

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Trần Thị Hương

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG THU HỒI TÀI NGUYÊN TỪ
MỘT SỐ LOẠI Bùn THẢI Mạ GIÀU KIM LOẠI**

Chuyên ngành: Khoa học môi trường

Mã số: 9440301.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2026

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
- Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS: Đặng Văn Thành

2. PGS.TS. Phạm Thị Thúy

Phản biện: GS.TS Vũ Đức Toàn

Phản biện: PGS.TS Vũ Đức Lợi

Phản biện: PGS.TS Hoàng Thị Thu Hương

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án vào hồi
9h00 ngày 28/3/2026 tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên -
ĐHQGHN

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;

- Trung tâm Thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của nghiên cứu

Công nghiệp mạ của Việt Nam đang trải qua một giai đoạn phát triển mạnh mẽ và đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển kinh tế của Việt Nam. Công nghiệp mạ được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực sản xuất như thiết bị điện, ô tô, mô tô, xe đạp, dụng cụ y tế, và các sản phẩm kim loại tiêu dùng, đặc biệt trong việc gia công mạ sản phẩm các linh kiện điện tử, máy tính, điện thoại... Theo quy hoạch tổng thể phát triển ngành công nghiệp Việt Nam đến năm 2030, tỷ trọng ngành cơ khí - luyện kim chiếm 22 - 24% trong cơ cấu ngành công nghiệp. Sự phát triển của ngành cơ khí - luyện kim và công nghiệp mạ đi đôi với sự gia tăng về lượng bùn thải mạ phát sinh từ các hệ thống xử lý nước thải, trong đó có chứa một số kim loại nặng có giá trị như Cr, Cu, Ni, Zn...

Hiện nay, bùn thải mạ ở nước ta chủ yếu được xử lý như chất thải nguy hại bằng một số biện pháp như chôn lấp, thiêu hủy, ổn định hóa rắn... Những biện pháp xử lý này thường tốn diện tích, lãng phí tài nguyên và phát sinh nguồn thải thứ cấp gây ô nhiễm môi trường đất, nước và nguy hiểm tiềm tàng đối với sức khỏe của con người cũng như hệ sinh thái tự nhiên. Tìm giải pháp xử lý bùn thải mạ là một bài toán khó nhưng cũng mở ra tiềm năng lớn để thu hồi tài nguyên từ chất thải này.

Cho đến nay, tại Việt Nam và trên thế giới đã có nhiều giải pháp để thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ, tập trung vào 2 hướng chính: (i) thu hồi tài nguyên hiện hữu là các kim loại có giá trị trong bùn thải như đồng, niken, crom, sắt và tái sử dụng bùn thải sau thu hồi kim loại để sản xuất vật liệu xây dựng; (ii) thu hồi tài nguyên

tiềm tàng bằng việc chế tạo thành các vật liệu xử lý môi trường từ bùn thải mạ để xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải.

Lợi ích quan trọng của việc thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ là tạo ra chuỗi cung ứng tái chế và tái sử dụng. Phát triển các ngành công nghiệp tái chế và sử dụng tài nguyên tái tạo không chỉ tạo ra việc làm mà còn đóng góp vào tăng trưởng kinh tế và giảm phụ thuộc vào nguồn tài nguyên thiên nhiên. Đồng thời, sử dụng tài nguyên tái tạo giúp giảm tạo ra chất thải, góp phần vào bảo vệ môi trường và phát triển bền vững. Thu hồi tài nguyên trong bùn thải ngành mạ góp phần thúc đẩy chuyển đổi sản xuất tuyến tính sang mô hình kinh tế tuần hoàn (KTTH) và bền vững.

Các nghiên cứu thu hồi kim loại có giá trị trong bùn thải mạ dựa trên đặc điểm bùn thải mạ chứa nhiều oxit kim loại. Đặc điểm này cũng là cơ sở để phát triển các nghiên cứu chế tạo bùn thải mạ thành vật liệu xử lý các kim loại có trong nước thải, xử lý các chất ô nhiễm mới nổi như các thuốc kháng sinh với mục đích: tận dụng bùn thải mạ thay thế các vật liệu xử lý nước thải từ nguyên liệu tự nhiên và bảo vệ môi trường nước trước tác động nguy hại của các chất ô nhiễm. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu này còn khá mới và những kết quả nghiên cứu ban đầu còn nhiều hạn chế.

Nghiên cứu các giải pháp thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ đảm bảo hiệu quả kinh tế và môi trường là một yêu cầu cấp thiết đối với sự phát triển bền vững của ngành mạ hiện nay. Xuất phát từ yêu cầu trên, đề tài luận án: “Nghiên cứu khả năng thu hồi tài nguyên từ một số bùn thải mạ giàu kim loại” được lựa chọn thực hiện với hai mục đích: vừa giảm thiểu ô nhiễm môi trường thông qua giảm thiểu chất thải vừa tạo thành nguyên liệu đầu vào cho các quá trình ứng

dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường theo hướng không chất thải, hướng tới KTTH.

2. Mục tiêu của nghiên cứu

(1) Góp phần cung cấp thông tin khoa học về đặc điểm bùn thải mạ ở Việt Nam; (2) Nghiên cứu, thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ, gồm: tài nguyên hiện hữu là muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng và tài nguyên tiềm tàng là vật liệu hấp phụ, xúc tác quang được chế tạo từ bùn thải mạ, thử nghiệm xử lý một số chất ô nhiễm trong nước thải.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

3.1. Ý nghĩa khoa học

Xây dựng quy trình thu hồi muối đồng sunfat trong bùn thải mạ giàu đồng, đồng thời tổng hợp vật liệu hấp phụ, xúc tác quang từ bùn thải mạ thành vật liệu để xử lý ciprofloxacin (CIP), xanh metylen (MB) trong dung dịch mẫu giả định và thử nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý với mẫu nước thải thực. Kết quả của nghiên cứu góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho luận điểm coi chất thải là tài nguyên, đảm bảo sử dụng hợp lý tài nguyên và bảo vệ môi trường theo định hướng phát triển KTTH.

3.2. Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu mang lại ý nghĩa thực tiễn trong việc biến chất thải thành nguồn tài nguyên có ích, gồm: thu hồi đồng từ bùn thải mạ và tận dụng bùn thải mạ chế tạo thành vật liệu đầu vào cho quá trình xử lý CIP, MB góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường và nâng cao khả năng tái sử dụng và thu hồi vật liệu từ bùn thải mạ.

