

# NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG VẬT LIỆU NANO TỔNG HỢP $TiO_2/ZrO_2$ XÚC TÁC QUÁ TRÌNH ÔXY HÓA TIÊN TIẾN ÔZÔN ĐỂ XỬ LÝ AXIT ORANGE 7

STUDY ON USING SYTHETIC CATALYTIC NANOMATERIAL OF  $TiO_2/ZrO_2$  IN THE ADVANCED OXIDATION PROCESS OF OZONATION FOR REMOVING ACID ORANGE 7

Đặng Thị Thơm<sup>1,2,\*</sup>, Đỗ Văn Mạnh<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thành Đồng<sup>3</sup>,  
Đào Trọng Hiền<sup>1</sup>, Trần Mạnh Hải<sup>1</sup>, Nguyễn Hoài Châu<sup>1,2</sup>, Trịnh Văn Tuyên<sup>1,2</sup>

## TÓM TẮT

Cùng với sự phát triển công nghiệp hóa, ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng đặc biệt phải kể đến các vấn đề ô nhiễm nước thải. Trong đó, nước thải chứa các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học đặc biệt là các chất nhuộm màu đang ngày được quan tâm vì chúng hầu hết là chất hữu cơ độc hại, bền trong môi trường nước và đang sử dụng với một số lượng lớn trong khối ngành công nghiệp dệt nhuộm. Công nghệ oxy hóa tiên tiến đã và đang được đánh giá cao bởi khả năng oxy hóa mạnh đối với các chất nhuộm màu. Bằng quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng  $O_3$  và vật liệu nano tổng hợp  $TiO_2/ZrO_2$  để xử lý chất nhuộm màu axit orange 7, bước đầu đã được thu được hiệu suất xử lý rất cao. Kết quả chỉ ra rằng, sử dụng vật liệu nano tổng hợp  $TiO_2/ZrO_2$  ở nồng độ 200ppm, tại pH 3 cho hiệu suất xử lý tốt nhất cụ thể là, hiệu suất xử lý A07 đạt 95% sau 15 phút thí nghiệm với nồng độ chất màu axit orange 7 (A07) ban đầu khoảng 175ppm, với nồng độ ban đầu A07 350ppm đạt 99% sau 18 phút, với chất màu A07 550ppm đạt 95% với thời gian xử lý sau 30 phút khi liên tục tiếp xúc với dòng  $O_3$  với tốc độ dòng khí cấp của  $O_2$  tinh khiết 0,5L/phút với các thí nghiệm. Bên cạnh đó, ở các điều kiện pH 7, pH 10 và với nồng độ ban đầu của chất màu A07 khác nhau (175ppm, 350ppm, 550ppm), hiệu quả xử lý A07 theo thời gian đã được đánh giá khả năng xử lý bởi quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng  $O_3$  và vật liệu nano tổng hợp  $TiO_2/ZrO_2$  ở các nồng độ ban đầu khác nhau. Các kết quả thu được ghi nhận động học xử lý chất màu A07 trong các thí nghiệm này theo phản ứng bậc 1 với độ tin cậy cao.

**Từ khóa:** Ôxy hóa tiên tiến, ôzôn, nano  $TiO_2/ZrO_2$ , axit orange 7 (A07), hiệu suất xử lý.

## ABSTRACT

According to the industrialized development, environmental pollution is increased day by day especially wastewater pollution problems. In there, wastewater companied to dis-biodegradable organic compounds such as dyes is interested due to they are toxic and persistent organic compounds in water environment and used with the amount of dyes in textile industry. The advanced oxidation technology has been appreciated by powerful oxidation capacity for dyes. The advanced oxidation process of ozonation and synthetic nanomaterial  $TiO_2/ZrO_2$  for removing acid orange 7 (A07) obtained preliminary high efficiency. Results showed that using synthetic nanomaterial of  $TiO_2/ZrO_2$  at 200ppm, pH 3 get the best for removal efficiency, detailed as, removal efficiency of A07 got 95% after 15 minutes of experiments with initial A07 concentration of 175ppm, with initial A07 concentration of 350ppm get 99% of removal efficiency after 18 minutes, with initial A07 concentration of 550ppm get 95% after 30 minutes of experiments with continuous stream mode and initial  $O_2$  flow rate of 0.5L/minute for experiments. Besides, conditions at pH 7, pH 10 and different A07 concentration (175ppm, 350ppm, 550ppm), removal efficiency of A07 versus by time has been evaluated the removal capacity by the advanced oxidation process using  $O_3$  and synthetic nanomaterial of  $TiO_2/ZrO_2$  with different initial concentration. The obtained results recorded that treatment kinetics of A07 in experiments followed by the pseudo first order reaction with high reliability.

