

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2026

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

PGS.TS. NGUYỄN THỊ HÀ

1. PGS.TS. ĐẶNG VĂN THÀNH

2. PGS.TS. PHẠM THỊ THÚY

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Đặng Văn Thành và PGS.TS. Phạm Thị Thuý. Tất cả các xuất bản được công bố chung với các cán bộ hướng dẫn khoa học và các đồng nghiệp đã được sự đồng ý của các tác giả trước khi đưa vào Luận án. Các số liệu, kết quả trong Luận án là trung thực và chưa từng được công bố và sử dụng để bảo vệ trong bất cứ một Luận án nào khác./.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả Luận án

Trần Thị Hương

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS. Nguyễn Mạnh Khải, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; PGS.TS. Đặng Văn Thành, Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên và PGS.TS. Phạm Thị Thuý, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, những thầy cô đầy tâm huyết, mẫu mực đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo và giúp đỡ em trong suốt thời gian thực hiện và hoàn thành Luận án.

Em xin trân trọng cảm ơn các thầy cô trong các đơn vị: Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ môi trường xanh và tái chế chất thải, Bộ môn Công nghệ môi trường; Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã hỗ trợ, góp ý chuyên môn cũng như tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình thực hiện Luận án.

Luận án được hoàn thành dưới sự tài trợ của đề tài: “Nghiên cứu xây dựng mô hình công nghệ khả thi quy mô pilot để xử lý bùn thải công nghiệp giàu kim loại nặng theo hướng tận thu tài nguyên, tiết kiệm năng lượng” thuộc Chương trình: “Nghiên cứu khoa học và công nghệ phục vụ bảo vệ môi trường và phòng chống thiên tai”, mã số KC.08/16-20 do GS.TS. Nguyễn Mạnh Khải làm chủ nhiệm và đề tài “Nghiên cứu và chế tạo vật liệu từ bùn thải mạ kẽm theo công nghệ hóa học xanh ứng dụng xử lý ô nhiễm kháng sinh trong môi trường nước”, mã số QG22.22 do TS. Đào Văn Hiến làm chủ nhiệm. Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới toàn bộ thành viên tham gia đề tài đã hỗ trợ em có thể thực hiện nghiên cứu một cách đầy đủ và chi tiết.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh chị em đồng nghiệp tại phòng thí nghiệm Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên và Trung tâm Quan trắc tài nguyên và môi trường, Sở Nông nghiệp và Môi trường tỉnh Thái Nguyên đã tạo điều kiện hỗ trợ tôi thực hiện một số nội dung quan trọng của Luận án.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, người thân, bạn bè và đồng nghiệp tại Chi cục Bảo vệ môi trường, Sở Nông nghiệp và Môi trường tỉnh Thái Nguyên nơi tôi công tác đã luôn quan tâm, giúp đỡ, động viên và khích lệ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Xin chân thành cảm ơn!

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN

LỜI CẢM ƠN

MỤC LỤC.....	1
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ.....	5
DANH MỤC CÁC BẢNG	8
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	10
MỞ ĐẦU	14
1. Tính cấp thiết của nghiên cứu.....	14
2. Mục tiêu của nghiên cứu.....	16
3. Nội dung nghiên cứu.....	16
4. Phương pháp nghiên cứu.....	16
5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của Luận án	17
5.1. Ý nghĩa khoa học.....	17
5.2. Ý nghĩa thực tiễn.....	17
6. Những điểm mới của Luận án.....	17
7. Cấu trúc Luận án	18
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	19
1.1. Bùn thải mạ, giá trị tài nguyên và kinh tế tuần hoàn.....	19
1.1.1. Ngành mạ và vấn đề bùn thải mạ.....	19
1.1.2. Giá trị tài nguyên của bùn thải mạ.....	19
1.1.3. Công nghệ thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ	20
1.1.4. Kinh tế tuần hoàn, không chất thải trong quản lý bùn thải mạ	21
1.1.5. Ý nghĩa của nghiên cứu	21
1.2. Khái quát ngành công nghệ mạ và bùn thải mạ.....	22
1.2.1. Khái quát ngành công nghệ mạ.....	22
1.2.1.1. Công nghệ mạ.....	22
1.2.1.2. Thực trạng ngành công nghiệp mạ trên thế giới và Việt Nam	25
1.2.2. Bùn thải mạ.....	27

1.2.2.1. Tổng quan về bùn thải mạ	27
1.2.2.2. Thực trạng phát sinh	28
1.2.2.3. Thành phần một số kim loại (Cu, Ni, Cr) trong bùn thải mạ.....	33
1.3. Công nghệ thu hồi kim loại từ bùn thải mạ và tái sử dụng bùn thải mạ	34
1.3.1. Thu hồi kim loại từ bùn thải mạ	34
1.3.2. Công nghệ tái sử dụng bùn thải mạ thành vật liệu xử lý môi trường.....	39
1.3.2.1. Tái chế bùn thải mạ thành chất hấp phụ ứng dụng trong xử lý nước thải.....	39
1.3.2.2. Tái chế bùn thải mạ thành vật liệu xúc tác quang ứng dụng trong xử lý kháng sinh và thuốc nhuộm	43
1.4. Định hướng KTTH trong quản lý bùn thải mạ	58
1.5. Đánh giá tổng quan và khoảng trống nghiên cứu; đóng góp của Luận án.....	60
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	62
2.1. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu	62
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	62
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu	63
2.2. Địa điểm nghiên cứu, trang thiết bị sử dụng trong nghiên cứu.....	63
2.2.1. Địa điểm nghiên cứu	63
2.2.2. Trang, thiết bị sử dụng trong nghiên cứu	64
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	65
2.3.1. Phương pháp phân tích đánh giá thành phần kim loại có giá trị thu hồi trong mẫu bùn thải mạ	65
2.3.1.1. Phương pháp lấy mẫu.....	65
2.3.1.2. Phân tích trong phòng thí nghiệm	65
2.3.2. Phương pháp nghiên cứu thu hồi CuSO_4 từ bùn thải mạ	67
2.3.2.1. Xác định các điều kiện hoà tách bùn thô (bùn tươi/bùn ban đầu) hiệu quả	67
2.3.2.2. Nghiên cứu thu hồi CuSO_4 từ bùn thải mạ	69
2.3.3. Phương pháp tái sử dụng bùn thải mạ để chế tạo vật liệu xử lý môi trường	70
2.3.3.1. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu	70
2.3.3.2. Phương pháp tái sử dụng bùn thải mạ chế tạo thành vật liệu hấp phụ.....	73

2.3.3.3. Phương pháp nghiên cứu tận thu bùn thải mạ chế tạo thành chất xúc tác quang để xử lý CIP, MB trong nước.....	77
2.3.3.4. Phương pháp xác định một số thành phần trong dung dịch.....	81
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	85
3.1. Kết quả nghiên cứu về thành phần, tính chất, đặc điểm của bùn thải mạ	85
3.2. Nghiên cứu quy trình thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ	91
3.2.1. Kết quả phân tích mẫu bùn nghiên cứu	91
3.2.2. Nghiên cứu các điều kiện phù hợp để hòa tách thu hồi đồng trong bùn thải mạ ...	92
3.2.2.1. Xác định thời gian hòa tách kim loại bằng dung dịch axit	92
3.2.2.2. Xác định tỷ lệ lỏng/rắn phù hợp.....	94
3.2.2.3. Xác định lượng axit sử dụng cho quá trình hòa tách	95
3.2.3. Nghiên cứu khả năng thu hồi đồng muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng	97
3.2.3.1. Hòa tách bùn thải	97
3.2.3.2. Thu hồi đồng dưới dạng tinh thể $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	98
3.3. Nghiên cứu tái chế bùn thải mạ thành vật liệu xử lý nước thải	103
3.3.1. Tái chế bùn thải mạ thành chất hấp phụ	103
3.3.2. Nghiên cứu tái chế bùn thải mạ thành chất xúc tác quang xử lý kháng sinh và phẩm màu trong nước thải.....	113
3.3.2.1. Đặc điểm của bùn thải mạ thử nghiệm	113
3.3.2.2. Đánh giá khả năng xúc tác quang của bùn thải mạ đối với xử lý CIP	121
3.3.2.3. Đánh giá khả năng xúc tác quang của bùn thải mạ đối với xử lý MB	130
3.4. Giá trị tài nguyên từ bùn thải mạ, đề xuất giải pháp quản lý	136
KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ	141
1. Kết luận	141
2. Khuyến nghị	142
TÀI LIỆU THAM KHẢO	143
Tiếng Việt:	143
Tiếng Anh:	143

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	156
PHỤ LỤC 1: XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CIP.....	1
PHỤ LỤC 2: XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ MB.....	3

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Khung khái niệm tích hợp của kinh tế tuần hoàn	21
Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý quá trình mạ.....	23
Hình 1.3. Sơ đồ quy trình mạ	24
Hình 1.4. Nguyên tắc của tách chiết dung môi	36
Hình 1.5. Cấu trúc của Ciprofloxacin	45
Hình 1.6. Cấu trúc hoá học của xanh metylen	46
Hình 1.7. Mô tả quá trình xúc tác quang	51
Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu của Luận án	62
Hình 2.2. Sơ đồ các bước xác định điều kiện hoà tách bùn thô	67
Hình 2.3. Sơ đồ các bước thu hồi CuSO_4 từ bùn thải mạ	69
Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu hấp phụ (CR) từ bùn thải mạ và than trấu.....	74
Hình 2.5. Sơ đồ thực nghiệm tái chế bùn thải mạ thành chất xúc tác quang	77
Hình 2.6. Sơ đồ quy trình chuyển đổi bùn thải mạ thành quá trình xúc tác quang	78
Hình 2.7. Ảnh chụp thực tế thí nghiệm xúc tác quang xử lý CIP trong nước	78
Hình 2.8. Ảnh chụp thí nghiệm xúc tác quang xử lý MB	80
Hình 2.9. Sơ đồ quá trình đo COD trên máy	82
Hình 3.1. Sự thay đổi của độ pH theo thời gian hoà tách bã thải ở các nồng độ axit khác nhau	93
Hình 3.2. Tỷ lệ thu hồi (tách chiết) kim loại từ bã thải phụ thuộc vào độ dư axit	96
Hình 3.3. Thành phần cặn hòa tách bã thải mẫu S2	96
Hình 3.4. Sơ đồ thu hồi CuSO_4 tinh thể bằng phương pháp kết tinh.....	99
Hình 3.5. Hàm lượng đồng, sắt của dung dịch sunfat sơ cấp sau kết tủa cacbonat.....	100
Hình 3.6. Quy trình thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng	102
Hình 3.7. Ảnh SEM của (a) bùn thải mạ thô và (b) bùn thải mạ đã nung, (c) than trấu.....	103
Hình 3.8. Ảnh SEM (a), đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N_2 (b), kích thước lỗ xốp (c), phổ FT-IR (d), XRD (e) và EDX (f) của vật liệu CR2.1	104
Hình 3.9. So sánh hiệu quả hấp phụ MB (a,b) và CIP (c,d) ($C_0=20\text{ mg/L}$, $V=0,05\text{ L}$) giữa các vật liệu RH, B0 và CR2.1.....	106

Hình 3.10. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 0,05 \text{ L}$).....	107
Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian hấp phụ đến hiệu suất.....	108
và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) ($\text{pH} = 8$, $V = 0,05 \text{ L}$).....	108
Hình 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu CR2.1 đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) với $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8$	109
Hình 3.13. Đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b) và Tempkin (c) của CR2.1	110
Hình 3.14. Điểm đẳng điện của vật liệu CR2.1 (a), các dạng ion của CIP (b), hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB (c) và CIP (d) của mẫu pha và mẫu giả lập.....	113
Hình 3.15. Hình ảnh SEM của (a) B0, (b) UB0, (c) UB25, (d) UB35 (e) UB50 và (f) dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp của B0, UB0, UB25, UB35, UB50.....	115
Hình 3.16. Hình ảnh TEM của UB30 (a) và UB35 (b)	116
Hình 3.17. SEM-EDX của (a) B0, (b) UB0, (c) UB25, (d) UB35 và (e) UB50. (f) FTIR của B0, UB0, UB25, UB35, UB50.....	119
Hình 3.18. (a) Quang phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis, (b) đồ thị Tauc	121
Hình 3.19. (a) Xử lý CIP dưới ánh sáng UVA cho B0, UB0, UB25, B35, UB50; (b) ảnh hưởng của pH; (c) điểm điện tích bằng không; (d) thế zeta; (e) nồng độ ban đầu của CIP; (f) liều lượng xúc tác; (g) nguồn sáng đến hiệu suất xử lý của UB35	123
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 ..	124
Hình 3.21. Ảnh hưởng của các chất thu hồi gốc tự do đến xử lý CIP trên UB35.....	125
Hình 3.22. Cơ chế xúc tác quang khả thi cho xử lý CIP.....	125
Hình 3.23. Sự phân mảnh của CIP trong quá trình xử lý.....	127
Hình. 3.24. Xử lý MB dưới bức xạ ánh sáng Xenon bởi UB15, UB35 và B50 (nồng độ ban đầu 20 mg/L , $\text{pH} = 7$): nồng độ (a) và mô hình động học (b).....	130
Hình 3.25. Xử lý MB theo thời gian với sự xúc tác quang của UB50 dưới ánh sáng chiếu xạ Xenon.....	131
Hình 3.26. Sự thay đổi của quang phổ UV-Vis của dung dịch MB ở $\text{pH} = 3$ (a), $\text{pH} = 7$ (b) và $\text{pH} = 9$ (c).....	132