4. Những điểm mới của luận án

(1) Cung cấp dữ liệu bổ sung về thành phần các kim loại có giá trị trong bùn thải mạ của Việt Nam; (2) Xây dựng được quy trình

và điều kiện thích hợp để thu hồi Cu^{2+} ở dạng muối CuSO_4 từ bùn thải mạ giàu đồng; (3) Xây dựng thành công quy trình chế tạo vật liệu xúc tác hấp phụ từ bùn thải mạ kết hợp than trấu; khảo sát khả năng xử lý CIP và MB trong nước thải và bước đầu lý giải được cơ chế của quá trình xử lý kháng sinh, góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho lĩnh vực xử lý các thành phần này trong nước thải.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Chất thải và giá trị tài nguyên từ chất thải

Theo cách tiếp cận kinh tế tuyến tính, chất thải là vật chất ở thể rắn, lỏng, khí hoặc ở dạng khác được thải ra từ hoạt động sản xuất, kinh doanh, dịch vụ, sinh hoạt hoặc hoạt động khác. Một số phương pháp thông dụng trong xử lý chất thải là chôn lấp, thiêu đốt, hóa rắn...

Giá trị tài nguyên của chất thải gồm giá trị hiện hữu như thu hồi nguyên, vật liệu, năng lượng hoặc giá trị tiềm tàng như biến tính thành các vật liệu có khả năng thay thế vật liệu làm từ nguyên liệu tự nhiên. Việc thu hồi tài nguyên có giá trị từ chất thải dẫn đến sự chuyển hướng từ mô hình kinh tế tuyến tính “khai thác - sản xuất - loại bỏ” sang mô hình KTTH thông qua các biện pháp tái chế, tái sử dụng, thu hồi tài nguyên từ chất thải.

1.2. Bùn thải mạ

Cùng với sự tăng trưởng trong các ngành sản xuất, mạ một công đoạn không thể thiếu và đang tiếp tục gia tăng phát triển trong sản xuất các sản phẩm thép, đặc biệt là các nhu cầu về điện, ô tô, xe máy, máy bay, các phương tiện vận tải và các sản phẩm ngành công nghiệp điện tử.

Bùn thải mạ được sinh ra trong công đoạn mạ và các công đoạn xử lý hóa học bề mặt trong quy trình mạ. Tùy thuộc vào công nghệ sản xuất, đặc điểm, tính chất của bùn thải mạ có sự khác biệt như: độ pH; thành phần, hàm lượng kim loại như: niken, crom, sắt, đồng, kẽm.... Các kim loại trong bùn thải thường tồn tại ở dạng hợp chất hydroxyt (hoặc cacbonat) do trong quá trình sản xuất thường sử dụng các chất kiềm thông dụng để trung hòa axit.

Thực trạng phát triển ngành công nghiệp mạ cho thấy, khối lượng bùn thải phát sinh từ công nghiệp mạ ngày càng lớn, đồng thời nếu kim loại nặng trong bùn mạ không được thu hồi đồng nghĩa với việc đối mặt với các vấn đề về ô nhiễm môi trường và lãng phí tài nguyên. Do vậy, vấn đề môi trường đặt ra là cần xử lý bùn thải mạ an toàn và thu hồi được tài nguyên, thúc đẩy nền KTTH hiệu quả nhất.

1.3. Thu hồi kim loại từ bùn thải mạ

Một số phương pháp phổ biến thường được sử dụng để thu hồi kim loại từ bùn thải mạ đó là: i) hỏa luyện xử lý bằng nhiệt ở nhiệt độ khoảng 1.500°C để làm nóng chảy kim loại và chuyển hóa bùn thải thành dạng có thể thu hồi được và ii) thủy luyện dựa trên nguyên lý về hòa tách, kết tủa, chiết tách, xử lý bằng điện hóa để xử lý bùn thải, thu hồi các kim loại có giá trị. Phương pháp thủy luyện do tính ưu việt về yêu cầu công nghệ và điều kiện vận hành nên thường được sử dụng rộng rãi hơn.

1.4. Tái sử dụng bùn thải chế tạo vật liệu xử lý chất thải

a) Tái chế bùn thải mạ thành chất hấp phụ ứng dụng trong xử lý nước thải: bùn thải mạ bao gồm một số kim loại nặng như Ca, Fe, Mn và các oxit kim loại khác nhau như FeO, CaO, có khả năng hấp phụ. Sau khi nung, kim loại nặng được chuyển đổi

thành oxit kim loại và oxit kim loại, đồng thời phối trộn với một số vật liệu làm tăng độ xốp của bùn thải mạ nung mang đến hiệu quả hấp phụ cao hơn của bùn thải.

Chất hấp phụ được chế tạo từ bùn thải mạ và than trâu theo quy trình sau: bùn thải mạ được sấy ở 100 °C, trong khoảng 12 giờ, sau đó nghiền nhỏ đến kích thước khoảng 100 mesh. Vỏ trâu rửa sạch, phơi khô, nung ở 800 °C trong môi trường yếm khí, thời gian 2 giờ sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng. Trộn nước, bùn thải mạ và than trâu thu được hỗn hợp bùn thải mạ/than trâu đặt vào bể rung siêu âm, thời gian 1 giờ, sau đó hỗn hợp được lọc và rửa sạch bằng nước cất thu được vật liệu ướt. Vật liệu ướt sau đó được sấy khô trong 48 giờ tại 150 °C.

b) Tái chế bùn thải mạ thành vật liệu xúc tác quang ứng dụng trong xử lý nước thải: Vật liệu xúc tác quang có khả năng hấp thụ ánh sáng để tạo ra các cặp electron-lỗ trống (e^-h) tham gia vào các phản ứng hóa học trên bề mặt vật liệu, xúc tác cho các quá trình phân hủy chất ô nhiễm.

Quá trình quang xúc tác diễn ra theo các bước gồm: i) hấp thụ photon; ii) tạo cặp electron-lỗ trống; iii) phản ứng oxy hóa-khử. Các kim loại Fe, Cu, Ni, Zn trong bùn thải mạ vốn là những thành phần phổ biến của các oxit bán dẫn được sử dụng trong quang xúc tác. Điều này mở ra triển vọng tận dụng trực tiếp nguồn nguyên liệu từ bùn thải để tổng hợp vật liệu xúc tác quang.

Chất xúc tác quang thường được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và thủy nhiệt ở điều kiện áp suất cao hoặc yêu cầu các tiền chất đắt tiền nên việc ứng dụng trong thực tiễn để sản xuất quy mô lớn sẽ bị hạn chế. Do đó, việc tận dụng các nguồn tài nguyên sẵn có và phong

phú, đặc biệt là chất thải công nghiệp để sản xuất các chất xúc tác quang mới sẽ tạo ra hướng tiếp cận mới trong việc tái sử dụng chất thải một cách hiệu quả.