**Keywords:** Advanced oxidation, ozonation, nano  $TiO_2/ZrO_2$ , acid orange 7 (A07), removal efficiency.

<sup>1</sup>Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Học viện Khoa học Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Trung tâm Giáo dục và Nghiên cứu Unipetrol, Czech Republic

\*Email: thomiet@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/3/2021

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 10/6/2021

Ngày chấp nhận đăng: 25/6/2021

## 1. GIỚI THIỆU

Với sự phát triển của khoa học công nghệ hiện nay, công nghệ ôzôn hóa xúc tác (nano-catazone) đang được

quan tâm và phát triển, có thể ứng dụng trong thực tế xử lý môi trường đối với các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Với những ưu điểm trong xử lý nước thải bởi khả năng oxy

hóa cao của ôzôn và sự có mặt của xúc tác đặc biệt là xúc tác kích thước nano dạng kim loại hoặc oxit kim loại đã tạo ra những quá trình ưu việt hơn trong việc nghiên cứu và xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học đặc biệt là các chất nhuộm màu.

Enling Hu và cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ thuốc nhuộm hoạt tính bằng phương pháp ôzôn hóa xúc tác [1]. Nghiên cứu so sánh hiệu quả xử lý nước thải từ quá trình rửa có chứa thuốc nhuộm hoạt tính của hai quá trình: quá trình chỉ sử dụng ôzôn và quá trình kết hợp ôzôn với chất xúc tác  $MnFe_2O_4$ . Trong thí nghiệm loại bỏ màu, ban đầu nước thải có màu xanh đậm vì có sự hiện diện của thuốc nhuộm RB19 (Remazol brilliant blue), sau 10 phút, nước thải xử lý bằng catalazon đã mất màu hoàn toàn. Sau 60 phút, độ hấp phụ hầu như không thay đổi, cho thấy thuốc nhuộm bị giữ bởi các chất xúc tác. So sánh với khi chỉ sử dụng ôzôn mang lại hiệu quả cao hơn. Điều này có thể thấy xúc tác  $MnFe_2O_4$  trong quá trình catalazon này thúc đẩy tạo ra  $OH^\bullet$  mạnh hơn so với ôzôn trong oxy hóa chất hữu cơ. Với thí nghiệm loại bỏ COD, kết quả cho thấy hiệu quả loại bỏ COD sau 60 phút của quá trình ôzôn là 60%, khi sử dụng thêm xúc tác  $MnFe_2O_4$  hiệu quả tăng lên 75%.

Chung-Hsin Wu và cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ thuốc nhuộm azo RR2 (Red reactive 2) và AO6 (Acid orange 6) bằng quá trình catalazon xúc tác  $MnO_2$  [2]. Kết quả khử màu cho thấy, sau 120 phút, hiệu suất khử màu của RR2 trong  $O_3$ ,  $O_3/MnO_2$  (1g),  $O_3/MnO_2$  (2g),  $O_3/MnO_2$  (3g) lần lượt là 83%, 92%, 95% và 95%, còn với AO6 lần lượt là 67%, 91%, 90% và 93%. Cả hai thuốc nhuộm RR2 và AO6 đều có hiệu suất khử màu lớn hơn 90% khi sử dụng thêm chất xúc tác  $MnO_2$  sau 120 phút xử lý.

Đặc biệt hơn, công nghệ nano đóng vai trò chính trong việc phát triển các phương pháp tiêu thụ ít năng lượng, vật liệu và giảm tác hại đến môi trường cũng như xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường. Các vật liệu nano có kích thước từ 1 đến 100nm, một số có đặc tính xúc tác, hấp phụ và độ phản ứng cao có điện tích bề mặt riêng cao, do đó đây là những vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý màu ô nhiễm. Các vật liệu nano có thể được sử dụng làm chất xúc tác trong quá trình ôzôn hóa xử lý chất hữu cơ trong nước. Nhiều vật liệu nano đã được nghiên cứu, bao gồm các oxit kim loại ( $TiO_2$ , ZnO, MgO,...) kim loại (Fe, Zn) hoặc kim loại trên nền oxit kim loại.

Vật liệu nano có diện tích bề mặt lớn cho tỷ lệ thể tích/khối lượng của vật liệu nano tăng giúp tăng cường tính hấp phụ của vật liệu. Các nghiên cứu gần đây về xử lý nước thải bằng công nghệ nano đã sử dụng nhiều loại vật liệu bao gồm các chất bán dẫn, nano khoáng sét, chất xúc tác nano, hạt nano, vật liệu tổng hợp nano chủ yếu là  $TiO_2$ , paladi,  $Fe_3O_4$ , ceri oxit, chitosan từ tính...

Các hạt nano oxit kim loại như  $TiO_2$ , ZnO và  $CeO_2$  đã sử dụng rộng rãi cho xử lý các chất ô nhiễm trong nước. Do điện tích bề mặt cao, tính chất quang điện, hạt nano oxit kim loại được coi là chất xúc tác quang tốt cho quá trình làm sạch nước. Các hạt MgO và Mg được sử dụng để phá

hủy/hấp phụ chất diệt khuẩn chống lại vi khuẩn gram dương và gram âm như *Escherichia coli* và *Bacillus megaterium* và bào tử vi khuẩn [3].