Hình 3.27. Biểu đồ (C_t/C_0) so với thời gian chiếu xạ (a), $\ln(C_t/C_0)$ so với thời gian chiếu xạ (b) và hiệu quả xử lý (c) của UB50 ở các nồng độ MB khác nhau 134

PHỤ LỤC:

Hình 1. Phổ hấp thụ CIP ở các nồng độ khác nhau..... 1

Hình 2. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ CIP..... 2

Hình 3. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ MB..... 4

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số kỹ thuật mạ phổ biến.....	22
Bảng 1.2. Số liệu bùn phát thải dự báo đến năm 2025 của các tỉnh miền Đông Nam Bộ	29
Bảng 1.3. Khối lượng bùn thải (có chứa bùn thải mạ) phát sinh trong năm 2020 tại một số cơ sở có hoạt động mạ tại các KCN trên địa bàn các tỉnh phía Bắc	30
Bảng 1.4. Lượng bùn thải (có chứa bùn thải mạ) phát sinh tại một số cơ sở có hoạt động mạ trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên	31
Bảng 1.5. Thành phần bùn thải mạ nghiên cứu tại khu vực thành phố Hồ Chí Minh	33
Bảng 1.6. Thành phần mẫu bùn thải mạ của một số nghiên cứu ở nước ngoài	34
Bảng 1.7. Ưu, nhược điểm của phương pháp hỏa luyện, thủy luyện thu hồi kim loại từ bùn thải mạ.....	37
Bảng 1.8. So sánh hiệu suất của chất xúc tác quang tổng hợp	57
Bảng 2.1. Danh mục một số các trang, thiết bị chính được sử dụng trong nghiên cứu.....	64
Bảng 2.2. Thông tin về lấy mẫu và bảo quản mẫu nước thải thực	83
Bảng 3.1. Thành phần một số kim loại trong bùn thải mạ tại Việt Nam	85
Bảng 3.2. Thống kê kết quả phân tích thành phần kim loại trong bùn thải mạ	90
Bảng 3.3. Thành phần mẫu bùn thải S1, S2.....	92
Bảng 3.4. Thay đổi pH theo thời gian hòa tách	93
Bảng 3.5. Thành phần cặn hòa tách bã thải đồng	94
Bảng 3.6. Kết quả phân tích thành phần bã thải khô kiệt và hàm lượng, hiệu suất tách chiết các kim loại Cu, Ni, Cr, Fe trong các dung dịch hoà tách	95
Bảng 3.7. Kết quả phân tích thành phần bã thải trước và sau hoà tách	97
Bảng 3.8. Thành phần ion kim loại trong dung dịch sunfat sơ cấp đã loại bỏ sắt	100
Bảng 3.9. Hàm lượng sắt, đồng của dung dịch sơ cấp sau kết tủa cacbonat.....	100
Bảng 3.10. Kết quả phân tích sản phẩm đồng sunfat kết tinh	101
Bảng 3.11. Kết quả phân tích thành phần sunfat đồng điều chế từ bã thải	101
Bảng 3.12. Các thông số theo mô hình Langmuir, Freundlich và Tempkin	111
Bảng 3.13. Diện tích bề mặt riêng của mẫu	116
Bảng 3.14. Hàm lượng thông số nguy hại trong mẫu bùn thải mạ.....	119

Bảng 3.15. Hiệu quả xử lý một số thông số trong nước thải thực tế	128
Bảng 3.16. Bảng so sánh hiệu quả xử lý của một số loại chất xúc tác quang chế tạo từ các loại bùn thải khác nhau.....	129
Bảng 3.17. Hiệu suất xử lý MB của UB50 với các nồng độ MB ban đầu khác nhau.....	135
Bảng 3.18. Giá trị của COD và TOC trong mẫu nước thải thực tế trước và sau khi xử lý bằng UB50	135

PHỤ LỤC:

Bảng 1: Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ CIP.....	1
Bảng 2. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ MB.....	3

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu viết tắt	Chữ viết đầy đủ/Tiếng việt
1	APEJ	Asia Pacific excluding Japan (Châu Á - Thái Bình Dương, trừ Nhật Bản)
2	AA	Ascorbic acid (axit ascorbic)
3	AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (quang phổ hấp thụ nguyên tử)
4	ASR	Alkali residue sediment (cặn kiềm rắn)
5	BET	Brunauer-Emmett-Teller Theory (Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng của các vật liệu)
6	BVMT	Bảo vệ môi trường
7	CAGR	Compounded Annual Growth rate (tốc độ tăng trưởng hằng năm kép)
8	CIP	Ciprofloxacin
9	COD	Chemical oxygen demand (nhu cầu oxi hóa học)
10	DTA	Differential Thermal Analysis (phân tích nhiệt vi sai)
11	DTPA	Diethylenetriaminepentaacetic acid (Axit Dietylenetriaminpentaaxetic)
12	EAFD	Electric arc furnace dust (bụi lò điện hồ quang)
13	EDDHA	Ethylene Diamine Di-O-Hydroxyphenyl Acetic Acid
14	EDTA	Ethylenediaminetetraacetic Acid (Axit Etylemediamintetraaxetic)
15	EDX	Energy-dispersive X-ray (tán xạ năng lượng tia X)
16	E_g	Band gap energy (năng lượng vùng cấm)

TT	Ký hiệu viết tắt	Chữ viết đầy đủ/Tiếng việt
17	EPR	Extended Producer Responsibility (trách nhiệm mở rộng của nhà sản xuất)
18	ES	Electroplating sluge (bùn thải mạ điện)
19	EWV	Electroplating wastewater (nước thải mạ điện)
20	FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)
21	HPMC	Hydroxypropyl Methyl Cellulose (Hydroxypropyl Metyl Xenlulo)
22	ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (máy phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng)
23	ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectroscopy (quang phổ phát xạ plasma ghép nối khối phổ)
24	ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (máy quang phổ phát xạ plasma cảm ứng)
25	IPA	Isopropanol
26	IR	Infrared Spectroscopy (phổ hồng ngoại)
27	KCN	Khu công nghiệp
28	KGMP	Màng hỗn hợp konjac glucomannan và poly (axit acrylic)
29	KTTH	Kinh tế tuần hoàn
30	LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (sắc ký lỏng khối phổ)
31	MB	Methylene blue (xanh metylen)
32	NT	Nước thải

TT	Ký hiệu viết tắt	Chữ viết đầy đủ/Tiếng việt
33	NTA	Nitrilotriacetic Acid (axit Nitrilotriacetic)
34	PEG	Polyethylene Glycol (polyethylen glycol)
35	QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
36	RoHS	Restriction of Hazardous Substances (hạn chế chất thải nguy hại)
37	ROS	Reactive Oxygen Species (nhóm các phân tử chứa oxy có hoạt tính hóa học cao, bao gồm cả gốc tự do và không phải gốc tự do)
38	RSM	Response surface methodology (phương pháp đáp ứng bề mặt)
39	SEM	Scanning Electron Microscopy (kính hiển vi điện tử quét)
40	TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
41	TEA	Techno-economic analysis (phân tích kinh tế kỹ thuật)
42	TEM	Transmission Electron Microscopy (kính hiển vi điện tử truyền qua)
43	TOC	Total Organic Cacbon (tổng cacbon hữu cơ)
44	TSS	Total Suspended Solids (tổng chất rắn lơ lửng)
45	UVA	Ultraviolet A radiation (tia cực tím với bước sóng từ 320 đến 400 nm)
46	UVC	Ultraviolet C radiation (tia cực tím với bước sóng từ 100 – 280 nm)
47	UV-Vis	Ultraviolet-Visible (tử ngoại-khả kiến)
48	XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (phổ quang điện tử tia X)

TT Ký hiệu viết tắt Chữ viết đầy đủ/Tiếng việt

49	XRD	X-Ray diffraction (nhiều xạ tia X)
50	XRF	X-Ray fluorescence (huỳnh quang tia X)

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của nghiên cứu

Trong những thập kỷ gần đây, sự gia tăng nhanh chóng của hoạt động công nghiệp, đô thị hóa và tiêu dùng đã tạo ra áp lực ngày càng lớn lên tài nguyên thiên nhiên và môi trường toàn cầu. Mô hình kinh tế tuyến tính truyền thống dựa trên logic “khai thác - sản xuất - tiêu dùng - thải bỏ” đã bộc lộ những hạn chế nghiêm trọng khi không chỉ làm cạn kiệt tài nguyên không tái tạo mà còn gây ô nhiễm môi trường và phát sinh lượng lớn chất thải. Trong bối cảnh đó, yêu cầu về chuyển đổi sang các mô hình phát triển bền vững hơn đang trở thành xu hướng tất yếu trên phạm vi toàn cầu [83].

Kinh tế tuần hoàn (KTTH) nổi lên như một mô hình kinh tế mới, hướng tới việc sử dụng hiệu quả tài nguyên, giảm thiểu phát sinh chất thải và kéo dài vòng đời của vật liệu thông qua các hoạt động tái sử dụng, tái chế và thu hồi giá trị. Khác với mô hình tuyến tính, KTTH nhấn mạnh việc khép kín các vòng tuần hoàn vật chất và năng lượng, coi chất thải là một dạng tài nguyên có thể được khai thác trở lại thay vì là gánh nặng môi trường. Cách tiếp cận này không chỉ góp phần giảm áp lực lên tài nguyên thiên nhiên mà còn tạo ra các cơ hội kinh tế mới, thúc đẩy đổi mới công nghệ và nâng cao năng lực cạnh tranh của doanh nghiệp [26]. Trong bối cảnh Việt Nam đang đẩy mạnh công nghiệp hóa và hội nhập sâu rộng vào chuỗi giá trị toàn cầu, việc áp dụng các nguyên tắc KTTH trong sản xuất công nghiệp có ý nghĩa đặc biệt quan trọng.

Nhiều ngành công nghiệp tại Việt Nam, trong đó có ngành mạ, đóng vai trò quan trọng trong phát triển kinh tế. Công nghiệp mạ của Việt Nam đang trải qua một giai đoạn phát triển mạnh mẽ và đóng vai trò đáng ghi nhận 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 [10], tỷ trọng ngành cơ khí - luyện kim chiếm 22 đến 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 công đoạn trong quy trình mạ và bùn thải từ hệ thống xử lý nước thải mạ, trong đó có chứa một số kim loại nặng có giá trị thu hồi như Cr, Cu, Ni, Zn...[2].

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... [6]. Nhược điểm của những biện pháp xử lý này là sử dụng diện tích đất lớn, 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. Việc 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 loại chất thải này.

Cho đến nay, tại Việt Nam cũng như 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 [6].

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 KTTH và bền vững [2].

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, thuốc nhuộm 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

niễm. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu này còn khá mới với không nhiều kết quả nghiên cứu được công bố.

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 nền kinh tế không chất thải và định hướng KTTH.

2. Mục tiêu của nghiên cứu

Các nghiên cứu trong Luận án hướng đến 02 mục tiêu chính sau: (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 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. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu thành phần bùn thải mạ tại một số cơ sở sản xuất có hoạt động mạ tại Việt Nam;

- Nghiên cứu xây dựng quy trình hòa tách, thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng.

- Nghiên cứu xây dựng quy trình chế tạo bùn thải thành vật liệu hấp phụ (phối trộn cùng vỏ trấu), vật liệu xúc tác quang để xử lý kháng sinh ciprofloxacin (CIP) và thuốc nhuộm xanh metylen (MB) trong dung dịch mẫu giả lập và thí nghiệm với mẫu nước thải thực.

4. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp điều tra, khảo sát: thu thập bổ sung thông tin tài liệu, số liệu về nguồn phát sinh, đặc điểm về tính chất, công nghệ xử lý bùn và trấu tại một số cơ sở sản xuất có hoạt động mạ tại các tỉnh.

- Phương pháp chế tạo vật liệu: phương pháp rung siêu âm kết hợp xử lý nhiệt.

- Phương pháp phân tích vật liệu: nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng (EDS), chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), điện tử truyền qua (TEM), đo diện tích bề mặt riêng (BET), phổ hồng ngoại (FTIR).

- Phương pháp thu hồi đồng sunfat: phương pháp thủy luyện (hòa tách, chiết tách thu hồi đồng kim loại bằng phương pháp hóa học), kết tinh thu hồi muối đồng sunfat.

