa học

1. Nguyễn Tấn Phong, Nguyễn Đức Đạt Đức, Nghiên cứu xử lý nước thải khó phân hủy sinh học bằng công nghệ Fenton điện hóa xúc tác dị thể $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Đề tài ĐHQG TP. HCM loại B, 2018
2. Nguyễn Tấn Phong, Nguyễn Đức Đạt Đức, Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng công nghệ Fenton điện hóa xúc tác dị thể $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$. Đề tài cấp trường Đại học Bách Khoa, 2018