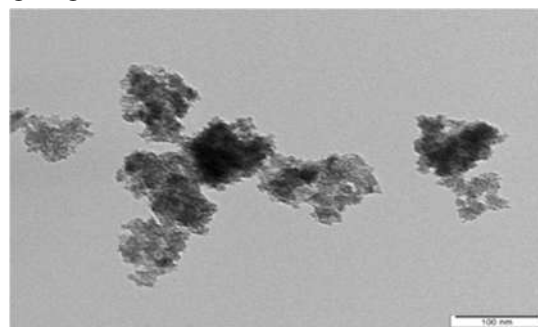
S.M Tabatabaei và cộng sự đã nghiên cứu tăng cường quá trình ôzôn hóa 4-Nitrophenol (4NP) trong nước bằng xúc tác nano ZnO. Nghiên cứu đã tiến hành những thí nghiệm so sánh hiệu quả xử lý 4NP bằng ôzôn và ôzôn kết hợp với chất xúc tác ZnO. Khoảng 93% 4NP được loại bỏ trong 5 phút đầu tiên khi sử dụng nano ZnO. Trong khi đó, khi sử dụng micro ZnO thì chỉ có 70% 4NP được loại bỏ. Điều này cho thấy vật liệu nano giúp tăng cường quá trình xử lý chất ô nhiễm trong nước. Cụ thể khi nồng độ ZnO ban đầu tăng từ 100mg/L đến 300mg/L thì hàm lượng 4NP bị phân hủy cũng tăng lên từ 69% đến 93% (trong 5 phút đầu). Nồng độ 4NP ban đầu 10, 12, 14 và 16mg/L hiệu quả phân hủy tương ứng 63%, 68%, 75% và 93%. Với quá trình phân hủy bằng 4NP nồng độ 16mg/L bằng quá trình catalazon xúc tác ZnO nồng độ 300mg/L, ôzôn 5,64mg/L đạt hiệu quả tốt nhất ở pH = 3 [4].

Như vậy, sử dụng xúc tác nano oxit kim loại để tăng cường quá trình oxy hóa tiên tiến trong việc xử lý nước thải đặc biệt là nước thải công nghiệp có hàm lượng chất hữu cơ cao, khó phân hủy sinh học như đối với các chất nhuộm màu sẽ là một tiềm năng được đánh giá cao. Vì vậy, nghiên cứu này nhằm đánh giá hiệu quả xử lý sơ bộ việc sử dụng quá trình ôzôn hóa với sự có mặt của vật liệu nano tổng hợp  $TiO_2/ZrO_2$  để xử lý chất nhuộm màu axit orange 7 (AO7).

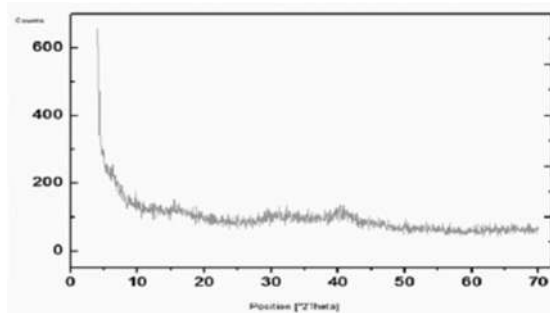
## 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### Đối tượng nghiên cứu

Thuốc nhuộm axit orange 7 (AO7)  $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$  là một loại thuốc nhuộm azo có xuất xứ Aladdin - Trung Quốc để đánh giá nghiên cứu.



Hình 1. Hình ảnh TEM của xúc tác  $TiO_2/ZrO_2$



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của  $TiO_2/ZrO_2$

Xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> được chế tạo từ vật liệu: TiOSO<sub>4</sub> và ZrCl<sub>2</sub> trộn theo tỷ lệ mol 2:1, khuấy trong bình 1L. NaOH 1M được thêm vào hỗn hợp cho đến khi pH đạt 11,5. Hỗn hợp dung dịch màu trắng xanh được khuấy tiếp trong 12 giờ, để lắng và tiếp tục được lọc, rửa bằng nước cất. Kết quả thu được đem sấy ở 50°C trong 12h. Kết quả chế tạo vật liệu TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> và xác định đặc trưng của xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> qua ảnh TEM và chụp nhiễu xạ tia X tại Phòng thí nghiệm vật liệu và kỹ thuật tiên tiến - Trung tâm Giáo dục và Nghiên cứu Unipetrol - Cộng hòa Séc. Kết quả trên hình 1 và 2 minh họa vật liệu nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> đã cho thấy kích thước rất nhỏ từ 1 - 3nm được đo bởi kính hiển vi điện tử truyền qua (Transition Electron Microscopy (TEM)) và kết quả phân tích TEM đồng nhất với kết quả XRD về cấu trúc hạt vật liệu.