- Phương pháp xử lý nước thải: phương pháp hấp phụ, phương pháp xúc tác quang.

- Phương pháp đánh giá hiệu quả xử lý: đo phổ UV-Vis, sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC, sắc ký lỏng khối phổ hai lần LC-MS/MS, GC/MS để xác định và nhận biết sản phẩm của các quá trình xử lý, quang phổ tử ngoại khả kiến HACH DR6000, chuẩn độ để xác định TOC, COD.

- Phương pháp xử lý số liệu: thống kê mô tả (sử dụng các số liệu đặc trưng như trung bình, tỷ lệ phần trăm để mô tả đặc điểm thành phần bùn thải mạ); xử lý số liệu bằng excel và origin.

Các phương pháp nghiên cứu chi tiết được thể hiện trong Chương 2.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của Luận án

5.1. Ý nghĩa khoa học

Xây dựng quy trình thu hồi muối CuSO_4 trong bùn thải mạ, 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.

5.2. Ý nghĩa thực tiễn

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.

6. Những điểm mới của Luận án

- Cung cấp dữ liệu bổ sung về thành phần các kim loại có giá trị trong bùn thải mạ của Việt Nam;

- Xây dựng được quy trình và điều kiện thích hợp để thu hồi Cu^{2+} ở dạng muối sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng;

- 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.

7. Cấu trúc Luận án

Luận án gồm 160 trang. Ngoài các phần Mục lục, Mở đầu, Kết luận, Danh mục tài liệu tham khảo, Danh mục các công trình khoa học đã công bố và Phụ lục, Luận án được bố cục thành 03 chương chính, như sau: Chương 1 - Tổng quan, gồm 43 trang, giới thiệu chung về ngành mạ và phương pháp nghiên cứu thu hồi tài nguyên từ một số loại bùn thải mạ giàu kim loại; Chương 2 - Đối tượng, phạm vi và phương pháp nghiên cứu gồm 23 trang, trình bày sơ đồ nghiên cứu, các nội dung và phương pháp nghiên cứu; Chương 3 - Kết quả và thảo luận, 56 trang.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Bùn thải mạ, giá trị tài nguyên và kinh tế tuần hoàn

1.1.1. Ngành mạ và vấn đề bùn thải mạ

Ngành mạ là một lĩnh vực công nghiệp thiết yếu, được ứng dụng rộng rãi trong cải thiện tính chất bề mặt của kim loại, bao gồm khả năng chống ăn mòn, độ bền cơ học, tính dẫn điện và giá trị thẩm mỹ. Các sản phẩm mạ hiện diện trong nhiều ngành công nghiệp quan trọng như ô tô, điện - điện tử, cơ khí chế tạo, xây dựng và hàng tiêu dùng.

Tuy nhiên, quá trình mạ sử dụng nhiều dung dịch chứa kim loại và hóa chất độc hại. Trong quá trình xử lý nước thải mạ, các kim loại hòa tan được kết tủa và tách ra dưới dạng bùn thải mạ. Loại bùn thải này thường chứa hàm lượng cao các kim loại nặng như niken, crom, đồng, kẽm, cadimi, cùng với các hợp chất hóa học khác có khả năng gây hại cho môi trường và sức khỏe con người.

Theo phương thức quản lý truyền thống, bùn thải mạ được xếp vào nhóm chất thải nguy hại và chủ yếu được xử lý bằng các biện pháp như chôn lấp [2] hoặc đốt. Những biện pháp này không những tiêu tốn chi phí lớn mà còn tiềm ẩn nhiều rủi ro, bao gồm nguy cơ rò rỉ kim loại nặng vào đất và nước ngầm, phát thải khí độc trong quá trình xử lý cũng như trách nhiệm môi trường kéo dài. Đặc biệt, việc thải bỏ bùn mạ theo cách tuyến tính đã bỏ qua một thực tế quan trọng: bùn thải mạ là một nguồn tài nguyên thứ cấp giàu kim loại có giá trị kinh tế cao.

1.1.2. Giá trị tài nguyên của bùn thải mạ

Từ góc độ kinh tế, việc coi chất thải hoàn toàn là chi phí cần loại bỏ phản ánh một cách tiếp cận chưa đầy đủ. Trong hệ thống kinh tế truyền thống thường không tính đúng, tính đủ các ngoại tác môi trường dẫn đến việc sử dụng tài nguyên kém hiệu quả và phát sinh chất thải vượt quá mức tối ưu xã hội [83]. Đối với bùn thải mạ, ngoại tác không chỉ nằm ở nguy cơ ô nhiễm môi trường mà còn ở chi phí cơ hội của lượng kim loại có thể thu hồi nhưng đã bị loại bỏ.

Các kim loại như niken, đồng, kẽm hay crom đều là những nguyên liệu quan trọng đối với nhiều ngành công nghiệp và có giá trị kinh tế đáng kể trên thị trường.

Việc thu hồi các kim loại này từ bùn thải mạ không chỉ giúp giảm nhu cầu khai thác tài nguyên nguyên sinh - vốn đòi hỏi nhiều năng lượng và gây tác động môi trường lớn - mà còn góp phần tăng cường an ninh tài nguyên và giảm phụ thuộc vào nhập khẩu nguyên liệu.

Bùn thải mạ chứa hàm lượng cao kim loại nặng (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe), khi được xử lý nhiệt hoặc biến tính, các cấu trúc giàu oxit/hydroxit kim loại có diện tích bề mặt tương đối nên bùn thải mạ điện có tiềm năng lớn để tái chế thành vật liệu hấp phụ giá rẻ thay thế vật liệu thương mại như than hoạt tính [70]. Đồng thời, các thành phần kim loại trong bùn thải mạ là tiền chất tự nhiên để tạo các pha oxit và spinel ferrite hoạt tính quang hoặc photo-Fenton khi được nung chuyển pha và ổn định hóa [72].

Dưới lăng kính KTTH, bùn thải mạ không còn được xem là “điểm kết thúc” của chu trình sản xuất mà trở thành một mắt xích trong vòng tuần hoàn vật liệu. Với cách tiếp cận này cho thấy, khai thác hiệu quả các dòng chất thải có thể tạo ra đồng thời lợi ích môi trường, kinh tế và xã hội [26].

1.1.3. Công nghệ thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ

Sự phát triển của các công nghệ xử lý và thu hồi đã mở ra nhiều khả năng trong việc gia tăng giá trị bùn thải mạ. Các phương pháp thu hồi kim loại như thủy luyện, hòa tách hóa học, kết tủa chọn lọc và các quy trình tích hợp xử lý - thu hồi đã được nghiên cứu và ứng dụng ở nhiều quốc gia. Hiệu quả của các công nghệ này phụ thuộc vào thành phần bùn thải, mức độ tinh khiết của kim loại thu hồi, chi phí đầu tư và vận hành, cũng như các yêu cầu về môi trường và an toàn.

Trong bối cảnh KTTH, việc đánh giá các công nghệ thu hồi không chỉ dừng lại ở khía cạnh kỹ thuật mà cần xem xét toàn diện các yếu tố môi trường và kinh tế với sự tham gia của các bên liên quan trong hệ thống quản lý chất thải [32], trong đó nhấn mạnh tầm quan trọng của việc đo lường mức độ đổi mới và hiệu quả giữ giá trị vật liệu trong toàn bộ chuỗi sản phẩm [85]. Điều này đặc biệt có ý nghĩa đối với bùn thải mạ, nơi mà hiệu quả thu hồi kim loại quyết định tính khả thi của các mô hình tuần hoàn.

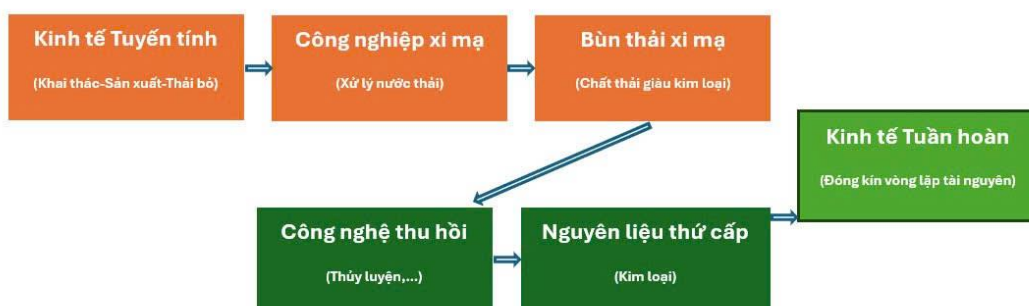
1.1.4. Kinh tế tuần hoàn, không chất thải trong quản lý bùn thải mạ

Bên cạnh KTTH, các sáng kiến không chất thải (zero-waste) ngày càng được coi là hướng tiếp cận hỗ trợ, nhằm giảm thiểu tối đa lượng chất thải phát sinh và thúc đẩy tái sử dụng, tái chế triệt để chất thải. Các chương trình zero-waste tại Hoa Kỳ đã đạt được nhiều kết quả tích cực trong việc nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên và giảm lượng chất thải chôn lấp, mặc dù vẫn tồn tại những thách thức về chính sách và đầu tư hạ tầng [32].

Đối với ngành mạ, việc tích hợp các nguyên tắc KTTH và không chất thải đòi hỏi sự phối hợp đồng bộ giữa doanh nghiệp, cơ quan quản lý nhà nước và các tổ chức nghiên cứu. Các công cụ chính sách như thuế chôn lấp, trách nhiệm mở rộng của nhà sản xuất hay các cơ chế khuyến khích sử dụng nguyên liệu thứ cấp có thể đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy thu hồi và tái chế bùn thải mạ.

1.1.5. Ý nghĩa của nghiên cứu

Nghiên cứu này tiếp cận vấn đề bùn thải mạ trong một khung khái niệm tích hợp của KTTH, trong đó quá trình phát sinh bùn thải, công nghệ thu hồi kim loại và đưa vào hệ thống sản xuất được xem xét như một chuỗi liên kết. Khung khái niệm (thể hiện trên Hình 1.1 dưới đây) nhấn mạnh vai trò của thu hồi bùn thải mạ trong việc khép kín vòng tuần hoàn vật liệu, giảm thiểu tác động môi trường và nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên.



Hình 1.1. Khung khái niệm tích hợp của kinh tế tuần hoàn

Thông qua việc phân tích tiềm năng thu hồi của bùn thải mạ, nghiên cứu góp phần làm rõ cơ sở khoa học cho việc chuyển đổi từ mô hình quản lý chất thải tuyến

tính sang các mô hình không chất thải và KTTH trong lĩnh vực công nghiệp. Kết quả nghiên cứu không chỉ có ý nghĩa về mặt học thuật mà còn góp phần cung cấp luận cứ cho việc xây dựng chính sách và chiến lược quản lý chất thải công nghiệp bền vững trong bối cảnh của Việt Nam.

1.2. Khái quát ngành công nghệ mạ và bùn thải mạ

1.2.1. Khái quát ngành công nghệ mạ

1.2.1.1. Công nghệ mạ

Mạ là một công nghệ điện phân tạo ra lớp phủ lên bề mặt vật cần mạ. Trong ngành công nghiệp mạ, yếu tố quan trọng nhất không phải là tiết kiệm năng lượng, tăng hiệu suất mà là vấn đề chất lượng lớp mạ. Vì vậy, thành phần dung dịch đầu vào, điều kiện điện phân yếu tố tiên quyết để đảm bảo lớp mạ bám chắc vào kim loại nền. Quá trình gia công bề mặt đóng vai trò quan trọng góp phần đảm bảo lớp mạ được bền, đẹp. Có nhiều cách làm sạch bề mặt vật mạ như: mài, đánh bóng, quay bóng, xóc bóng, chải, phun tia cát hoặc tia nước dưới áp suất cao, tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ điện hóa hoặc hóa học. Sau khi làm sạch bề mặt, vật mạ có thể được mạ bằng các kim loại khác nhau như mạ crom, mạ kẽm, mạ niken với ưu, nhược điểm được so sánh tại Bảng 1.3 dưới đây [5].

Bảng 1.1. Một số kỹ thuật mạ phổ biến

TT	Loại mạ	Kim loại có thể mạ	Mục đích/ Tính năng
1	Mạ crom	Thép - đồng	Chống gỉ, giá thành thấp; thích hợp cho sản phẩm sản xuất hàng loạt; thẩm mỹ thấp.
2	Mạ kẽm	Thép - đồng	Chống gỉ, giá thành thấp; thẩm mỹ thấp.
3	Mạ niken	Thép - đồng	Chống ăn mòn cao, giá thành cao; có tính trang trí cao.

Mạ đồng là một trong những kỹ thuật mạ quan trọng và phổ biến trong ngành công nghiệp gia công kim loại, được ứng dụng rộng rãi để tăng cường độ dẫn điện, cải thiện khả năng chống ăn mòn và nâng cao tính thẩm mỹ cho các sản phẩm kim loại. Quy trình mạ đồng là phương pháp phủ một lớp đồng (Cu) lên bề mặt kim loại

hoặc phi kim. Đồng là kim loại có màu đỏ đặc trưng, dễ gia công, dẫn điện tốt và thường được sử dụng làm lớp lót trước khi mạ các kim loại khác như niken, crom, hoặc làm lớp phủ chính trong các ứng dụng như linh kiện điện tử, dây dẫn và phụ kiện trang trí.