Quy trình chuyển đổi bùn mạ thành chất xúc tác quang gồm: bùn thải mạ được sấy khô nhiều bước, siêu âm và xử lý nhiệt có kiểm soát, sử dụng chiếu xạ siêu âm kết hợp với xử lý nhiệt để chuyển đổi bùn thải mạ thành chất xúc tác quang.

CHƯƠNG 2:

ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Bùn thải mạ thực tế tại một số cơ sở có hoạt động mạ trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên để nghiên cứu thu hồi đồng, tái chế thành vật liệu hấp phụ, vật liệu xúc tác quang.

- Trấu được thu thập tại nhà máy xay xát gạo trên địa bàn thành phố Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên. Mẫu trấu thu thập về được rửa sạch, sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ.

- Dung dịch CuSO₄, ciprofloxacin (CIP), xanh metylen (MB) được pha trong phòng thí nghiệm.

- Nước thải của Bệnh viện Trung ương (Thái Nguyên); nước thải của Công ty cổ phần đầu tư và thương mại TNG (tại tỉnh Thái Nguyên, là Công ty may trong quy trình sản xuất có công đoạn giặt), là loại nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao, có các chất kháng sinh (nước thải bệnh viện), phẩm màu (nước thải bệnh viện, nước thải giặt của công ty may).

2.2. Nội dung nghiên cứu

Gồm 3 nội dung, cụ thể là: (1) Nghiên cứu thành phần tính chất bùn thải mạ tại một số cơ sở sản xuất có hoạt động mạ tại Việt Nam; (2)

Nghiên cứu xây dựng quy trình hòa tách, thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ; (3) Nghiên cứu xây dựng quy trình tái sử dụng bùn thải làm vật liệu hấp phụ, vật liệu xúc tác quang để xử lý CIP và MB trong dung dịch mẫu giả lập và thí nghiệm với mẫu nước thải thực.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Gồm các phương pháp: (1) Lấy mẫu, phân tích thành phần bùn thải mạ và đánh giá kết quả bằng phương pháp thống kê; (2) Sử dụng phương pháp kết tinh và phương pháp kết tủa để hòa tách, thu hồi đồng trong bùn thải mạ; (3) Phân tích đặc trưng tính chất của vật liệu hấp phụ, xúc tác tái chế từ bùn thải mạ; khảo sát điểm đẳng điện của vật liệu, ảnh hưởng của góc tự do...; các phương pháp đánh giá khả năng xử lý CIP và MB của vật liệu; (4) Phương pháp điều tra, khảo sát, thu thập bổ sung thông tin tài liệu, số liệu và các phương pháp xử lý số liệu bằng excel, origin,...

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần, tính chất, đặc điểm của bùn thải mạ tại Việt Nam

Thành phần và tỷ lệ xuất hiện các kim loại trong các mẫu bùn thải mạ không đồng nhất, có sự chênh lệch rất lớn giữa các mẫu chủ yếu do sự khác biệt về công nghệ mạ các cơ sở sản xuất; thành phần bùn thải mạ tại các nhà máy xử lý nước thải tập trung của các khu công nghiệp đều có tỷ lệ hàm lượng các kim loại xuất hiện khá thấp.

Kết quả phân tích thành phần bùn thải mạ chứa nhiều kim loại có giá trị, có tiềm năng thu hồi tài nguyên cao. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu về thành phần bùn thải mạ ở trong và ngoài nước đã được công bố.

3.2. Quy trình thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng

3.2.1. Điều kiện phù hợp để hòa tách thu hồi kim loại trong bùn thải mạ

Điều kiện hòa tách phù hợp đối với bùn thải mạ đó là: sử dụng dung dịch H_2SO_4 với nồng độ 0,22 M với tỷ lệ L/R = 6/1 - 12/1, thời gian hòa tách 6 giờ, độ dư axit trong quá trình hòa tách đảm bảo 0,5 % đảm bảo pH khoảng $3,0 \pm 0,3$ thu được dung dịch sunfat sơ cấp. Hiệu suất hòa tách đồng đạt 98,3 %, tồn tại ở dạng Cu nguyên tố và Cu^{2+} . Để chuyển Cu nguyên tố về Cu^{2+} sử dụng H_2SO_4 đặc (thêm vào trong suốt quá trình hòa tách để đảm bảo pH = $3,0 \pm 0,3$), bổ sung H_2O_2 với tỷ lệ mol H_2O_2 :Cu là 1:1.

3.2.2. Thu hồi đồng dưới dạng tinh thể $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Dung dịch sunfat sơ cấp có chứa sắt được loại khỏi bằng bổ sung H_2SO_4 đặc đảm bảo duy trì pH = 2,5; tỷ lệ H_2O_2 thêm vào chiếm khoảng 5 % (thể tích) với nồng độ $H_2O_2 = 27 \%$; thời gian phản ứng khoảng 2 giờ, tiếp đó bổ sung dung dịch NaOH nâng pH = 3,0 - 3,5.

a) Thu hồi $CuSO_4$ tinh thể bằng phương pháp kết tinh:

Ở nhiệt độ $0^\circ C$ dung dịch bão hòa $CuSO_4$ vào khoảng 1,0 M, khi tăng nhiệt độ lên $90^\circ C$, độ dung dịch bão hòa $CuSO_4$ khoảng 4,0 M. Dung dịch bão hòa tại nhiệt độ $85^\circ C$ có khoảng 25 – 30 g (tính theo Cu), kết tinh ở nhiệt độ không khí thu hồi $CuSO_4$ ở dạng tinh thể tỷ lệ khoảng 75 %, sản phẩm $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ thu được có độ tinh khiết không cao khoảng 95,6 %. Phương pháp kết tinh $CuSO_4$ khá đơn giản nhưng tốn năng lượng.

b) Thu hồi $CuSO_4$ bằng phương pháp hóa học

Kết tủa đồng cacbonat: cho Na_2CO_3 (hoặc NaOH) vào dung dịch sunfat sơ cấp (đã loại bỏ sắt) theo tỷ lệ 1:1 tương ứng với Cu^{2+} trong dung dịch (mol : mol), các phản ứng hòa tan và thủy phân tạo cacbonat bazo đồng;

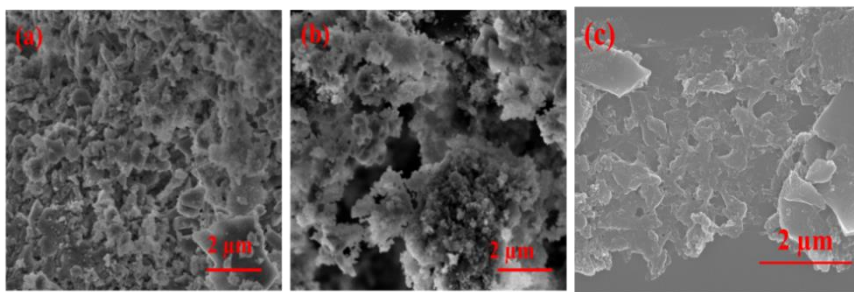
sử dụng Fenton/Ozon ở pH = 7 để phá vỡ cấu trúc Me-EDTA trong nước thải mạ. Kết quả nghiên cứu trên đã khảo sát kết tủa đồng bằng soda ở độ pH = 7 cho hiệu suất thu hồi Cu xấp xỉ 97,5 %.