Hơn nữa, vật liệu nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> được phân tích theo lý thuyết phiếm hàm mật độ (NLDFT nonlocal density functional theory) tại Phòng thí nghiệm vật liệu và kỹ thuật tiên tiến - Trung tâm Giáo dục và Nghiên cứu Unipetrol - Cộng hòa Séc và tính toán cụ thể đặc trưng cấu trúc của vật liệu được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1. Đặc trưng của vật liệu nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Thông số	Đơn vị	Kết quả
<b>NLDFT analysis</b>		
Diện tích bề mặt (Surface area)	m <sup>2</sup> /g	530,4
Dung tích lỗ rỗng (Pore volume)	cm <sup>3</sup> /g	0,370
Dung tích lỗ xốp (Micropore volume)	cm <sup>3</sup> /g	0,036
Dung tích mao quản trung bình (Mesopore volume)	cm <sup>3</sup> /g	0,330

**Phương pháp nghiên cứu:**

Nồng độ chất màu AO7 được xác định bằng phương pháp trắc quang so màu UV Vis UH5300 Hitachi Nhật Bản tại bước sóng 481nm. Nồng độ ôzôn được xác định bằng phương pháp Indigo Carmin tại bước sóng 595nm trên máy so màu UV Vis UH5300 Hitachi Nhật Bản. Giá trị pH trong các thí nghiệm được đo bằng máy Hanna HI2211-02 Rumani.

**Quá trình tạo ôzôn và thiết kế thí nghiệm**

Ôzôn được sinh ra từ oxy tinh khiết (99%) cung cấp từ bình chứa oxy 40L với lưu lượng khí điều chỉnh 0.5 L/phút đi vào máy tạo ôzôn D - 10S (công suất 10g O<sub>3</sub>/h) qua van điều chỉnh lưu lượng dẫn tới bể phản ứng khí lỏng 0,6L. Khí ôzôn được cung cấp, phân phối đều bằng quả sủi bọt mịn để tăng khả năng chuyển hóa ôzôn từ pha khí sang pha lỏng trong suốt quá trình thí nghiệm. Máy khuấy từ được sử dụng để tăng cường quá trình trộn mẫu được đồng đều trong bể phản ứng pha lỏng. Khí ôzôn dư sẽ qua bộ khử khí có chứa KI trước khi xả ra ngoài môi trường. Đường ống cung cấp khí O<sub>3</sub> vào và O<sub>3</sub> ra khỏi bình phản ứng có lắp đặt van một chiều. Hệ thống được thiết kế là một hệ kín, các thí nghiệm được tính toán hiệu quả xử lý trong bình phản ứng 0,6L.

Với lượng xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> khác nhau (100ppm - 200ppm - 300ppm) được cho vào từ ban đầu trong bể phản ứng với điều chỉnh pH ban đầu cố định tại pH 3, 7 và 10, sử dụng nước cất siêu sạch đảm bảo không một yếu tố nào

ảnh hưởng đến các phản ứng O<sub>3</sub> trong quá trình. Đồng thời, chất màu cũng được chuẩn bị sẵn trong bể phản ứng với các điều kiện thí nghiệm ứng với các nồng độ đánh giá 175ppm; 350ppm và 550ppm. Mỗi thí nghiệm được tiến hành trong khoảng 15 - 60 phút tùy thuộc vào từng phản ứng, nồng độ chất màu AO7, nồng độ xúc tác nano đầu vào và nồng độ chất màu được đánh giá theo thời gian phản ứng. Các mẫu phân tích được lấy ra từ bình phản ứng bằng syringe 10ml đảm bảo độ chính xác cao để tiến hành phân tích và đánh giá số liệu thu được.

Hiệu suất xử lý chất màu của quá trình được tính toán theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100$$

Trong đó:

H là hiệu suất xử lý của quá trình (%);

C<sub>o</sub> là nồng độ của chất màu AO7 (ppm) tại thời điểm ban đầu thí nghiệm;

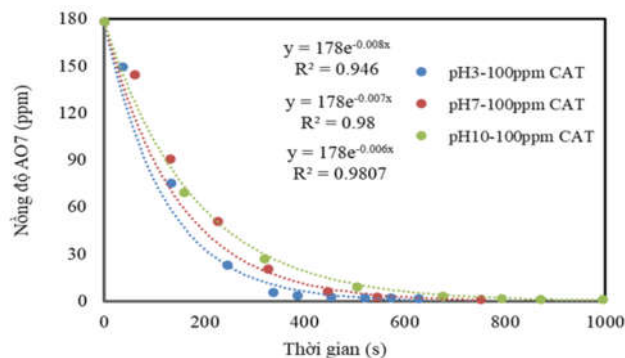
C<sub>f</sub> là nồng độ của chất màu AO7 (ppm) tại thời điểm kết thúc quá trình xử lý.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác ban đầu đến hiệu quả xử lý chất nhuộm màu AO7 theo các pH khác nhau**

**Thí nghiệm sử dụng nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 100ppm (100ppm CAT)**

Nồng độ ban đầu của AO7 trong thí nghiệm được bố trí 175ppm với xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 100ppm trong các thí nghiệm pH 3, 7 và 10 và O<sub>3</sub> được cấp liên tục với tốc độ dòng khí của O<sub>2</sub> 0,5L/phút. Kết quả nghiên cứu hiệu quả xử lý AO7 được minh họa trên hình 3.