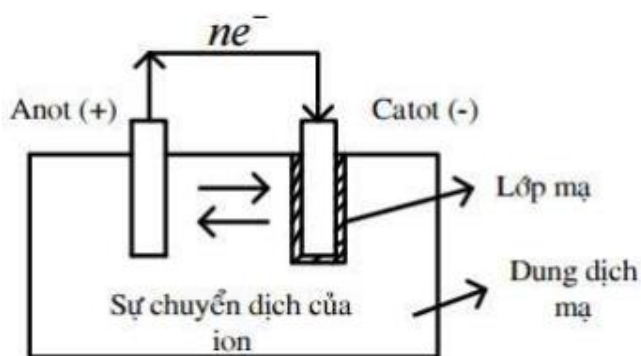
Các phương pháp mạ chủ yếu được sử dụng gồm:

Mạ điện: sản phẩm của quá trình này là tạo một lớp kim loại cần mạ trong dung dịch lên trên bề mặt của vật liệu cần mạ. Vật cần mạ gắn với cực âm catot, kim loại mạ gắn với cực dương anot trong dung dịch điện môi. Độ dày của lớp mạ tỉ lệ thuận với cường độ dòng điện của nguồn và thời gian mạ.

Mạ nhúng nóng: mạ nhúng nóng là một quá trình trong đó vật liệu cần mạ đi qua bể chứa kim loại (kim loại nguyên chất) được nấu nóng chảy ở nhiệt độ cao. Kết quả của quá trình này là kim loại mạ sẽ bám một lớp trên bề mặt vật liệu cần mạ.

Mạ hóa học: mạ hóa học dựa trên cơ sở khử ion kim loại thành kim loại từ dung dịch muối của nó bằng các chất khử.

Quy trình mạ tổng quát: i) trên anot xảy ra quá trình hòa tan (oxy hóa) kim loại anot: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$; ii) trên catot, cation phóng điện thành nguyên tử kim loại mạ: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$. Sơ đồ nguyên lý quá trình mạ thể hiện trong Hình 1.2 dưới đây.

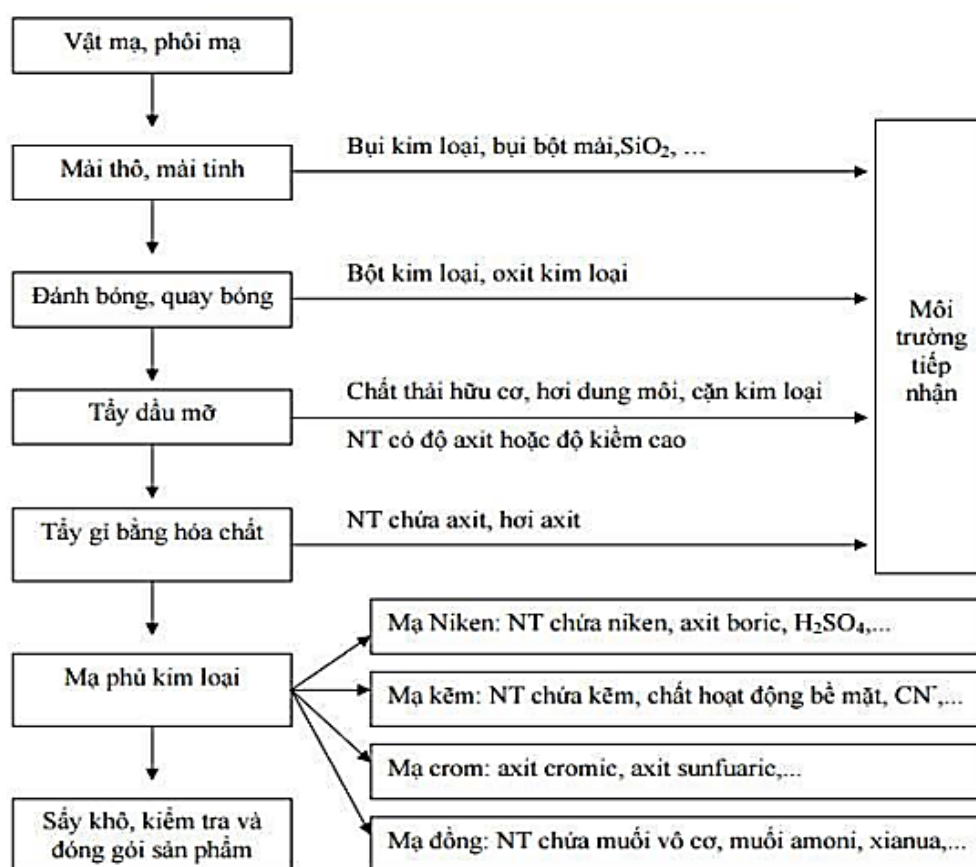


Hình 1.2. Sơ đồ nguyên lý quá trình mạ

Phân loại tùy theo lớp mạ chia làm 3 loại: i) lớp mạ kim loại: Zn, Cd, Sn, Ni, Cr, Pb, Ag, Au...; ii) lớp mạ hợp kim: Cu-Ni, Cu-Sn, Pb-Sn, Sn-Ni, Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Fe...; iii) lớp mạ composit: là lớp mạ kim loại có chứa các hạt rắn nhỏ và phân tán như Al_2O_3 , SiC, Cr_2C_2 , TiC, Cr_2N_2 , MoS_2 , kim cương, graphite... Các hạt này có

đường kính 0,5 đến 5 μm và chiếm từ 2 đến 10 % thể tích dung dịch bám cơ học, hóa học hay điện hóa lên catot rồi lẫn vào lớp mạ [7], [14].

Nhìn chung, sau các công đoạn của quy trình mạ đều thải ra nhiều chất thải đi cùng với nước thải. Do lượng lớn hóa chất độc hại tham gia vào dây chuyền sản xuất nên dòng thải ra qua mỗi công đoạn đều có tính chất hóa học khác nhau và thường chia làm 2 loại: nguồn thải từ quá trình mạ và quá trình làm sạch bề mặt chi tiết. Bùn thải mạ phát sinh tại bể trung hòa axit nhẹ và bể mạ (oxit, hydroxit, muối của các kim loại tạo thành trong quá trình làm việc) theo chu kỳ trong một thời gian thường theo nước thải ra ngoài. Bên cạnh đó còn có một lượng bùn thải phát sinh từ quá trình xử lý nước thải và khí thải, lượng bùn này tùy thuộc vào công nghệ xử lý [5]. Sơ đồ quy trình mạ được thể hiện tại Hình 1.3 sau đây.



Hình 1.3. Sơ đồ quy trình mạ

1.2.1.2. Thực trạng ngành công nghiệp mạ trên thế giới và Việt Nam

a) Trên thế giới

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. Ngành công nghiệp mạ là một ngành công nghiệp năng động và đóng vai trò quan trọng giúp thúc đẩy phát triển các ngành công nghiệp hiện đại. Mặc dù bị ảnh hưởng bởi khủng hoảng COVID-19, thị trường mạ điện toàn cầu vẫn đạt 13,5 tỷ đô la Mỹ vào năm 2020 và tiếp tục duy trì tốc độ tăng trưởng hàng năm kép (CAGR) là 2,3 %, dự kiến đạt 15,9 tỷ đô la Mỹ vào năm 2027 [52].

Các quy định về môi trường toàn cầu như hạn chế chất thải nguy hại (RoHS) đang dần cấm việc áp dụng công nghệ mạ do những thiệt hại về sinh thái từ việc thải bỏ quá mức các kim loại độc hại như niken, crom hoặc cadimi trong quá trình mạ vào môi trường. Theo nghiên cứu của Future Market Insights về "Thị trường mạ: Phân tích cơ hội toàn cầu, 2016 - 2026" dự báo, tăng trưởng doanh thu từ công nghiệp mạ tại một số khu vực Châu Á - Thái Bình Dương, trừ Nhật Bản (APEJ) sẽ ở mức phát triển đáng kể. Đến cuối năm 2026, doanh thu từ thị trường mạ APEJ dự kiến sẽ vượt mức 5 tỷ USD, đạt mức tăng trưởng 4,6 % trong giai đoạn này. Mặc dù khu vực APEJ được dự đoán sẽ chiếm khoảng 25 % doanh thu mạ toàn cầu, tuy nhiên Bắc Mỹ và Tây Âu sẽ vẫn tiếp tục đứng đầu trong ngành công nghiệp mạ. Nhu cầu về đồng và niken là kim loại thô cho ngành công nghiệp mạ dự kiến sẽ tăng nhanh, đạt giá trị tăng trưởng thị trường toàn cầu trên 60 % đến 2026. Trong các năm tới, Mỹ và Trung Quốc được dự báo là các thị trường ổn định. Ngoài ra, Ấn Độ, Hàn Quốc và Trung Quốc sẽ cung cấp những cơ hội đáng kể cho thị trường mạ toàn cầu do là các quốc gia hàng đầu về công nghệ điện và điện tử [59].

Để tăng cường hiệu quả công nghệ mạ, các công ty cung cấp dịch vụ mạ sử dụng các hệ thống điều khiển thông minh để điều chỉnh chu trình mạ, từ đó giảm phát thải và tiết kiệm năng lượng. Biện pháp này cũng có thể hạn chế phát thải ra môi trường các thành phần ô nhiễm. Một số công ty như Kuntz Electroplating Market Inc

Interplex Holdings Pte. Ltd., Pioneer Metal Finishing và Sharretts plating Co. Inc. được công nhận là những công ty cung cấp dịch vụ mạ hàng đầu trên thế giới. Các nhà sản xuất khác trong thị trường mạ toàn cầu, bao gồm: Allied Finishing Inc, Atotech Deutschland GmbH, J & N Metal Products LLC, Bajaj Electroplaters, Peninsula Metal Finishing Inc và Roy Metal Finishing [103].

b) Tại Việt Nam

Tại Việt Nam, cùng với sự phát triển của ngành cơ khí, ngành công nghiệp mạ được hình thành từ khoảng 50 năm trước và đặc biệt phát triển trong giai đoạn những năm 1970 - 1980. Các cơ sở mạ của Việt Nam hiện nay tồn tại một cách độc lập hoặc đi liền với các cơ sở cơ khí dưới dạng công ty cổ phần, công ty tư nhân và công ty liên doanh với nước ngoài. Các cơ sở có quy mô lớn thường tập trung ở các thành phố lớn với sản phẩm chủ yếu được mạ đồng, crom, kẽm, niken... Ngoài ra, các loại hình mạ đặc biệt như mạ cadimi, mạ thiếc, mạ chì, mạ sắt và mạ hợp kim cũng được phát triển để đáp ứng nhu cầu của các ngành công nghiệp hiện đại. Tuy nhiên, các công ty chỉ hoạt động mạ thì hầu như rất ít, chủ yếu là các công ty có công đoạn mạ trong quy trình sản xuất.

Trong những năm gần đây ngành công nghiệp mạ, ngành công nghiệp hỗ trợ cho các ngành khác như điện tử, cơ khí, gia dụng (nhóm ngành công nghiệp chế biến chế tạo) đã và đang phát triển một cách nhanh chóng với các dây chuyền mạ niken, đồng, crom quy mô lớn. Theo báo cáo tổng kết tình hình hoạt động công nghiệp và thương mại năm 2022 của Bộ Công Thương, chỉ số tăng trưởng của ngành công nghiệp chế biến chế tạo với các ngành tăng trưởng cao như: sản xuất kim loại (6,4 %); ô tô - xe máy (18,8%); điện tử, máy vi tính và sản phẩm quang học (9,7 %) [1]. Trong cơ cấu ngành công nghiệp tại các địa phương, ngành công nghiệp chế biến chế tạo với lĩnh vực hoạt động cơ khí, điện tử (lĩnh vực có công đoạn mạ trong quá trình sản xuất) thường chiếm ưu thế. Theo thống kê của Bộ Kế hoạch và Đầu tư (nay là Bộ Tài chính), tính đến hết năm 2023, Việt Nam có 414 khu công nghiệp, trong đó có 4 khu chế xuất với tổng diện tích đất là 89.126 ha, trong đó tập trung chủ yếu là về lĩnh vực sản xuất công nghiệp và chế

tạo; có khoảng 187 cơ sở mạ quy mô khác nhau đang hoạt động, tập trung chủ yếu tại Hà Nội và thành phố Hồ Chí Minh.