Tạo tinh thể đồng sunfat: hòa tách cacbonat bazo đồng với H_2SO_4 loãng thành dịch sunfat đồng nồng độ cao và gia nhiệt tạo dịch bão hòa ($Cu > 5g$) rồi kết tinh sunfat đồng từ dịch bão hòa. Nghiên cứu đã khảo sát được điều kiện phù hợp để thu được dung dịch sunfat đồng bão hòa tốt nhất (chứa 5,6 - 6,4 g/L - theo Cu) gồm: i) tỷ lệ H_2SO_4 loãng/muối cacbonat là 1,7; ii) thời gian 4 giờ.

3.3. Tái chế bùn thải mạ thành vật liệu xử lý nước thải

3.3.1. Tái chế bùn thải mạ thành chất chất hấp phụ

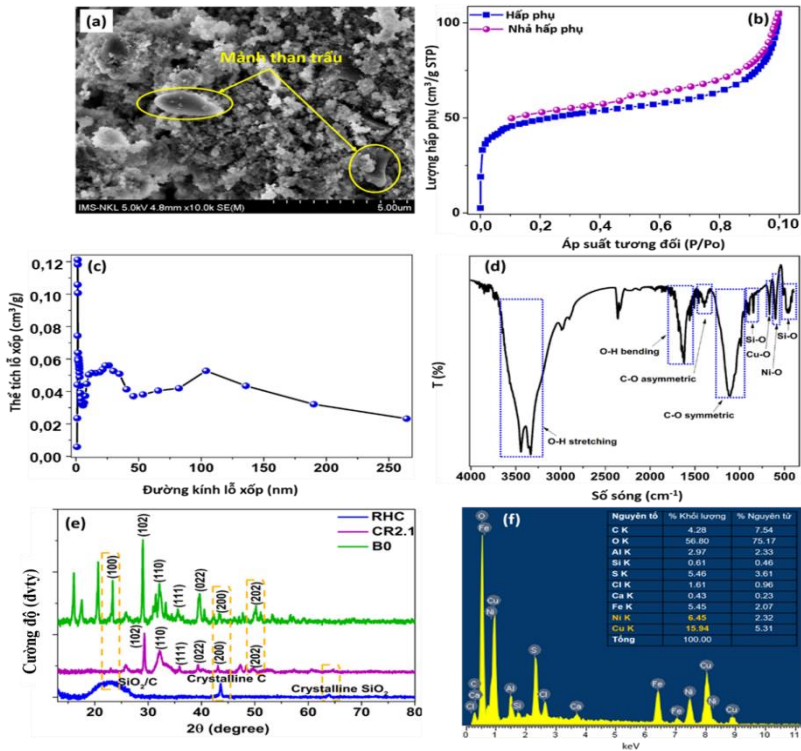
- Đặc điểm hình thái: Vật liệu chế tạo từ thải mạ và than trâu CR2.1 có kết quả đo hình thái bề mặt, đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N_2 , phân bố đường kính lỗ xốp và thành phần nhóm chức của được thể hiện ở Hình 3.7, Hình 3.8 (a-e) dưới đây.



Hình 3.7. Ảnh SEM của (a) bùn thải mạ thô và (b) bùn thải mạ đã nung, (c) than trâu

Kết quả XRD cũng cho thấy, CR2.1 có cấu trúc tinh thể nên diện tích bề mặt riêng BET cao, do đó rất thuận lợi cho hấp phụ chất ô nhiễm. Thêm vào đó, kết quả EDX (hình 3.8f) cũng chỉ ra rằng, C,

O, Cu và Ni là những thành phần chính có trong vật liệu CR2.1 với % khối lượng tương ứng là 4,28, 56,8; 6,45 và 15,94. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phổ FT-IR.



Hình 3.8. Ảnh SEM (a), đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N₂ (b), kích thước lỗ xốp (c), phổ FT-IR (d), XRD (e) và EDX (f) của vật liệu CR2.1

- Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu CR2.1

a) Ảnh hưởng của vật liệu

Bùn thải mạ thể hiện khả năng hấp phụ thấp đối với cả MB và CIP (19,02 và 7,89 %), trong khi đó than trấu cho thấy khả năng

hấp phụ tốt với cả hai (40,6 và 36,29 %). Sự kết hợp của bùn thải mạ và than trâu giúp nâng cao khả năng hấp phụ MB của bùn thải mạ lên 1,73 lần và CIP lên 6 lần. Điều này có thể giải thích là do sự tổ hợp của than trâu và bùn thải mạ tạo thành vật liệu có cấu trúc xốp cũng như chứa các kim loại (Cu, Ni), những thành phần rất thuận lợi cho quá trình hấp phụ nhờ khuếch tán vào lỗ xốp cũng như tương tác tĩnh điện do đó hiệu suất hấp phụ tăng lên.

b) Ảnh hưởng của pH

Khi pH của dung dịch tăng từ 4 lên 9, hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP và MB tăng dần và đạt giá trị cao nhất (56,10 % và 10,81 mg/g cho CIP và 34,06 % và 7,00 mg/g cho MB) tại pH = 9 và sau 90 phút hấp phụ. Tuy nhiên, do nghiên cứu hướng tới công nghệ xanh, thân thiện với môi trường nên pH = 8 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp. Bên cạnh đó, hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP của CR2.1 cao hơn (tăng khoảng 39,29 %) đáng kể so với hấp phụ MB.

c) Ảnh hưởng của nồng độ và thời gian

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP và MB bằng CR2.1 ở các nồng độ khác nhau tăng đáng kể khi thời gian hấp phụ tăng. Bên cạnh đó, hiệu suất giảm dần khi nồng độ đầu của CIP (từ 74,96 % tại $C_0=2,5$ mg/L giảm xuống 47,12 % tại $C_0=20$ mg/L) và MB (từ 99,96 % với $C_0=2,5$ mg/L giảm xuống 33,20 % với $C_0=20$ mg/L) tăng dần. Ngược lại, dung lượng hấp phụ tăng khi nồng độ đầu tăng lên.

d) Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ

Khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ CIP và MB cũng tăng lên và đạt kết quả cao nhất (49,48 % cho CIP và 38,43 % cho MB) khi khối lượng CR2.1 là 0,05 g. Điều này có thể giải thích do tăng khối lượng chất hấp phụ thì tổng diện tích bề mặt hấp

phụ lớn hơn nên có thể hấp phụ được nhiều chất ô nhiễm hơn. Ngược lại, dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm khi khối lượng vật liệu tăng (đạt 12,17 mg/g đối với CIP và 9,03 mg/g đối với MB).

e) Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ CIP và MB bằng vật liệu CR2.1 hơn so với mô hình Freundlich và Tempkin do hệ số tin cậy R^2 của Langmuir (0,993 và 0,997) cao hơn so với của Freundlich (0,982 và 0,936) Tempkin (0,980 và 0,972). Từ Langmuir tính được dung lượng hấp phụ CIP và MB cực đại là 12,821 mg/g và 9,434 mg/g. Giá trị của hằng số R_L cho thấy $0 < R_L < 1$ chứng tỏ mô hình Langmuir thuận lợi để mô tả quá trình hấp phụ của CIP và MB trên vật liệu CR2.1.