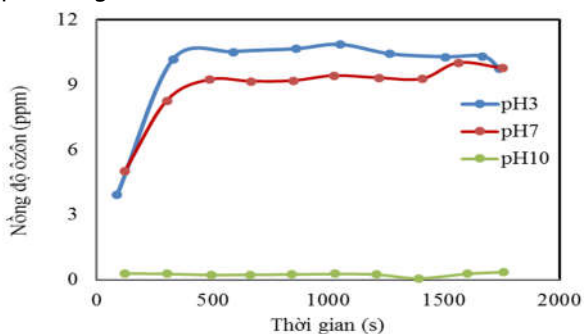


Hình 3. Nồng độ AO7 theo thời gian với 100ppm xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> tại các pH khác nhau

Hiệu suất xử lý chất mẫu AO7 được tính toán từ phân tích nồng độ AO7 ban đầu và nồng độ AO7 tại thời điểm kết thúc quá trình xử lý. Kết quả cho thấy, sau 16 phút (994s) xử lý, hiệu suất xử lý AO7 tại pH 10 đạt 99,3%. Hiệu suất xử lý AO7 đạt được là 99,3% tại pH 7 chỉ sau 12 phút (751s) và 99% tại pH 3 sau hơn 10 phút (672s) và nồng độ chất màu AO7 đều giảm tuyến tính theo thời gian với các điều kiện ban đầu thí nghiệm (hình 3).

Tại pH 10, nồng độ ôzôn sinh ra đã tiêu thụ nhanh để chuyển hóa, hình thành gốc OH<sup>•</sup> trong quá trình thúc đẩy ôxy hóa chất màu AO7. Tuy nhiên, so sánh điều kiện pH 3 và pH 7 thì tại pH 10 nồng độ AO7 được xử lý chậm hơn (hình 3). Tại các thí nghiệm pH 3 và pH 7, nồng độ ôzôn hòa tan lớn trong suốt quá trình xử lý, nồng độ O<sub>3</sub> là 10,46ppm và 9,42ppm (hình 4) lần lượt tại pH 3 và pH 7 do đó quá trình xử lý diễn ra nhanh, hiệu quả hơn bởi quá trình ôzôn trực tiếp. Điều đó, chứng tỏ rằng, cơ chế trực tiếp của ôzôn và hiệu ứng xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> trong điều kiện pH 3 đã chiếm ưu thế hơn nhất trong xử lý chất màu AO7.

Để thấy được nồng độ ôzôn sinh ra và cơ chế ôzôn phân hủy trong dung dịch phản ứng, các thí nghiệm trên hình 4 minh chứng nồng độ ôzôn trong dung dịch phản ứng với sự có mặt của xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 100ppm tại các pH khác nhau 3, 7 và 10 khi không có với chất màu AO7 trong bể phản ứng.



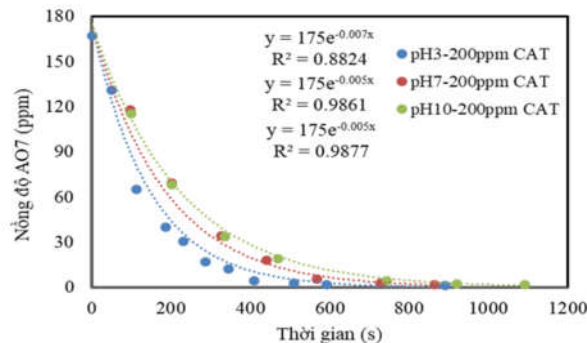
Hình 4. Nồng độ ôzôn theo thời gian tại các giá trị pH khác nhau

Nồng độ ôzôn hòa tan tăng mạnh trong 5 phút đầu tiên tại pH 3 và 7. Tại pH 3 nồng độ ôzôn tăng từ 3,93ppm lên 10,17ppm sau đó đạt trạng thái bão hòa với nồng độ ôzôn trung bình 10.46ppm trong bình phản ứng khi không cho chất màu AO7. Tương tự pH 7, nồng độ ôzôn cũng tăng mạnh từ 5ppm lên 8,26ppm và sau đó đạt trạng thái bão hòa với nồng độ ôzôn trung bình là 9,42ppm. Tại pH 10, nồng độ ôzôn sinh ra bị tiêu thụ ngay chỉ còn khoảng 0,2ppm và không biến động nhiều theo thời gian do trong môi trường kiềm pH 10, nồng độ ôzôn đã phản ứng rất nhanh trong các chuỗi phản ứng để sinh ra các gốc tự do và đặc biệt là gốc OH<sup>•</sup> linh động [5, 6].

Vi vậy, các kết quả đánh giá ban đầu đã ghi nhận động học xử lý chất màu AO7 trong các thí nghiệm này theo phản ứng giả bậc 1 với hằng số động học (k, s<sup>-1</sup>) phụ thuộc vào thời gian phản ứng và điều kiện thí nghiệm. Hằng số động học phản ứng tại thí nghiệm pH 3 cho kết quả lớn nhất k = 8.10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>, 7.10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> tại pH 7 và 6.10<sup>-3</sup> tại pH 10 (hình 3).

**Thí nghiệm sử dụng xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 200ppm (200ppm CAT)**

Thí nghiệm tương tự thực hiện với điều kiện nồng độ màu AO7 ban đầu 175ppm, với 200ppm xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> trong bể phản ứng 0,6L tại pH 3, 7 và 10. Với dòng O<sub>3</sub> liên tục cấp vào bể phản ứng với tốc độ dòng O<sub>2</sub> đầu vào 0,5L/phút, kết quả xử lý chất màu AO7 được minh họa trên hình 5.