1.2.2. Bùn thải mạ

1.2.2.1. Tổng quan về bùn thải mạ

Công nghiệp mạ thường tạo ra một lượng nước thải chứa hàm lượng kim loại cao. Bùn thải mạ được sinh ra trong công đoạn mạ và các công đoạn xử lý hóa học bề mặt trong quy trình mạ, thường có chứa các thành phần như: i) kim loại nặng: niken, crom, cadimi, kẽm, đồng..., là những chất không phân hủy sinh học, có khả năng tích tụ trong cơ thể; ii) hóa chất dùng trong quy trình mạ như axit và bazơ mạnh, các chất tạo phức và các hợp chất hữu cơ dễ gây nguy hại cho hệ sinh thái.

Các ngành công nghiệp chủ yếu phát sinh bùn thải mạ có thể được phân thành ba loại chính bao gồm: ngành công nghiệp sản xuất sản phẩm điện tử, máy vi tính và sản phẩm quang học, ngành công nghiệp sản xuất xe có động cơ, rơ moóc và ngành công nghiệp sản xuất máy móc, thiết bị chưa được phân vào đâu [11]. Trong đó, ngành công nghiệp sản xuất sản phẩm điện tử, máy vi tính và sản phẩm quang học bao gồm các doanh nghiệp sản xuất máy tính bảng, điện thoại thông minh, tivi các loại, thiết bị điện, điện tử, linh kiện điện tử...; ngành công nghiệp sản xuất xe có động cơ, rơ moóc bao gồm các doanh nghiệp sản xuất ô tô tải các loại, xe có động cơ...; ngành công nghiệp sản xuất máy móc, thiết bị chưa được phân vào đâu bao gồm: máy tuốt lúa, xe đạp, xe máy, máy bơm, máy khâu, cần cẩu...

Bùn thải mạ được tạo ra sau quá trình xử lý nước thải của các ngành công nghiệp mạ, có độc tính cao bởi chứa nhiều kim loại nặng như As, Hg, Cu, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn [5]. Do chứa kim loại nặng nên theo danh mục chất thải châu Âu bùn thải mạ được phân loại là chất thải nguy hại. Tại Việt Nam, theo quy định tại Thông tư số 02/2022/TT-BTNMT ngày 10/01/2022 của Bộ Tài nguyên và Môi trường (nay là Bộ Nông nghiệp và Môi trường) quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Bảo vệ môi trường, bùn thải mạ là chất thải nguy hại được phân loại thuộc mã 07 01 05. Đối với loại chất thải nguy hại này, nếu không được xử lý đúng cách và đảm bảo các tiêu chuẩn theo quy định, các kim loại nặng trong bùn thải mạ

sẽ xâm nhập vào môi trường đất, nước thông qua hệ thống các dòng chảy, gây ô nhiễm môi trường sinh thái đất, nước, gây nguy hiểm cho chuỗi sinh học và ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người.

1.2.2.2. Thực trạng phát sinh

Thực trạng phát triển ngành công nghiệp mạ cho thấy, khối lượng bùn thải phát sinh từ công nghiệp mạ ngày càng lớn. Năm 2018, có khoảng 100.000 tấn bùn thải mạ phát sinh tại Trung Quốc [59]. Tại Nhật Bản, hằng năm tiêu thụ trung bình khoảng 5.732 tấn đồng, 6.054 tấn kẽm và 4.079 tấn niken cho ngành công nghiệp mạ; phát sinh khoảng 65.000 tấn bùn thải mạ mỗi năm [52], [85].

Khối lượng bùn thải mạ ở Việt Nam phát sinh tăng khá nhanh trong giai đoạn 2015 - 2020 [7], tập trung chủ yếu ở 27 tỉnh/thành phố thuộc 3 khu vực kinh tế trọng điểm có ngành công nghiệp mạ phát triển gồm: i) khu vực phía Bắc có Hà Nội, Bắc Ninh, Vĩnh Phúc (nay là Phú Thọ), Hải Phòng, Quảng Ninh, Thái Nguyên, Lào Cai; ii) khu vực phía Nam có thành phố Hồ Chí Minh, Bình Dương và Vũng Tàu (nay thuộc thành phố Hồ Chí Minh), Đồng Nai, khu vực miền Trung (Đà Nẵng, Quảng Ngãi, Nghệ An, Thanh Hóa). Từ năm 2015 đến 2016, lượng bùn thải mạ tăng xấp xỉ 50 % so với năm 2015, từ năm 2016 đến 2017 lượng bùn thải tăng chậm chỉ khoảng 16 %, năm 2017 đến 2018 lượng bùn thải này tăng không đáng kể chỉ 0,4 %. Hải Phòng, Hải Dương (nay là Hải Phòng) là những tỉnh có khối lượng bùn thải mạ phát sinh lớn. Kết quả này phù hợp với tình hình đầu tư, đặc biệt là đầu tư trực tiếp nước ngoài trong lĩnh vực điện tử viễn thông giai đoạn 2016 - 2020 tại Việt Nam nêu trong báo cáo kết quả hoạt động đầu tư nước ngoài tại Việt Nam giai đoạn 2016 - 2020 [12].

Kết quả khảo sát 96 doanh nghiệp có hoạt động mạ trong năm 2018 phân bố trên địa bàn cả nước cho thấy, lượng bùn thải mạ phát sinh hằng năm tương đối lớn (khoảng 197.985 tấn/năm) [7]. Trong giai đoạn 2020 - 2025, tại một số khu công nghiệp/khu chế xuất của các tỉnh như thành phố Hồ Chí Minh (gồm Bình Dương, Bà Rịa - Vũng Tàu), Đồng Nai, Hải Dương (nay là Hải Phòng), Vĩnh Phúc (nay là Phú Thọ), Hà Nội có sự gia tăng đột biến về khối lượng bùn thải mạ

[2]. Dữ liệu về khối lượng bùn thải mạ phát sinh dự báo đến năm 2025 của các tỉnh miền Đông Nam Bộ thể hiện trong Bảng 1.2 dưới đây [7].

Bảng 1.2. Số liệu bùn phát thải dự báo đến năm 2025 của các tỉnh miền Đông Nam Bộ

T T	Địa điểm các khu công nghiệp/ khu chế xuất	Khối lượng bùn thải phát sinh năm 2020 (tấn/tháng)	Khối lượng bùn thải dự báo phát sinh đến năm 2025 (tấn/tháng)
1	Thành phố Hồ Chí Minh	772	9.150
2	Tỉnh Bình Dương (nay là thành phố Hồ Chí Minh)	387	1.870
3	Tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu (nay là thành phố Hồ Chí Minh)	91	292
4	Tỉnh Đồng Nai	371	459
5	Tỉnh Bình Phước (nay là Đồng Nai)	121	2.451
6	Tỉnh Tây Ninh	125	2.325
	Tổng	1.867	16.547

Ghi chú: tên các tỉnh, thành phố ghi theo địa giới hành chính trước năm 2025 khi chưa thực hiện sáp nhập các tỉnh, thành phố.

Qua khảo sát thực tế cho thấy, các cơ sở sản xuất có hoạt động mạ thường thu hồi nước thải từ các quy trình sản xuất khác nhau (trong đó có hoạt động mạ) để xử lý tập trung trong cùng một hệ thống xử lý nước thải. Điều này dẫn đến tăng khối lượng bùn thải phát sinh từ hệ thống xử lý nước thải phải quản lý như chất thải nguy hại (do có hàm lượng kim loại trong bùn thải cao). Qua tổng hợp, rà soát báo cáo công tác bảo vệ môi trường năm 2020 của 17 cơ sở có hoạt động mạ tại một số khu công nghiệp trên địa bàn các tỉnh phía Bắc trong năm 2020 gửi Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh/thành phố (nay là Sở Nông nghiệp và Môi trường) cho thấy, khối lượng bùn thải có chứa bùn thải mạ thực tế phát sinh tương đối lớn, khoảng 66.000 tấn/năm, tương đương với 5.550 tấn/tháng, cụ thể trong Bảng 1.3 dưới đây.

Bảng 1.3. Khối lượng bùn thải (có chứa bùn thải mạ) phát sinh trong năm 2020 tại một số cơ sở có hoạt động mạ tại các KCN trên địa bàn các tỉnh phía Bắc

TT	Tên đơn vị	Địa chỉ	Khối lượng (tấn/tháng)
1	Công ty TNHH Samsung Electronics Việt Nam Thái Nguyên (SETV1)	KCN Yên Bình, Thái Nguyên	1.551
2	Công ty TNHH Samsung Electronics Việt Nam Thái Nguyên (SETV2)	KCN Yên Bình, Thái Nguyên	1.105
3	Công ty Cổ phần kim loại màu Thái Nguyên - Nhà máy kẽm điện phân Thái Nguyên	Bách Quang, Thái Nguyên	488
4	Công ty TNHH Hasol Việt Nam	KCN Yên Bình, Thái Nguyên	14
5	Công ty TNHH ALK Việt Nam	KCN Điềm Thụy, Thái Nguyên	5
6	Công ty TNHH sản xuất phụ tùng ô tô xe máy Việt Nam	KCN Như Quỳnh, Hưng Yên	27
7	Công ty TNHH Lixil Việt Nam	Gia Lâm, Thành phố Hà Nội.	290
8	Công ty TNHH HOYA GLASS DISK Việt Nam II	KCN Thăng Long II, Hưng Yên	572
9	Công ty TNHH Sản xuất và thương mại Minh Ngọc	KCN Phố Nối A, Hưng Yên	273
10	Công ty Honda Việt Nam	KCN Vĩnh Phúc, Phú Thọ	179
11	Công ty TNHH BHFLEX Vina	KCN Khai Quang, Phú Thọ	75
12	Công ty TNHH Công nghiệp chính xác Việt Nam 1	KCN Khai Quang, Phú Thọ	22
13	Công ty Cổ phần Xuân Hòa Việt Nam	Phúc Yên, Phú Thọ	6
14	Công ty TNHH Hoya Glass Disk Việt Nam	KCN Thăng Long, Hà Nội	726
15	Công ty TNHH FUGIANG	KCN Vân Trung, Bắc Ninh	196

TT	Tên đơn vị	Địa chỉ	Khối lượng (tấn/tháng)
16	Công ty TNHH VJCO	CCN Hoàng Mai, Bắc Ninh	20
17	Công ty TNHH SI FLEX Việt Nam	KCN Quang Châu, Bắc Ninh	1
	Tổng		5.549

Nguồn số liệu: Tổng hợp từ các báo cáo công tác bảo vệ môi trường của các cơ sở sản xuất gửi Sở Tài nguyên và Môi trường (nay là Sở Nông nghiệp và Môi trường) các tỉnh, thành phố (theo địa giới hành chính sau khi sáp nhập tỉnh năm 2025).

Kết quả tổng hợp báo cáo công tác bảo vệ môi trường của một số cơ sở trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên trong những năm gần đây cho thấy, khối lượng bùn thải mạ phát sinh từ các cơ sở phụ thuộc vào tình hình hoạt động sản xuất kinh doanh, việc phân loại nguồn nước thải và phân định bùn thải phải kiểm soát. Khi các cơ sở thực hiện phân loại, thu gom, xử lý sơ bộ các nguồn nước thải tốt cùng với việc phân định ngưỡng nguy hại của các loại bùn thải thuộc đối tượng phải kiểm soát theo quy định thì khối lượng bùn thải mạ phát sinh tại các cơ sở đã giảm đi đáng kể, điển hình như Công ty TNHH Samsung Electronics Việt Nam Thái Nguyên, thể hiện tại kết quả Bảng 1.4 dưới đây.

Bảng 1.4. Lượng bùn thải (có chứa bùn thải mạ) phát sinh tại một số cơ sở có hoạt động mạ trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên

TT	Đơn vị phát thải	Lượng bùn thải phát sinh (tấn/tháng)		
		2022	2023	2024
1	Công ty TNHH Samsung Electronics Việt Nam Thái Nguyên	408	378	784
2	Công ty Cổ phần kim loại màu Thái Nguyên - Nhà máy kẽm điện phân Thái Nguyên	542	502	516

TT	Đơn vị phát thải	Lượng bùn thải phát sinh (tấn/tháng)		
		2022	2023	2024
3	Công ty TNHH KHVATEC Hà Nội - KCN Yên Bình	-	-	2
4	Công ty TNHH KHVATEC Hà Nội - KCN Điềm Thụy	21	17	17
5	Công ty TNHH Myungjin Electronic Vina	20	23	18
6	Công ty TNHH Phú An Thịnh	2	2	5
7	Công ty Cổ phần cơ khí Phở Yên	16	20	-
8	Tổng	1.008	943	1.342

Nguồn dữ liệu: Báo cáo công tác bảo vệ môi trường của một số cơ sở trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên tham khảo tại Sở Tài nguyên và Môi trường (nay là Sở Nông nghiệp và Môi trường tỉnh Thái Nguyên).

Thực tế công tác quản lý chất thải của Việt Nam cho thấy, các cơ sở công nghiệp phát sinh chất thải nguy hại thực hiện báo cáo hằng năm theo từng mã chất thải nguy hại. Tuy nhiên, việc thống kê, theo dõi, minh bạch số liệu, dữ liệu của các cơ sở công nghiệp còn nhiều khoảng trống pháp lý và chưa được số hóa dẫn đến việc quản lý, cập nhật dữ liệu của cơ quan quản lý còn hạn chế. Việc tìm kiếm, xử lý, thu thập, tổng hợp thông tin từng loại chất thải nói chung và bùn thải mạ nói riêng còn gặp nhiều khó khăn.