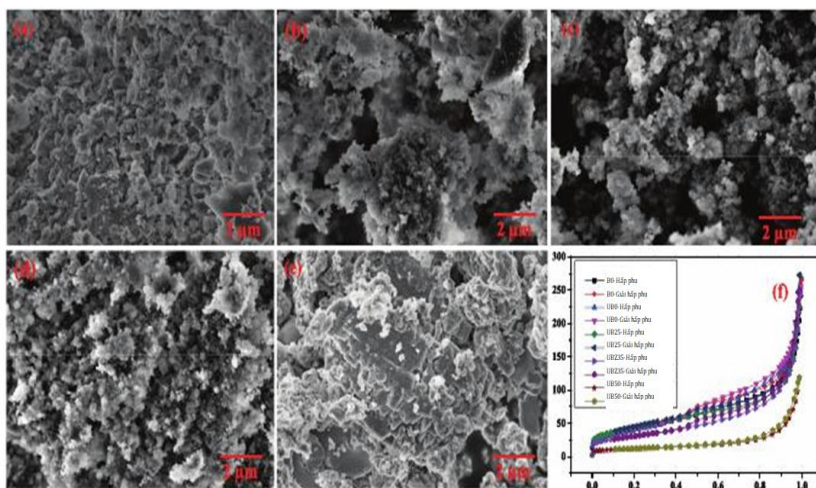
f) Khảo sát mẫu thực:

Nước thải giả lập bằng cách sử dụng thuốc viên được nghiền nhỏ và pha thành dung dịch có nồng độ đầu của CIP là 40 mg/L và nồng độ đầu của MB là 2,5 mg/L; thực hiện trong môi trường NH_3 . Kết quả đối với MB, hiệu suất và dung lượng hấp phụ của mẫu pha cao hơn (99,30 % và 2,42 mg/g) so với mẫu giả lập (63,51 % và 1,59 mg/g). Xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy đối với CIP (với 26,03 % và 8,67 mg/g cho mẫu pha và 22,28 % và 5,33 mg/g cho mẫu giả lập). Điều này do: (i) mẫu giả lập pha trong dung dịch có chứa NH_3 nên pH của dung dịch giả lập (pH = 9,3) lớn hơn pH điểm đẳng điện của vật liệu CR2.1 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,99$) nên bề mặt vật liệu tích điện âm; (ii) tại pH = 9,3, CIP có dạng anionic tích điện âm hơn, bên cạnh đó MB cũng phân ly thành dạng ion âm trong môi trường nước; (iii) do cả bề mặt vật liệu và chất bị hấp phụ tích điện âm hơn nên dẫn đến hiệu ứng đẩy với CIP và MB do đó làm giảm hiệu suất hấp phụ.

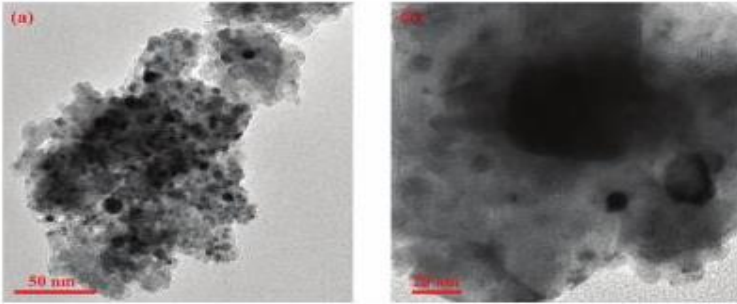
3.3.2. Tái chế bùn thải mạ thành chất xúc tác phân hủy chất kháng sinh và phẩm màu trong nước thải

Bùn thải mạ được sấy, nghiền, siêu âm, lọc rửa, sấy khô và nung ở nhiệt độ khác nhau (250, 350 và 500°C).

Về đặc điểm hình thái: kết quả thể hiện ở Hình 3.15 cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về cấu trúc hình thái khi thay đổi nhiệt độ nung nên có thể nhiệt độ không ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu xúc tác quang chế tạo từ bùn thải mạ. Dữ liệu phổ nhiễu xạ tia X, hình ảnh TEM (Hình 3.16) cho thấy, khi nhiệt độ tăng lên, đỉnh giảm cường độ và sắc nét có thể do sự phân hủy vật liệu; khi nhiệt độ tăng từ 250 đến 500 °C có xu hướng giảm nhất quán trong diện tích bề mặt riêng có thể do nhiệt độ cao hơn dẫn đến sự tích tụ hạt, từ đó làm giảm độ xốp và diện tích bề mặt riêng BET của chúng.



Hình 3.15. Hình ảnh SEM của (a) B0, (b) UB0, (c) UB25, (d) UB35 (e) UB50 và (f) dữ liệu phổ nhiễu xạ tia X đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của B0, UB0, UB25, UB35, UB50



Hình ảnh TEM của UB30 (a) và UB35 (b)

Về thành phần: Kết quả đo EDX cho thấy, mẫu B0 chứa một lượng đáng kể cacbon và oxy và một lượng nhỏ kim loại, như Si, Al, Fe, Ni, Cu, Ca, Zn, và Mg. Sau khi siêu âm và xử lý nhiệt độ, có sự thay đổi đáng kể trong hàm lượng kim loại, đặc biệt là Zn do sự phân hủy nhiệt của các thành phần trong mẫu. Phân tích quang phổ FT-IR nhận thấy có dao động kéo dài của nhóm -OH; các dao động đối xứng, không đối xứng của nhóm C-O và các liên kết của Cu-O, Ni-O, và Al-O. Dữ liệu hấp thụ UV-Vis, phương trình Kubelka-Munk kết hợp với đồ thị Tauc cho thấy, UB0 và UB35 chứa nhiều oxit kim loại nên có thể hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy, thuận lợi cho hoạt động xúc tác quang.