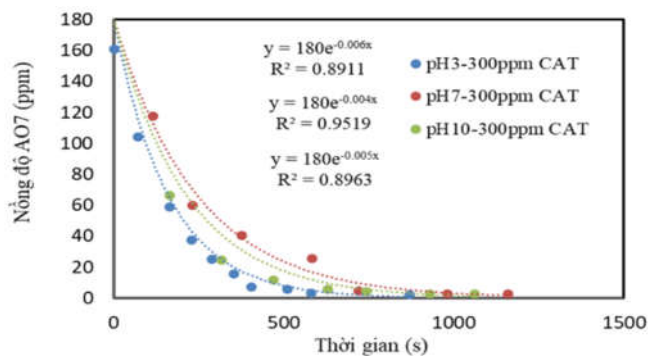


Hình 5. Nồng độ chất màu AO7 theo thời gian với xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 200ppm tại các pH khác nhau

Tương tự như thí nghiệm với nồng độ chất xúc tác 100ppm, khi có mặt nồng độ 200ppm chất xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> tại pH 3, pH 7 và pH 10 có sự giảm nồng độ chất màu một cách tuyến tính theo thời gian. Kết quả thí nghiệm cho thấy, hiệu suất xử lý AO7 đạt 95% sau 15 phút thí nghiệm và điều kiện thí nghiệm pH 3, với sự có mặt của xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 200ppm là điều kiện tốt nhất thực hiện để xử lý chất màu AO7 (hình 5). Với các kết quả thí nghiệm được tính toán, động học xử lý chất màu AO7 được thể hiện theo phản ứng bậc một với hệ số phản ứng k lần lượt ở pH 3, 7 và 10 lần lượt là 7.10<sup>-3</sup>; 5.10<sup>-3</sup> và 5.10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. Kết quả được minh họa trên hình 5 với sai số R<sup>2</sup> có độ tin cậy cao, lần lượt là 0,88; 0,98 và 0,98 tại pH 3, pH 7 và pH 10.

**Thí nghiệm sử dụng xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 300ppm**

Tương tự như hai hệ thí nghiệm trên, các thí nghiệm này được bố trí với nồng độ chất xúc tác nano ban đầu nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 300ppm với nồng độ chất màu AO7 khoảng 175ppm. Kết quả xử lý chất màu AO7 trong bể phản ứng 0,6L với dòng O<sub>3</sub> liên tục cấp vào bể phản ứng với tốc độ dòng O<sub>2</sub> đầu vào 0,5L/phút tại pH 3, 7 và 10 được minh họa trên hình 6.



Hình 6. Nồng độ AO7 theo thời gian với xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 300ppm tại các pH khác nhau

Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất xử lý AO7 sau 20 phút đạt 98,65% đối với pH 7, 98,49% đối với pH 10. Kết quả xử lý AO7 tại pH 3 là 98,57% chỉ sau gần 15 phút xử lý. Với pH 7, với xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 300ppm, nồng độ chất màu AO7 có xu hướng giảm chậm hơn so với pH 3 và 10 trong suốt quá trình xử lý. Đây là điểm khác biệt so với khi sử dụng xúc tác nano TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 100ppm và 200ppm cho kết quả tốc độ xử lý AO7 chậm nhất tại pH 10. Do vậy, tại

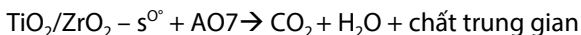
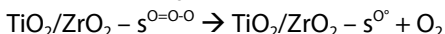
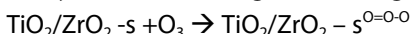


các thí nghiệm với pH 10 với xúc tác  $TiO_2/ZrO_2$  300ppm, khả năng sản sinh gốc  $OH^\bullet$  trong dung dịch phản ứng mạnh hơn để tác động mạnh với chất màu AO7 hơn ở cùng điều kiện pH7. Tuy nhiên, tại điều kiện pH 3, tốc độ xử lý chất màu AO7 vẫn là tốt nhất với sự có mặt của chất xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$  300ppm, chứng tỏ cơ chế trực tiếp và hiệu ứng xúc tác bề mặt kết hợp của nano đã đóng góp trong xử lý chất màu AO7 trong suốt quá trình thí nghiệm.