Để xác định khối lượng bùn thải công nghiệp mạ phát sinh ở Việt Nam chỉ dựa trên số liệu điều tra khảo sát thu được sẽ không đầy đủ mà cần tính toán thông qua hệ số phát thải bùn thải mạ đối với từng ngành công nghiệp có liên quan đến công nghiệp mạ. Kết quả tính toán dự báo đến năm 2025, lượng bùn thải công nghiệp phát sinh tại mỗi KCN trên tăng 1,23 - 3,21 lần, cá biệt tại một số tỉnh như Đồng Nai, Tây Ninh khối lượng bùn thải phát sinh dự kiến tăng từ 18 đến 20 lần; đến

năm 2030, trên cả nước sẽ phát sinh khoảng 1.712.149 tấn/năm. Bùn thải mạ hiện nay hầu hết được các chủ cơ sở sản xuất công nghiệp hợp đồng thuê các đơn vị có chức năng, được cấp phép theo quy định để thu gom, xử lý; công nghệ xử lý được áp dụng hiện nay chủ yếu là chôn lấp hoặc đóng rắn. Sự gia tăng bùn thải mạ không chỉ ảnh hưởng đến chi phí xử lý của các cơ sở sản xuất công nghiệp mà đó còn là bài toán khó, thách thức các cơ quan chức năng đối với việc tìm giải pháp xử lý [61, 3], [8, 86]. Việc nghiên cứu thu hồi các thành phần kim loại có giá trị trong bùn thải là rất cần thiết để giảm thiểu yếu tố nguy hại và thu hồi tài nguyên từ loại chất thải này.

1.2.2.3. Thành phần một số kim loại (Cu, Ni, Cr) trong bùn thải mạ

Có nhiều loại bùn thải mạ với thành phần, tính chất khác nhau tùy theo vật mạ có thể được mạ bằng các kim loại khác nhau như mạ crom, mạ kẽm, mạ niken; ứng dụng các loại công nghệ mạ khác nhau như mạ điện, mạ nhúng nóng, mạ hóa học hoặc lớp mạ trên bề mặt của vật mạ như lớp mạ kim loại, lớp mạ hợp kim, lớp mạ composit. Nghiên cứu về thành phần bùn thải ở các cơ sở mạ - cơ khí ở khu vực thành phố Hồ Chí Minh cho thấy đặc điểm về thành phần như sau: pH của bùn thải mạ phụ thuộc vào công nghệ sản xuất, có giá trị ở nhiều khoảng khác nhau từ axit đến kiềm; hàm lượng kim loại nặng trong bùn thải mạ rất cao như kết quả mô tả trong Bảng 1.5 dưới đây.

Bảng 1.5. Thành phần bùn thải mạ nghiên cứu tại khu vực thành phố Hồ Chí Minh

TT	Thông số	Đơn vị tính	Giá trị
1	pH		2,8 - 3,8; 6,5 - 8,0; 9,6 - 12,3
1	Ni	mg/kg	2.077,5
2	Zn	mg/kg	3.583,4
3	Cu	mg/kg	156,2
4	Cr	mg/kg	4.970,2
5	As	mg/kg	40,7
6	Pb	mg/kg	97,2
7	Cd	mg/kg	4,1

Nguồn dữ liệu: Nghiên cứu xử lý bùn công nghiệp, Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Hồ Chí Minh, Hồ Chí Minh (2009).

Một số nghiên cứu về thành phần bùn thải mạ trên thế giới cũng có kết quả về các hàm lượng các thành phần khá đa dạng và có sự khác biệt đáng kể nhưng đều có hàm lượng các kim loại có giá trị như Ni, Cr, Cu,... khác cao, tương đồng với các nghiên cứu trong nước. Các nghiên cứu ở Đài Loan [29], Trung Quốc [48] cũng cho kết quả hàm lượng các kim loại rất cao, thể hiện trong Bảng 1.6 dưới đây.

Bảng 1.6. Thành phần mẫu bùn thải mạ của một số nghiên cứu ở nước ngoài

TT	Thông số	Đơn vị tính	Giá trị	
			Đài Loan	Trung Quốc
1	Cr	mg/kg	56.800	359.621
2	Ni	mg/kg	108	9.298
3	Cu	mg/kg	45.400	5.575

Từ thực trạng phát sinh và thành phần tính chất bùn thải mạ như đã nêu trên cho thấy, nếu kim loại nặng trong bùn thải 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. Công nghệ thu hồi kim loại từ bùn thải mạ và tái sử dụng bùn thải mạ

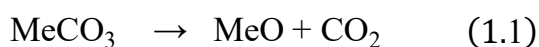
1.3.1. Thu hồi kim loại từ bùn thải mạ

Bùn thải công nghiệp mạ chứa kim loại nặng sắt, niken, đồng, crom ở dạng hợp chất hydroxit (hoặc cacbonat) do trong quá trình sản xuất thường sử dụng các chất kiềm thông dụng để trung hòa axit bám dính vào cặn điện phân như sữa vôi, NaOH, Na₂CO₃. Từ thành phần, tính chất bùn thải mạ như đã nêu trên, một số phương pháp phổ biến, chủ yếu được sử dụng để thu hồi kim loại từ bùn thải mạ đó là: i) phương pháp hòa luyện: nung bùn ở nhiệt độ cao để các kim loại chuyển thành dạng oxit, sau đó khử thành kim loại; ii) phương pháp thủy luyện: quá trình hòa tách và thu hồi kim loại bằng phương pháp kết tủa, chiết tách, điện phân.

a) Phương pháp hỏa luyện:

Phương pháp hỏa luyện là phương pháp xử lý bằng nhiệt, bao gồm quá trình nung 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.

Bùn thải được nung để chuyển hóa hết thành dạng oxit sẽ được khử ở nhiệt độ trên nhiệt độ nóng chảy của kim loại (Me) với các tác nhân khử như C (tồn tại dưới dạng than cốc hoặc than đá). Khi đó, C và CO sẽ khử các oxit kim loại thành kim loại tự do theo các phương trình phản ứng diễn ra như sau:

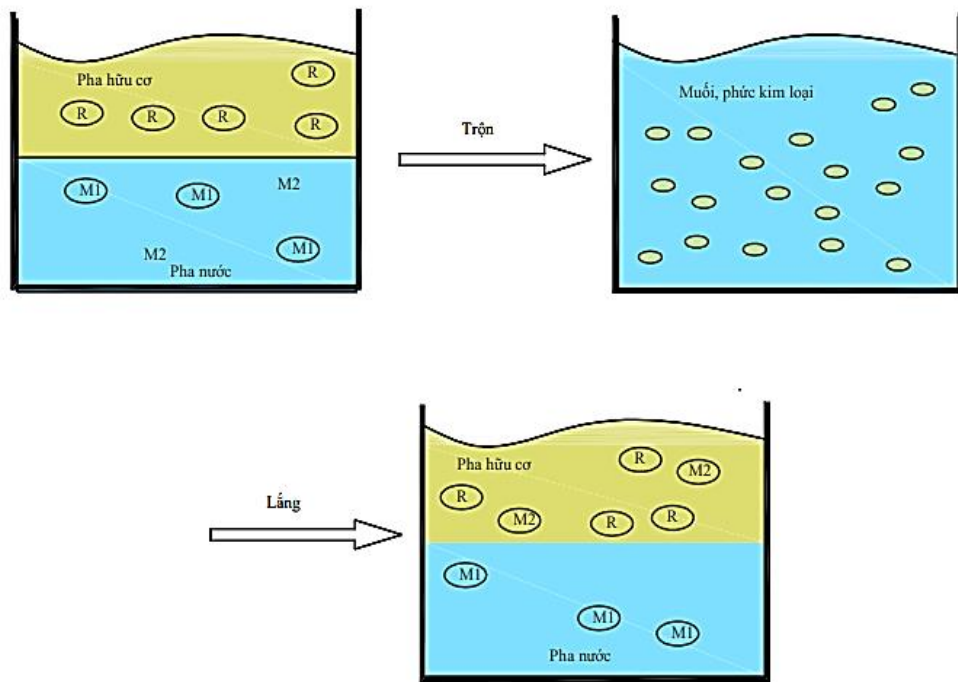


Trong quá trình khử, một số chất hỗ trợ cho quá trình cháy sẽ được thêm vào cùng với bùn thải để kết hợp với tạp chất ở trong bùn để tạo thành xỉ. Xỉ này nhẹ hơn so với kim loại nóng chảy nên nổi lên trên và được loại bỏ trước khi kim loại được rót vào khuôn đúc.

b) Phương pháp thủy luyện:

Phương pháp thủy luyện là phương pháp luyện kim 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 [6].

Kỹ thuật chiết tách hoá học bao gồm chiết tách và kết tủa với các tác nhân tách chính gồm nước, axit (H_2SO_4 , HCl ...), bazơ (NaOH , NH_4OH), các chất có khả năng tạo phức với kim loại (EDTA , NTA , DTPA , EDDHA ...), dung dịch muối và hỗn hợp của chúng. Quá trình tách có thể được tăng cường bằng việc thêm các tác nhân oxi hoá (H_2O_2 , Cl_2 , HClO , NaClO) hay khử (Fe^{2+} , SO_2). Trong kỹ thuật này, kim loại được tách khỏi bùn thải bằng cách hoà tan trong môi trường axit hay bazơ, kỹ thuật kết tủa cũng được sử dụng rộng rãi trong quá trình tách. Nguyên tắc tách chiết dung môi được thể hiện ở Hình 1.4 dưới đây.



Hình 1.4. Nguyên tắc của tách chiết dung môi (R = tác nhân/dung môi chiết, M1 và M2 là các kim loại khác nhau)

Để hòa tách được hết các hydroxit trong 1 tấn bùn thải khô cần tính lượng axit sunfuric theo phản ứng (1.4) như sau:



Trong đó: Me là các kim loại như: Ni, Cu, Fe, Cr...

Theo cách tính cân bằng hóa học của phản ứng (1) nêu trên, để hòa tách hết các hydroxit kim loại thì phải cần lượng axit H_2SO_4 tối thiểu là 1,5 - 1,7 lần lượng kim loại nặng; nếu tính cả lượng axit cần dư với hệ số thông thường là 1,3 lần thì lượng axit cần thiết sẽ gấp đôi tổng khối lượng của kim loại nặng. Như vậy, lượng axit H_2SO_4 cần thiết sẽ là 1 tấn cho hòa tách 1 tấn bùn thải khô, tức là tỷ lệ tiêu hao axit cho hòa tách 1 tấn bùn thải khô là 1:1. Tính toán cân bằng theo các phản ứng trên có thể xác định được lượng hóa chất dự kiến cho xử lý khử sắt và crom hòa tách từ 1 tấn bùn thải khô (tương đương 2 - 3 tấn bùn thải ướt) là 1.000 kg axit H_2SO_4 [7].

c) Ưu, nhược điểm của từng phương pháp: ưu, nhược điểm của phương pháp hòa luyện và thủy luyện được trình bày, so sánh tại Bảng 1.7 dưới đây [6].

Bảng 1.7. Ưu, nhược điểm của phương pháp hóa luyện, thủy luyện thu hồi kim loại từ bùn thải mạ

TT	Phương pháp	Ưu điểm	Nhược điểm
1	Hóa luyện	<ul style="list-style-type: none"> - Tỷ lệ thu hồi kim loại cao. - Quá trình thu hồi kim loại không bổ sung hóa chất. 	<ul style="list-style-type: none"> - Độ tinh khiết của kim loại thu được thấp. - Công nghệ phức tạp, chi phí đầu tư lớn, vận hành phức tạp, tiêu hao năng lượng lớn. - Các kim loại có thể mất mát theo con đường bay hơi ở nhiệt độ cao. - Phát sinh ô nhiễm môi trường thứ cấp, đặc biệt là khí thải có thể có thành phần dioxin rất độc với sức khoẻ con người; ô nhiễm do khí thải có thể phát tán trên phạm vi rộng nếu không được kiểm soát tốt.
2	Thủy luyện	<ul style="list-style-type: none"> Kim loại thu được có độ tinh khiết cao. - Công nghệ đơn giản, điều kiện sản xuất diễn ra ở nhiệt độ thấp, dễ vận hành, tiêu hao năng lượng thấp. - Thu hồi hiệu quả cả với bùn thải mạ có hàm lượng kim loại thấp. - Không phát sinh khí thải chứa thành phần dioxin. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tỷ lệ thu hồi kim loại không cao. - Sử dụng hóa chất bổ sung trong quá trình chiết tách. - Phát sinh nước thải phải xử lý.