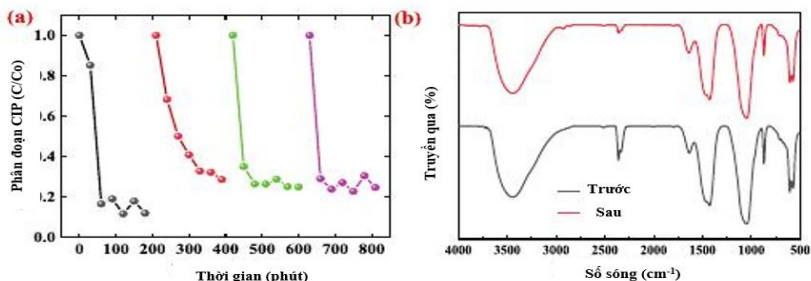
a) Đánh giá hoạt động xúc tác của bùn thải mạ đối với sự phân hủy CIP

Hiệu suất loại bỏ CIP khoảng 38 % sau 240 phút chiếu sáng với ánh sáng UVA; khi có xúc tác UB35 đạt khoảng 93,87 % và cao hơn so với các mẫu B0 (83,77 %), UB25 (91,6 %), UB50 (90,2 %), đồng thời không có sự khác biệt đáng kể nào được tìm thấy giữa 180 và 240 phút nên thời gian hiệu quả là 18 phút.

Khảo sát các yếu tố đến hiệu suất phân hủy của CIP cho thấy: i) hằng số tốc độ phân hủy của CIP đạt 70,08 % tại pH = 3, tăng lên 89,3 % tại pH = 7, tăng nhẹ lên 91,1 % tại pH = 9 trước khi giảm xuống 90 % tại

pH = 10; chọn pH = 7 là giá trị pH hiệu quả do pH này phù hợp với dung dịch chất thải thực tế; ii) nồng độ ban đầu của CIP cao thì hiệu suất phân hủy thấp đi, cụ thể: ở nồng độ 5 mg/L, hiệu suất cao nhất là 95,23 % sau 180 phút chiếu sáng UVA, giảm xuống 77,27 % tại nồng độ 15 mg/L; iii) hiệu suất phân hủy cao hơn có thể đạt được với liều lượng xúc tác cao hơn: liều lượng xúc tác 0,5 g/L (0,15 g xúc tác trong 300 mL dung dịch) có 56,74 % CIP được phân hủy sau 180 phút, tăng lên 91,09 % với liều lượng 1,0 g/L và tăng lên 93,54 % tại liều lượng 1,5 g/L, do đó, liều lượng xúc tác 1,0 g/L được coi là hiệu quả cho phân hủy xúc tác quang CIP; iv) hiệu suất xúc tác bởi UVC và UVA đạt khoảng 7,61 và 11,35% sau 30 phút chiếu xạ; sau 120 phút, hiệu suất xử lý đối với UVA là 85,95 %, trong khi UVC cần ít nhất 180 phút để đạt được hiệu suất xử lý tương tự.

Khảo sát tính ổn định của các chất xúc tác sau 4 lượt tái sử dụng chất xúc tác quang chế tạo từ bùn thải mạ cho thấy, hiệu suất phân hủy chỉ giảm nhẹ, khoảng 6,8 % (Hình 3.20). Đánh giá khả năng thu hồi gốc tự do trong phân hủy CIP cho thấy, EDTA và AA đã ức chế hiệu quả quá trình phân hủy của CIP, hiệu suất phân hủy quang của CIP đã giảm 45 % với AA, 16 % với EDTA và 4 % với IPA. Các kết quả thu được cho thấy cả h^+ và $O_2^{\bullet-}$ là các loài hoạt động nhất trong quá trình phân hủy do tiềm năng oxy hóa cao và khả năng phản ứng với các phân tử CIP.



Hình 3.20. (a) Hiệu suất xử lý của UB35 sau 4 lượt tái sử dụng: lần 1 (màu đen), lần 2 (màu đỏ), lần 3 (màu xanh), lần 4 (màu tím).

(b) phổ FT-IR của UB35 trước và sau phản ứng

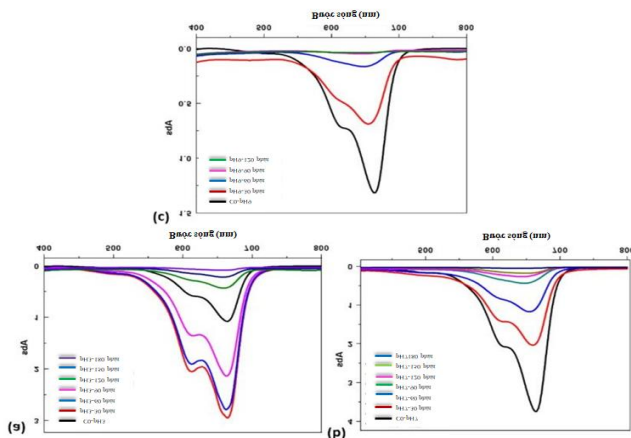
Đề xuất cơ chế phân hủy quang CIP: đầu tiên, CIP $[M-H]^+$ ($m/z = 332,0$) có thể loại bỏ $-CO_2$ của nhóm cacboxylic, dẫn đến sự hiện diện của tín hiệu cường độ cao tại $m/z = 287,9$ liên quan đến ion $[C_{16}H_{18}FN_3O]^+$. Đồng thời, phân tử mẹ có thể mất nhóm $-HF$ tạo thành mảnh của $[C_{17}H_{17}N_3O_3]^+$ với $m/z = 311,9$. Sau đó, ion phân tử $[C_{16}H_{18}FN_3O]^+$ tiếp tục từ bỏ nhóm $-HF$ hoặc nhóm $-C_3NH_7$ để thiết lập $[C_{16}H_{17}N_3O]^+$ hoặc $[C_{13}H_{11}FN_2O]^+$ tương ứng với $m/z = 267,9$ và $m/z = 230,9$. Ion mảnh $[C_{16}H_{18}FN_3O]^+$ cũng mất nhóm $-C_2NH_4$ của vòng piperazine cho thấy ion $[C_{14}H_{13}FN_2O]^+$ ($m/z = 244,9$) trước khi tiếp tục mất nhóm $-CH_2$ của phần còn lại của vòng piperazine tạo thành ion phân tử $[C_{13}H_{11}FN_2O]^+$ ($m/z = 230,9$). Cuối cùng, mảnh này rời khỏi nhóm $-CNH$ để xuất hiện ion $[C_{12}H_{10}FNO]^+$ ($m/z = 204,8$). Kết quả trên cũng phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trước đây.