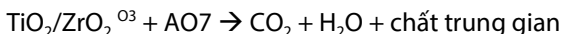
Từ các thí nghiệm thay đổi nồng độ xúc tác khảo sát với điều kiện ban đầu tại pH 3, 7, 10 cho thấy thí nghiệm tại pH 3 cho kết quả nồng độ ôzôn hòa tan trong dung dịch phản ứng tốt nhất và hiệu quả xử lý chất màu là tốt nhất và ổn định với sự có mặt của nano  $TiO_2/ZrO_2$ . Điều này phù hợp với lý thuyết về phân hủy ôzôn trong môi trường axit so sánh với môi trường kiềm [5, 6]. Nano  $TiO_2/ZrO_2$  đã đóng góp quan trọng trong việc xúc tiến quá trình xử lý, cơ chế thúc đẩy quá trình ôzôn hóa khi có mặt xúc tác nano đã được tác giả và cộng sự đánh giá [7]. Các kết quả trên được đánh giá cho thấy cơ chế xử lý chất màu azo AO7 hiệu quả bằng con đường xử lý trực tiếp bằng ôzôn hơn cơ chế gián tiếp bởi gốc  $OH^\bullet$ . Cơ chế của quá trình ôzôn khi có mặt của xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$  để xử lý chất màu AO7 được giải thích như sau:

**Trên bề mặt chất xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$**

+ Ôxy hóa xúc tác bởi gốc linh động

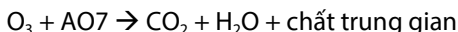


+ Ôxy hóa trực tiếp bởi ôzôn



**Trong dung dịch phản ứng**

+ Ôxy hóa trực tiếp với  $O_3$



Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, sử dụng xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$  nồng độ 200ppm vừa đảm bảo tiết kiệm nguyên vật liệu sử dụng mà vẫn mang lại hiệu quả cao trong xử lý chất màu AO7. Vì vậy, nồng độ xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$  200ppm được sử dụng nghiên cứu trong các thí nghiệm tiếp theo.

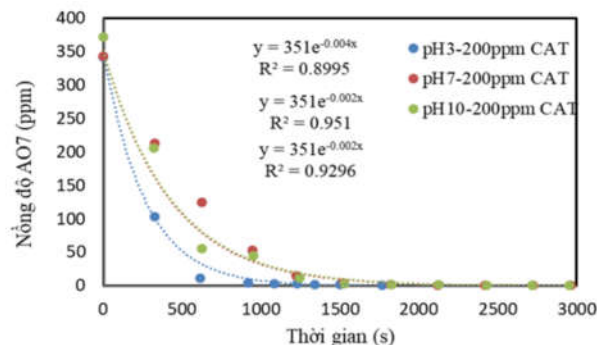
**3.2. Ảnh hưởng nồng độ chất màu AO7 đến hiệu quả xử lý theo các pH khác nhau**

Các thí nghiệm được tiến hành với lưu lượng dòng khí cấp vào đồng đều  $O_3$  ở 0,5L/phút tạo ôzôn với công suất 10g  $O_3$ /h như nhau để chuyển hóa ôzôn từ khí sang lỏng trong bể phản ứng 0,6L với điều kiện được bố trí nồng độ chất màu ban đầu AO7 cao hơn là 350ppm, 550ppm tại các điều kiện thí nghiệm pH 3, 7 và 10. Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất màu AO7 đến hiệu quả xử lý được minh họa trên hình 7 và 8.

**Thí nghiệm với nồng độ chất màu AO7 ban đầu 350ppm**

Kết quả thí nghiệm cho thấy với nồng độ chất màu 350 ppm đầu vào, thời gian xử lý sẽ tăng lên do nồng độ chất

màu ban đầu được bố trí cao và nồng độ chất màu giảm tuyến tính theo thời gian xử lý trong các thí nghiệm nghiên cứu. Thí nghiệm trong 5 phút đầu tiên từ nồng độ màu AO7 ban đầu 350ppm, ở pH 3, nồng độ chất màu AO7 giảm nhanh, giảm xuống còn 102,9ppm, đạt hiệu suất xử lý 69,87%. Tại thí nghiệm pH 7 nồng độ chất AO7 giảm xuống còn 212,47ppm, đạt hiệu suất 38,4% trong 5 phút đầu. Ở thí nghiệm pH 10, sau 5 phút xử lý, nồng độ chất màu AO7 giảm xuống còn 206,24ppm đạt hiệu suất 44,44% (hình 7). Hiệu suất xử lý chất màu AO7 với nồng độ ban đầu khoảng 350ppm đạt 99% tại pH 3 sau 18 phút, tại pH 7 sau 30 phút, tại pH 10 sau 25 phút xử lý. Các kết quả nghiên cứu cho thấy ở thí nghiệm pH 3 đã cho hiệu quả xử lý chất màu AO7 là tốt nhất với sự có mặt của xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$  200ppm.



Hình 7. Nồng độ AO7 theo thời gian với 200ppm nano  $TiO_2/ZrO_2$  tại các pH khác nhau

Cơ chế động học xử lý chất màu AO7 ở các điều kiện trên theo cơ chế xử lý bậc 1. Thí nghiệm tại pH 3 với 200ppm xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$ , hằng số động học phản ứng đạt cao nhất ở pH 3 là  $4.10^{-3}s^{-1}$  và hằng số động học ở pH 7, 10 là  $2.10^{-3}s^{-1}$  (hình 7). Kết quả ghi nhận được sai số tương quan của quá trình động học là đáng tin cậy với giá trị  $R^2$  của từng quá trình xử lý chất màu tại các thí nghiệm lần lượt là 0,89; 0,95 và 0,93 tại các điều kiện pH 3, 7 và 10.