Từ phân tích ưu, nhược điểm của từng phương pháp như đã nêu trên, trong phạm vi điều kiện nghiên cứu này chỉ tập trung vào nghiên cứu quá trình thủy luyện

thu hồi đồng từ bùn thải mạ bao gồm hòa tách, chiết tách thu hồi đồng kim loại bằng phương pháp hóa học.

Trên thực tế, trong quá trình hòa tách, các dung dịch hòa tách thu được là vô cùng đa dạng. Năm 2011, tác giả L. H. Hong và các cộng sự [66] đã nghiên cứu quy trình thủy luyện kim để thu hồi đồng từ bảng mạch in (PCB) thải, trong đó các bảng mạch in (PCB) thải đã được làm giàu bằng phương pháp ngâm chiết và chiết dung môi. Việc ngâm chiết mẫu đã được làm giàu bằng axit nitric 3,5 M đã hòa tan 99 % đồng cùng với các kim loại khác ở nhiệt độ 50 °C trong thời gian 1 giờ. Thành phần của dịch ngâm chiết được có 42,11 g/L Cu; 2,12 g/L Fe; 4,02 g/L Pb; 1,58 g/L Zn và 0,4 g/L Ni.

Năm 2016, tác giả Ruijing và cộng sự [92] đã nghiên cứu hiệu ứng rò rỉ kim loại từ bùn thải mạ điện với sự tham gia của photphat trong môi trường axit clohydric. Trong nghiên cứu này, các tác động của việc rửa trôi kim loại từ bùn thải mạ điện dưới sự tham gia của phosphat trong môi trường axit clohydric đã được đo lường. Các tác động của lượng axit clohydric, nồng độ axit photphoric, nhiệt độ và tỷ lệ lỏng/rắn cùng với thời gian rửa trôi đã được nghiên cứu và đo lường bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng (ICP-AES). Kết quả nghiên cứu các điều kiện tối ưu là nồng độ axit clohydric và axit photphoric 1,5 mol/L, tỷ lệ lỏng/rắn 10:1 và nhiệt độ 40 °C, tỷ lệ rửa trôi đồng trong bùn thải mạ điện được đo cao tới 80,6 %.

Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải công nghiệp mạ điện tại cụm công nghiệp Phùng, Hà Nội bằng phương pháp kết tủa của tác giả Đông Thu Vân (2011) chỉ ra rằng, sự kết tủa của mỗi kim loại đạt hiệu suất cao nhất ở từng giá trị pH riêng biệt. Bên cạnh đó, việc tăng nồng độ Fe^{3+} làm tăng nồng độ hydroxit kết tủa cũng đồng nghĩa với việc các kim loại nặng như As, Cr, Zn bị loại bỏ nhiều hơn. Với nồng độ Fe^{3+} là 90 mg/L thì hiệu suất xử lý các kim loại này đạt 100 % ở giá trị pH = 8,9. Việc sử dụng Na_2CO_3 góp phần tăng hiệu quả xử lý tất cả các kim loại lên đến 95 % [13], [8].

Kết quả nghiên cứu thu hồi kim loại đồng từ bùn thải công nghiệp điện tử bằng phương pháp điện hóa của tác giả Nguyễn Thị Thu Huyền và cộng sự (2016) cho

thấy, bùn thải của quá trình sản xuất bản mạch điện tử chứa đồng có thể hòa tách tốt trong dung dịch axit H_2SO_4 . Khi thay đổi các yếu tố kích thước hạt bùn thải, nhiệt độ hòa tách và tốc độ khuấy trộn thì hiệu suất quá trình hòa tách thay đổi ít. Ngược lại, tỷ lệ rắn/lỏng, nồng độ H_2SO_4 và thời gian hòa tách có ảnh hưởng lớn. Nghiên cứu cũng đã đưa ra khoảng làm việc phù hợp của nồng độ axit là 0,8 - 1,2 M, lượng rắn/lỏng là 10 - 14 % và thời gian hòa tách từ 60 - 90 phút; đã thực nghiệm xác định điều kiện tối ưu hoá quá trình hoà tách, chiết tách thu được dung dịch chứa 0,3 M Cu^{2+} và 0,575 mg/L Fe^{2+} đó là: i) hoà tách sử dụng H_2SO_4 1,08 M, trong thời gian 75,44 phút, tỷ lệ tỷ lệ bùn/axit là 11,4/100 ở nhiệt độ 25 °C, kích thước hạt < 0,1 mm, khuấy trộn 600 vòng/phút, hiệu suất đạt 96,7 % và ii) chiết tách 3 bậc trong LIX 984/dầu hỏa 20 % và giải chiết 2 lần 3 bậc trong H_2SO_4 0,4 M, đạt hiệu suất 83,3 %; thu hồi đồng bằng phương pháp điện phân với tỷ lệ thu hồi 99 %, độ tinh khiết > 99 %, hầu như không lẫn tạp kim loại (hàm lượng Fe 0,002 %) khi sử dụng hệ điện phân hỗn hợp từ bùn thải công nghiệp điện tử với hiệu suất tổng thể của quá trình là 80,4 % [6].

Năm 2021, đề tài cấp Quốc gia KC.08.18/16-20 nghiên cứu xây dựng mô hình công nghệ khả thi quy mô pilot để xử lý bùn thải công nghiệp giàu kim loại nặng theo hướng tận thu tài nguyên, tiết kiệm năng lượng do tác giả Nguyễn Mạnh Khải chủ trì [7] đã đánh giá đặc điểm của một số loại bùn thải mạ điện, nghiên cứu quy trình công nghệ thu hồi Cu, Cr, Ni, Zn trong bùn thải mạ và sử dụng phân bã bùn thải để sản xuất gạch nung và không nung, góp phần tận thu chất thải, tuần hoàn vật chất. Đề tài cũng nghiên cứu biến tính bùn thải công nghiệp mạ sau thu hồi kim loại bằng phương pháp nhiệt kết hợp calcit hóa ứng dụng để hấp phụ, xử lý Cu (II) trong môi trường nước và chỉ ra rằng việc calcite hóa bùn thải sau thu hồi kim loại nặng đã tăng khả năng hấp phụ của vật liệu và độ bền trong quá trình xử lý gấp từ 1,8 - 2,4 lần tùy thuộc vào điều kiện biến tính.

1.3.2. Công nghệ tái sử dụng bùn thải mạ thành vật liệu xử lý môi trường

1.3.2.1. Tái chế bùn thải mạ thành chất hấp phụ ứng dụng trong xử lý nước thải

Hấp phụ là quá trình trong đó các phân tử, ion hoặc nguyên tử từ một pha (khí, lỏng hoặc dung dịch) bám lên bề mặt của một chất rắn hoặc chất lỏng khác.

Dựa trên bản chất lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, hấp phụ được chia thành hai loại chính:

- Hấp phụ vật lý: xảy ra do lực Van der Waals yếu, không hình thành liên kết hóa học, thường xảy ra ở nhiệt độ thấp, không chọn lọc và thuận nghịch.

- Hấp phụ hóa học: liên quan đến việc hình thành liên kết hóa học (cộng hóa trị hoặc ion) giữa bề mặt và chất bị hấp phụ, thường không thuận nghịch, chọn lọc cao và xảy ra ở nhiệt độ cao hơn.

Trong số các phương pháp vật lý và hóa học, hấp phụ là phương pháp phổ biến để xử lý môi trường [55] và có thể được sử dụng để xử lý kim loại nặng trong nước thải [39]. Phương pháp hấp phụ [30] có những ưu điểm như: có thể xử lý chất ô nhiễm trong nước thải có nồng độ thấp; xử lý phù hợp đối với nguồn thải có lưu lượng nhỏ; có thể xử lý triệt để do hiệu suất hấp phụ cao, gần 99 % đối với các chất hấp phụ đã được hoạt hóa phù hợp; dễ dàng thực hiện với quy mô nhỏ, kinh phí thấp.

Nhiều nghiên cứu đã công bố cho thấy, các chất hấp phụ như than hoạt tính [23], canxi cacbonat hoạt hóa [46], hydroxit kim loại [17] và vật liệu composit [19] có hiệu quả cao trong việc xử lý kim loại nặng trong nước thải. Tuy nhiên, các chất hấp phụ thương mại (ví dụ: than hoạt tính) đòi hỏi chi phí cao và thiết kế phức tạp. Do đó, việc nghiên cứu sản xuất chất hấp phụ tự nhiên từ vật liệu chi phí thấp với hiệu suất hấp phụ cao là một lựa chọn thay thế phù hợp, đã và đang thu hút được sự chú ý trong thời gian gần đây.

Bùn thải mạ điện là chất thải phát sinh từ quá trình xử lý nước thải ngành mạ, chứa hàm lượng cao kim loại nặng (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Fe), oxit/hydroxit kim loại (Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ZnO), muối vô cơ và một lượng nhỏ hợp chất hữu cơ. Khi được xử lý nhiệt hoặc biến tính, các cấu trúc giàu oxit/hydroxit kim loại có diện tích bề mặt tương đối nên bùn thải mạ điện có tiềm năng lớn để tái chế thành vật liệu hấp phụ giá rẻ, thay thế một phần vật liệu thương mại như than hoạt tính, không chỉ giảm chi phí xử lý chất thải nguy hại mà còn góp phần phát triển KTTH và bền vững. Theo hướng này, một số nhà nghiên cứu đã tận dụng các nguyên tố Ca, Fe, Mn và các oxit kim loại khác nhau như FeO , CaO để biến tính

bùn thành vật liệu có khả năng hấp phụ [17], [97], [92]. Sau khi nung, kim loại nặng được chuyển đổi thành oxit kim loại và oxit kim loại hỗn hợp, có khả năng hấp phụ cao [70]. Ngay cả khi không nung, oxit kim loại (ví dụ: CaO và FeO) tồn tại trong bùn thải mạ cũng là một lựa chọn tốt cho phương pháp hấp phụ [92]. Nói chung, có 3 cơ chế hấp phụ chính khi sử dụng bùn làm chất hấp phụ: trao đổi ion kim loại trong dung dịch liên quan đến thay thế ion H^+ hoặc Na^+ trên bề mặt vật liệu; hấp phụ tĩnh điện xảy ra mạnh khi có sự khác biệt điện tích giữa bề mặt và chất ô nhiễm và kết tủa vi mô trên bề mặt kim loại có thể tạo hydroxit/oxit và lắng đọng trực tiếp lên bề mặt vật liệu. Sử dụng bùn thải mạ làm chất hấp phụ có thể tiết kiệm đáng kể chi phí xử lý chất thải cho ngành công nghiệp mạ và các nhà máy có thể sử dụng vật liệu được sản xuất từ bùn thải mạ để xử lý nước thải của chính họ. Phương pháp này không liên quan đến hóa chất bên ngoài, do đó không có nguy cơ hình thành bất kỳ sản phẩm phụ nào có thể gây ô nhiễm. Việc sử dụng bùn thải mạ làm vật liệu hấp phụ để xử lý kim loại trong nước thải là một phương pháp tiếp cận xanh và bền vững với môi trường, phù hợp với khái niệm “dùng chất thải xử lý chất thải”. Từ góc độ môi trường và phát triển bền vững, việc tái sử dụng bùn thải mạ không những giảm thiểu các mối nguy hiểm do ô nhiễm kim loại nặng gây ra mà còn tận dụng chất thải từ ngành công nghiệp để xử lý môi trường.