Kết quả xử lý mẫu nước thải thực tế của bệnh viện bằng vật liệu xúc tác quang chế tạo từ bùn thải mại cho thấy, sau khi xử lý, khả năng xử lý COD và TOC của UB35 tương đối cao với hiệu suất lần lượt là 58,15 và 55,06 % tương ứng đối với COD và TOC có trong nước thải ban đầu.

b) *Đánh giá hoạt động xúc tác của bùn thải mạ đối với sự phân hủy MB*

Đánh giá khả năng xúc tác của các mẫu bùn thải mạ đối với sự phân hủy của MB dưới ánh sáng Xenon với các mẫu UB15, UB35 và UB50 cho thấy hiệu suất loại bỏ MB tăng lên theo chức năng của nhiệt độ ủ, trong đó UB50 có hiệu suất loại bỏ cao nhất sau 120 phút. Lý do có thể do ở nhiệt độ ủ cao, các kim loại trong bùn thải mạ đã hoàn toàn chuyển đổi thành các oxit kim loại dẫn đến độ tinh thể tốt hơn của UB50 so với các mẫu khác, điều này cũng đồng nhất với những thông tin về tính chất vật bùn thải mạ.

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch (Hình 3.26) cho thấy, hiệu suất loại bỏ cao nhất đạt được ở pH = 9, hiệu suất loại bỏ MB được tìm thấy khoảng 90% trong vòng 30 phút, sau đó đạt 98% sau thời gian chiếu xạ cân bằng 90 phút; hiệu suất loại bỏ MB ở pH = 3 thấp do oxit kim loại kém hòa tan trong điều kiện pH thấp.



Hình 3.26. Sự thay đổi của quang phổ UV-Vis của dung dịch MB ở pH = 3 (a), pH = 7 (b) và pH = 9 (c)

Đánh giá ảnh hưởng bởi nồng độ MB ban đầu, liều lượng xúc tác đến hiệu suất phân hủy của MB cho thấy: i) dung dịch MB với nồng độ thấp (20 và 30 mg/L) đã bị phân hủy nhanh chóng, khi nồng độ MB tăng sự phân hủy và hiệu suất thấp hơn do màu xanh quá đậm của MB cản trở sự kích thích electron trong các chất xúc tác quang. Khảo sát ảnh hưởng của liều lượng chất xúc tác quang cho thấy, lượng lớn chất xúc tác quang sẽ tạo ra nhiều vị trí hoạt động hơn, do đó tạo ra nhiều gốc hydroxyl và superperoxit hơn (de Moraes và cộng sự 2018), tuy nhiên, việc tăng thêm liều lượng chất xúc tác quang có thể gây ra sự lắng đọng của huyền phù và chặn ánh sáng xuyên qua.

Ứng dụng trong xử lý nước thải thực tế của công ty may trong quy trình sản xuất có công đoạn giặt); sử dụng UB50 làm chất xúc tác quang để đánh giá hiệu quả xử lý đối với 2 thông số là TOC và COD. Kết quả cho thấy, TOC giảm từ 81,9 mg/L xuống 56,3 mg/L, và COD giảm từ 239,5 mg/L xuống 151,3 mg/L sau khi xử lý với UB50, gần đạt giá trị cho phép của Cột B trong QCVN 13-MT:2015/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải của ngành dệt).

3.4. Giá trị tài nguyên từ bùn thải mạ, đề xuất giải pháp quản lý

Bùn thải mạ trong khuôn khổ nghiên cứu có chứa các kim loại có hàm lượng và giá trị khá cao như Cu, Ni, Cr, Fe... Kết quả nghiên cứu quy trình thu hồi Cu từ bùn thải mạ cho thấy, tỷ lệ thu hồi Cu trong điều kiện pH phù hợp có thể đạt tới 97,5 %, với độ tinh khiết đạt tới 98,86 %.

Kết quả nghiên cứu của luận án này đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ, xúc tác quang từ bùn thải mạ để xử lý một số thành phần trong dung dịch (CIP, MB) và xác định các điều kiện để đạt hiệu quả xử lý. Bên cạnh đó, nghiên cứu còn cho thấy vật liệu sau quá trình

tham gia phản ứng được đánh giá có khả năng tái sử dụng, qua đó kéo dài thời gian sử dụng của vật liệu và thử nghiệm xử lý với nước thải thực tế bước đầu đã có kết quả tích cực.

Tuy nhiên, do điều kiện hạn chế nên trong phạm vi nghiên cứu của luận án mới chỉ dừng lại ở việc thu hồi tài nguyên, chế tạo vật liệu mới từ bùn thải mạ trong phạm vi phòng thí nghiệm, chưa triển khai bằng các mô hình thực nghiệm để đánh giá, so sánh với thực tiễn.

Bùn thải mạ, một sản phẩm phụ và là chất thải nguy hại nhưng giàu kim loại, là cơ hội cho KTTH. Tuy nhiên, chính sách môi trường của Việt Nam cần tiếp tục xem xét, tiếp tục hoàn thiện, đồng bộ ở những khía cạnh sau: i) cải thiện cách thức phân loại bùn thải mạ là "chất thải nguy hại" thành "nguyên liệu thô thứ cấp có thể thu hồi" nếu đáp ứng ngưỡng về môi trường và an toàn; ii) thiết lập các tiêu chuẩn kỹ thuật để đảm bảo thu hồi an toàn và hiệu quả các kim loại có giá trị từ bùn thải mạ; iii) xây dựng năng lực của các liên quan trong việc quản lý bùn thải mạ; iv) thiết lập hệ thống giám sát và báo cáo tích hợp đảm bảo tính minh bạch trong suốt vòng đời của bùn thải mạ; v) cộng sinh công nghiệp nhằm thúc đẩy trao đổi vật liệu khép kín.

KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ

1. Kết luận

Nghiên cứu phương pháp tận thu kim loại có giá trị trong bùn thải mạ góp phần bổ sung các luận chứng khoa học trong việc tái sử dụng chất thải, giảm thiểu phát thải ra môi trường, thúc đẩy KTTH trong định hướng phát triển bền vững của Việt Nam. Luận án đã thực hiện và đạt được mục tiêu nghiên cứu đặt ra với các kết quả là:

- (1) Kết quả phân tích các mẫu bùn mạ cho thấy, bùn thải mạ chứa tỷ lệ lớn các kim loại có giá trị như Cu, Ni, Cr...; có 32/37 mẫu phân tích, chiếm 86,4 % tổng số mẫu cho kết quả có ít nhất một trong ba kim loại Cu, Ni, Cr đạt hàm lượng lớn hơn 1 % tổng khối lượng bùn thải (sau sấy khô); 13/37 mẫu phân tích, chiếm 37 % tổng số mẫu chứa 2 kim loại có hàm lượng đều cao hơn 1 % và 4/37 mẫu phân tích, chiếm 11,4 % tổng số mẫu chứa cả 3 kim loại với hàm lượng đều rất cao. Từ kết quả trên cho thấy, bùn thải mạ là nguồn tài nguyên hiện hữu, có giá trị thu hồi lớn.
- (2) Nghiên cứu đã xây dựng quy trình thu hồi hiệu quả Cu, trong đó điều kiện hòa tách phù hợp đối với bùn thải mạ là: sử dụng dung dịch H_2SO_4 với nồng độ 0,22 M với tỷ lệ axit/bùn = 6/1 - 12/1, thời gian hòa tách 6 giờ, độ dư axit trong quá trình hòa tách đảm bảo 0,5 % để pH đạt khoảng $3,0 \pm 0,3$; sử dụng dung dịch Na_2CO_3 và điều chỉnh pH đến điều kiện phù hợp (kết tủa muối cacbonat đồng ở $pH \approx 7$ đã mang lại hiệu quả cao trong việc xử lý các tạp chất và thu hồi Cu từ bùn thải mạ giàu hàm lượng đồng.
- (3) Nghiên cứu đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ bùn thải mạ bằng cách kết hợp giữa bùn thải mạ và than trâu (CR2.1) nâng cao khả năng hấp phụ MB của bùn thải mạ lên 1,73 lần và CIP lên 6 lần; hiệu suất xử lý CIP đạt giá trị cao nhất là 56,10 % và hiệu suất xử lý MB đạt giá trị cao nhất là 34,06 % sau 90 phút hấp phụ, tại $pH = 9$, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, liều lượng chất xúc tác là 1,0 g/L. Thử nghiệm với mẫu pha và mẫu giả lập để xử lý CIP, MB cho thấy, hiệu suất xử lý đối với mẫu pha cao hơn so với mẫu giả lập.
- (4) Nghiên cứu đã chế tạo được chất xúc tác quang từ bùn thải mạ bằng cách kết hợp giữa rung siêu âm trong 2 giờ và xử lý nhiệt. Chất xúc tác quang thu được sau khi xử lý, nung ở nhiệt độ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (UB35) cho hiệu suất xử lý CIP khoảng 93,87 % dưới ánh sáng UVA

trong thời gian 180 phút, pH = 9, $C_0 = 10$ mg/L, liều lượng chất xúc tác là 1,0 g/L; UB35 có độ ổn định tốt, có khả năng tái sử dụng lên đến 4 lần; các gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) trong chất xúc tác quang đóng vai trò then chốt để xử lý CIP. Đối với MB, chất xúc tác quang thu được từ bùn thải sau khi xử lý, nung ở 500 °C (UB50) cho thấy hiệu suất xử lý MB cao nhất khoảng 98 % dưới ánh sáng Xenon trong thời gian 120 phút với pH = 9, $C_0 = 20$ mg/L, liều lượng chất xúc tác quang là 1,0 g/L. Ứng dụng thực tiễn đã được chứng minh với mẫu nước thải thực, kết quả mở ra giải pháp tiềm năng, khả thi cho xử lý nước thải chứa kháng sinh, phẩm màu.

2. Khuyến nghị

(1) Ứng dụng mô hình công nghệ để thu hồi các kim loại trong bùn thải mạ và tái sử dụng bùn thải mạ sau thu hồi kim loại cần được tiếp tục nghiên cứu, bao gồm: giải pháp tiền xử lý để đồng nhất thành phần bùn thải mạ, xử lý chất thải thứ cấp phát sinh trong quá trình thu hồi các kim loại trong bùn thải mạ và tái sử dụng bùn thải mạ trước khi triển khai ở quy mô công nghiệp để đảm bảo đem lại hiệu quả về kinh tế, môi trường.

(2) Việc tái sử dụng bùn thải làm vật liệu xử lý nước thải nên được tiếp tục quan tâm với các nghiên cứu thực nghiệm để xem xét, đánh giá khả năng áp dụng vào thực tế như: nghiên cứu về thành phần hóa học có khả năng tạo ra xúc tác quang trong vật liệu chế tạo từ bùn thải mạ; thực nghiệm xử lý với mẫu nước thải thực có bổ sung ciprofloxacin, xanh metylen và xây dựng quy trình phù hợp, hiệu quả để xử lý; phân tích hiệu quả kinh tế, xã hội, môi trường trong tài nguyên hóa bùn thải mạ,...

(3) Hệ thống pháp lý và hàng rào kỹ thuật của Việt Nam liên quan đến quản lý chất thải cần tiếp tục được xem xét, hoàn thiện đồng bộ để biến chất thải thành tài nguyên, hướng tới mục tiêu không chất thải, định hướng KTTH theo tinh thần chỉ đạo của Đảng và nhà nước ta đề ra./.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

- (1) T. T. Huong, T. Q. Minh, L. T. Vinh, P. T. Thuy, L. V. Trong and N. M. Khai (2021), "Removal of Cu (II) by calcinated electroplating sludge", *Heliyon* Vol. 7 (5), e07092.
- (2) Tran Thi Huong, Nguyen Thi Mai, Nguyen Nhat Huy, Dang Van Thanh, Nguyen Thanh Hai, Do Danh Bich, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Manh Khai (2024), "An effective and novel photocatalyst derived from the electroplating sludge for removing xanh metylen in aqueous solutions", *International Journal of Environmental Science and Technology* Vol. 22, pp. 6535-6544.
- (3) D. V. Hien, H. M. Trang, N. T. Mai, D. V. Thanh, N. M. Dung, T. T. Huong, N. M. Khai, T. T. M. Hang (2024), "Recycling electroplating sludge as an efficient photocatalyst for degradation of ciprofloxacin in aqueous solution", *Journal of the Air & Waste Management Association* Vol. 75 (3), pp. 252-265.
- (4) Đào Văn Hiền, Trần Thị Hương, Nguyễn Thị Mai, Nguyễn Thị Ánh Tuyết, Đặng Văn Thành, Phạm Văn Hào, Trần Thị Minh Hằng, Nguyễn Mạnh Khải (2023), Vật liệu hấp phụ từ bùn thải mạ điện - than trấu ứng dụng xử lý xanh methylene và ciprofloxacin trong nước", *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam*, Số 12 - tập 4, trang 76-84.
- (5) Sáng chế: Quy trình sản xuất chất xúc tác quang phân hủy ciprofloxacin trong dung dịch nước từ bùn thải mạ điện và chất xúc tác quang phân hủy ciprofloxacin trong dung dịch nước thu được từ quy trình này; đã được Cục Sở hữu trí tuệ - Bộ Khoa học và Công nghệ chấp nhận đơn hợp lệ tại Quyết định số 75961/QĐ-SHTT ngày 25/6/2024; số đơn 1-2004-03613, ngày nộp đơn 21/5/2024.