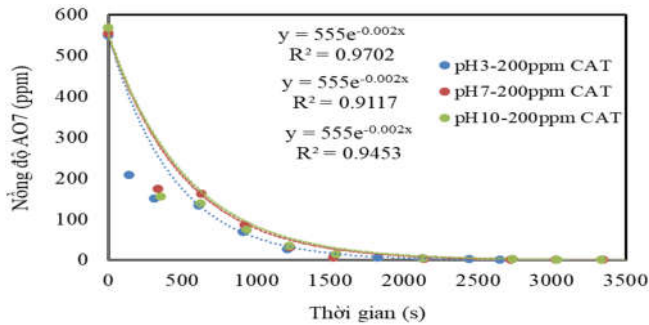
**Thí nghiệm với nồng độ chất màu 550ppm**

Hiệu quả xử lý chất màu AO7 tại cả ba giá trị pH 3, 7 và 10 với sự có mặt của nano  $TiO_2/ZrO_2$  đều tương tự nhau (hình 8). Nồng độ chất màu AO7 giảm nhanh trong hơn 10 phút đầu tiên, hiệu suất xử lý đạt lần lượt đạt 75,76%; 70,62%; 75,56% đối với pH 3, 7, 10 với sự có mặt nano  $TiO_2/ZrO_2$  200ppm.

Như vậy, tại nồng độ rất cao ban đầu của chất màu AO7 550ppm, xu hướng xử lý chất màu AO7 tại các điều kiện pH 3, 7 và 10 gần tương đương nhau khi có xúc tác nano  $TiO_2/ZrO_2$  200ppm. Ở các điều kiện này, hiệu quả xử lý chất màu AO7 đạt 95% khi thời gian xử lý ngoài 30 phút liên tục tiếp xúc với  $O_3$  như nhau trong các điều kiện trong bể phản ứng.

Kết quả được minh chứng rằng, động học xử lý chất màu AO7 trong các thí nghiệm ở điều kiện này cho các kết quả giống nhau về hằng số động học phản ứng,  $k = 2.10^{-3}s^{-1}$  và sai số  $R^2$  của các phép đo là rất đáng tin cậy, lần lượt là 0,97;

0,91 và 0,94 tương ứng với các thí nghiệm pH 3, 7 và 10 với sự có mặt của xúc tác nano  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  200ppm (hình 8).



Hình 8. Nồng độ AO7 theo thời gian với xúc tác nano  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  200ppm, nồng độ chất màu ban đầu AO7 khoảng 550ppm tại các pH khác nhau

#### 4. KẾT LUẬN

Như vậy, các kết quả và thảo luận đã minh chứng một tiềm năng của quá trình xử lý chất màu bằng công nghệ ôzôn với sự có mặt của xúc tác nano. Với các điều kiện pH khác nhau, môi trường axit, trung tính và môi trường kiềm đã được đánh giá cùng với sự thay đổi nồng độ chất xúc tác nano  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  ban đầu và nồng độ cao chất màu ban đầu đã mang lại hiệu suất xử lý AO7 rất cao.

Nghiên cứu cho thấy một khả năng và triển vọng mới trong việc tiếp cận công nghệ ôzôn hóa xúc tác (catalyzed ozonation) sử dụng vật liệu tiên tiến nano mà điển hình sử dụng vật liệu nano tổng hợp  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  trong xử lý các chất nhuộm màu và có triển vọng đối với việc xử lý nước thải ngành công nghiệp dệt nhuộm.

#### LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Viện Hàn lâm và Công nghệ Việt Nam với sự ủng hộ tài chính từ Đề tài mã số ĐLTE 00.07/19-20 cho nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Enling Hu et al., 2019. *Removal of Reactive Dyes in Textile Effluents by Catalytic Ozonation Pursuing on-Site Effluent Recycling*. *Molecules - Open Access Journal*, 24(15).
- [2]. Chung-Hsin Wua et al., 2007. *Decolorization of azo dyes using catalytic ozonation*. *React.Kinet.Catal.Lett*, 91(1), pp.161-168.
- [3]. BhaskarBethi et al., 2016. *Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 109, pp.178-189.
- [4]. S.M. Tabatabaei et al., 2011. *Enhancement of 4-Nitrophenol Ozonation in Water by Nano ZnO Catalyst*. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 8(4), pp.363-372.
- [5]. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., 1985. *Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution*. *Inorg. Chem.*, 24(19), pp. 2962–2966.
- [6]. Staehelin J., Hoigne J., 1985. *Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions*. *Environ. Sci. Technol.*, 19(12), pp. 1206-1213.

[7]. Dang T. T., Do V. M., Trinh V. T., 2020. *Nano-Catalysts in Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. *Curr. Pollut. Rep.*, 6(3), pp. 217–229.

#### AUTHORS INFORMATION

**Dang Thi Thom<sup>1,2</sup>, Do Van Manh<sup>1,2</sup>, Nguyen Thanh Dong<sup>3</sup>, Dao Trong Hien<sup>1</sup>, Tran Manh Hai<sup>1</sup>, Nguyen Hoai Chau<sup>1,2</sup>, Trinh Van Tuyen<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>2</sup> Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

<sup>3</sup>Unipetrol Centre of Research and Education, Czech Republic