Năm 2004, Visnja Orescanin và cộng sự đã nghiên cứu làm sạch nước thải mạ điện bằng phụ phẩm (chứa sắt - sunfat) và chất thải (tro bay). Theo đó, sắt sunfat được sử dụng để khử Cr^{6+} trong khi tro bay được sử dụng để xử lý kim loại nặng trong nước thải mạ điện [80]. Hiệu suất xử lý kim loại nặng đạt 97,5 % đối với Cu và 99,973 % đối với Zn tại pH = 8. Phương pháp này đơn giản về mặt kỹ thuật, tiết kiệm chi phí và cần ít không gian hơn so với phương pháp luận cổ điển. Hơn nữa, tro thải còn lại có thể thu hồi bằng cách lắng đọng trong nước thải. Năm 2008, nhóm tác giả này tiếp tục ứng dụng cặn kiềm rắn (ASR) của bụi lò điện hồ quang (EAFD) để trung hòa/làm sạch nước thải mạ điện [37]. Mục đích của nghiên cứu nhằm xây dựng quy trình thích hợp để trung hòa/làm sạch nước thải mạ điện (EWW) bằng ASR là sản phẩm phụ của quá trình chiết xuất kiềm kẽm và chì từ EAFD. Hiệu quả

xử lý ở điều kiện tinh chế tối ưu (pH = 8 và thời gian trộn là 20 phút) đối với các nguyên tố Pb, Cr⁶⁺, Cr³⁺, Fe, Ni, Cu và Zn lần lượt là 94,92 %; 97,58 %; 99,59 %; 99,48 %; 7,25 % và 99,97 %. Nồng độ của tất cả các nguyên tố trong nước thải thấp hơn đáng kể so với yêu cầu đối với nước thải khi xả ra môi trường. ASR được tái sinh trong môi trường kiềm mạnh và áp dụng thành công một lần nữa để trung hòa/làm sạch EWW. Hiệu quả xử lý các kim loại nặng đạt được với ASR tái sinh tương đương khi so sánh với ASR ban đầu. Nồng độ nguyên tố trong nước rỉ của ASR phù hợp với quy định. Năm 2013, nhóm tác giả này đã tiến hành nghiên cứu tiếp theo, đó là xử lý nước thải mạ điện bằng phương pháp kết hợp giữa ozon hóa và điện hóa [79]. Nước thải trước xử lý rất giàu kim loại nặng và có hàm lượng chất ô nhiễm hữu cơ cao. Các giá trị của Cr⁶⁺, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, TOC và COD tương ứng đều vượt quá giới hạn cho phép là 63; 220,2; 1;1; 7; 131,3; 1,7; 12,3 và 11,4 lần. Việc xử lý kim loại nặng bằng quá trình đông tụ/tạo bông, sử dụng các ion Fe²⁺, Fe³⁺ và Al³⁺ được giải phóng vào dung dịch bởi sự ăn mòn điện hóa các điện cực sắt và nhôm hoặc sự kết tủa của hydroxit kim loại cũng như đồng kết tủa với hydroxit sắt và nhôm. Nguyên tắc xử lý chất hữu cơ là quá trình oxy hóa ozon và quá trình oxy hóa gián tiếp với clo/hypoclorit được hình thành bởi quá trình oxy hóa anốt của clorua đã có trong nước thải. Sau khi xử lý kết hợp, hiệu quả xử lý Cr⁶⁺, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, TOC và COD lần lượt là 99,94 %; 100,00 %; 95,86 %; 98,66 %; 99,97 %; 96,81 %; 93,24 % và 93,43 %, đáp ứng yêu cầu xả thải theo quy định.

Năm 2018, tác giả Nguyễn Thị Thanh Hoa và các cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp thụ sunfua trên vật liệu bùn thải sắt hydroxit [4]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, điều kiện tối ưu sau cho quá trình hấp phụ là pH = 6,0; thời gian cân bằng 4 giờ; khối lượng chất hấp phụ 0,1 g. Khi đó, dung lượng hấp phụ tối đa đạt $q_{\max} = 27,8$ mg/g. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, pH và các ion khác cùng tồn tại trong bùn thải không ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Nghiên cứu cũng đã áp dụng quy trình hấp phụ này để xử lý 04 mẫu nước mặt tại Hà Nội bị ô nhiễm nặng do sunfua. Kết quả cho thấy nồng độ sunfua sau khi xử lý giảm xuống dưới mức cho phép theo quy định.

Năm 2020, tác giả Yanwen Liu và cộng sự đã thực hiện nghiên cứu sử dụng từ bùn thải mạ điện để chế tạo thanh nano mang erdit để hấp phụ kim loại nặng từ nước thải mạ điện [65]. Bùn thải mạ điện chứa 25,6 % Fe và 55 % Co (tên là S₁) và một loại khác chứa 36,8 % Fe và 7,8 % Cr (S₂) đã được tái chế để điều chế các hạt mang erdit thông qua con đường thủy nhiệt với sự có mặt của Na₂S.9H₂O. Trong bùn cát, các hợp chất chứa Fe yếu được kết tinh và chuyển đổi một cách tự nhiên thành các hạt erdit hình que ngắn (SP₁) với sự có mặt của Co hoặc các hạt nano dài (SP₂) có đường kính 100 nm và chiều dài 0,5 - 1,5 μm với sự hiện diện của Cr. Hai sản phẩm SP₁ và SP₂ được ứng dụng trong xử lý nước thải mạ điện, trong đó một phần nhỏ Co trong SP₁ được thải ra trong nước thải. Thêm 0,3 g/L SP₂ giúp xử lý 99,7 % Zn; 99,4 % Cu; 37,9 % Ni và 53,3 % Co trong nước thải mạ điện với dư lượng ở các nồng độ 0,007; 0,003; 0,33; 0,09 và 0,002 mg/L tương ứng. Như vậy, nước thải mạ điện đã qua xử lý đáp ứng tiêu chuẩn xả cho nước thải mạ điện ở Trung Quốc. Hiệu quả xử lý này cao hơn các sản phẩm bằng than hoạt tính dạng bột, polyalumin clorua, polyferric sunfat hoặc thuốc thử Na₂S.9H₂O tinh khiết. Với phương pháp này, bùn thải mạ điện thải được tái chế dưới dạng thanh nano các hạt mang erdit cho thấy hiệu quả vượt trội trong xử lý nước thải mạ điện.

1.3.2.2. Tái chế bùn thải mạ thành vật liệu xúc tác quang ứng dụng trong xử lý kháng sinh và thuốc nhuộm

a) Tổng quan về kháng sinh và thuốc nhuộm

Dư lượng kháng sinh và thuốc nhuộm tổng hợp trong nước thải đang nổi lên như nhóm vi ô nhiễm khó xử lý, gây rủi ro đồng thời cho sức khỏe cộng đồng và hệ sinh thái nước. Trong những năm gần đây, mối quan tâm về vấn đề xử lý nước thải y tế ở các khu vực kém phát triển và đang phát triển đó là sự gia tăng nồng độ các chất ô nhiễm hữu cơ kháng thuốc có trong nước thải do lạm dụng thuốc kháng sinh. Kết quả khảo sát quy mô toàn cầu tại 1.052 điểm đo trên 258 con sông đã chứng minh được phạm vi bao gồm nhiều kháng sinh, hiện diện phổ biến với không ít trường hợp vượt ngưỡng rủi ro sinh thái [101]. Kết quả này cho thấy phát thải

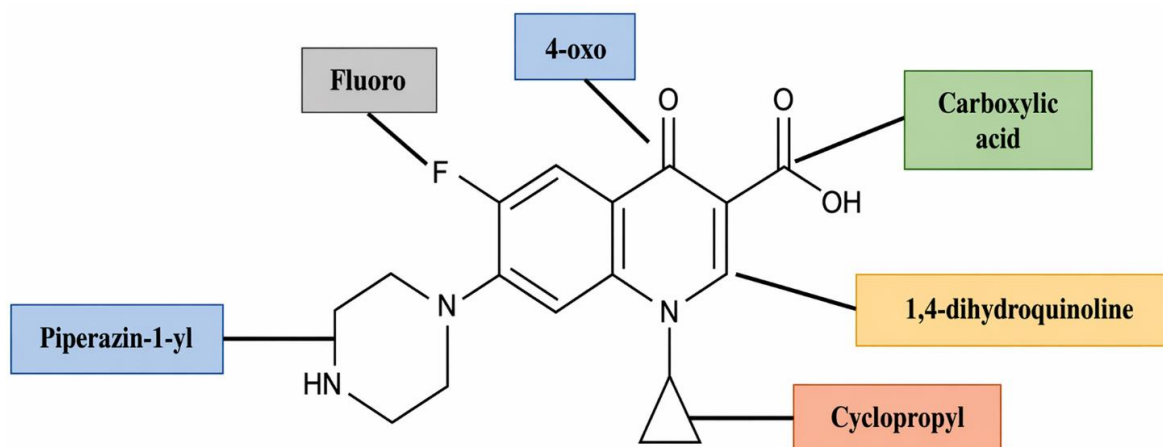
kháng sinh đã và đang diễn ra ở phạm vi rộng khắp và việc áp dụng công nghệ xử lý nước thải truyền thống chưa mang lại hiệu quả trong việc xử lý nhóm chất này.

Bên cạnh đó, vấn đề kháng kháng sinh đang ở mức độ cấp bách, đặc biệt là sự gia tăng của vi khuẩn nhiễm trùng kháng các loại kháng sinh khác nhau (như aminoglycosid, cephalosporin, tetracyclin, penicillin,...) cần điều trị bằng ciprofloxacin. Theo phân tích của hệ thống đăng trên The Lancet, ước tính năm 2019 có 1,27 triệu ca tử vong do kháng thuốc và 4,95 triệu ca tử vong liên quan đến kháng thuốc đưa kháng kháng sinh trở thành một nguyên nhân hàng đầu gây tử vong do nhiễm khuẩn. Những con số này đặt ra yêu cầu phải quản lý và xử lý dư lượng kháng sinh ngoài môi trường như một phần của chiến lược ứng phó kháng kháng sinh [73].

Với kháng sinh, nguy cơ không chỉ đến từ độc tính cấp hoặc mạn đối với sinh vật thủy sinh mà còn từ khả năng tạo áp lực chọn lọc kháng thuốc ở nồng độ thấp hơn nồng độ ức chế tối thiểu. Khái niệm nồng độ không gây ảnh hưởng dự đoán dành cho chọn lọc kháng thuốc đã được đề xuất với giá trị thường thấp hơn nhiều so với nồng độ không gây ảnh hưởng sinh thái truyền thống. Điều này có nghĩa là ngay cả dư lượng kháng sinh ở mức vết trong nước mặt cũng có thể thúc đẩy sự xuất hiện và duy trì vi khuẩn kháng thuốc cũng như gen kháng thuốc [21]. Tại khu vực Đông Nam Á, bao gồm Việt Nam, nhiều khảo sát cho thấy kháng sinh hiện diện với dải nồng độ từ ng/L đến $\mu\text{g/L}$, trung vị thường ở mức vài chục ng/L. Các nguồn phát thải chính là nước thải bệnh viện, chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản và nước thải sinh hoạt đô thị [16].

Ciprofloxacin (CIP) là loại kháng sinh bán tổng hợp có hoạt tính kháng khuẩn phổ rộng [30], [50], [56] được sử dụng để ức chế enzyme DNA gyrase, ức chế sự sao chép của nhiễm sắc thể và ngăn chặn sự phát triển nhanh chóng của vi khuẩn. Đây là một loại thuốc fluoroquinolon, tên phân tử của kháng sinh là 1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid, công thức hoá học là $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$, (chứa nhóm thế fluoro ở vị trí 6, nhóm thế

piperazine ở vị trí 7 và nhóm thế cyclopropyl ở vị trí 1), có khối lượng phân tử là 331,34g/mol, cấu trúc hoá học của CIP như Hình 1.5 dưới đây [40].



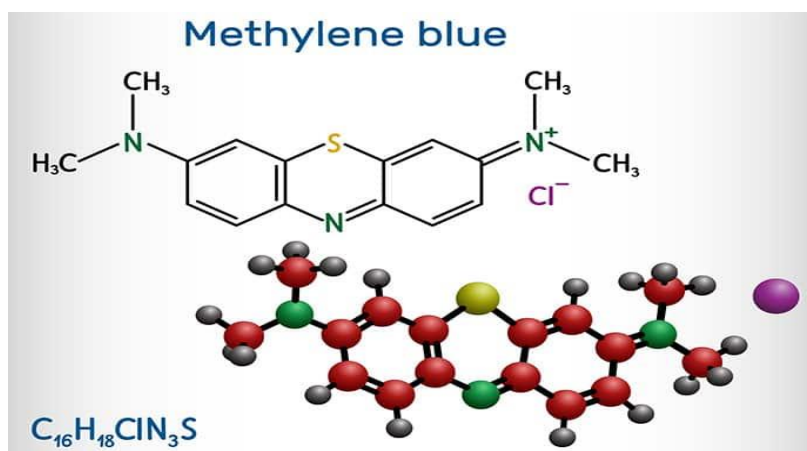
Hình 1.5. Cấu trúc của Ciprofloxacin (CIP): 1-Cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid

CIP được sử dụng để điều trị nhiều loại nhiễm trùng, vết thương hở, tiêu chảy, các vấn đề về hô hấp, viêm xoang... Ngoài ra, CIP đã được dùng cho gia cầm và các loài thú y khác để tăng [khối lượng cơ thể](#) và bảo vệ chúng khỏi nhiều loại nhiễm trùng. Do vậy, ngày nay một lượng lớn CIP được sản xuất và tiêu thụ bởi con người và các sinh vật sống khác. Nghiên cứu xác định dư lượng kháng sinh Floquinolon trong nước, bùn và tôm tại khu vực nuôi tôm quảng canh Giao An, Giao Thủy, Nam Định của tác giả Dương Hồng Anh và Phạm Ngọc Hà (2015) [3] đã tìm thấy CIP trong nước với nồng độ từ 0,06 - 0,35 $\mu\text{g/L}$. Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, CIP đã được sử dụng trong nuôi trồng thủy sản.

CIP là một loại kháng sinh ổn định và không chuyển hóa hoàn toàn trong cơ thể, khoảng 60 % - 70 % CIP tiêu thụ được bài tiết ra khỏi cơ thể. Trong môi trường nước, CIP khó phân hủy do cấu trúc của CIP có chứa 1 vòng Cyclopropyl, 1 vòng piperazin, 1 vòng dihydroquinoline bền vững nên thời gian phân hủy sinh học của CIP dài, từ 28 - 40 ngày. Trong nước, nhóm chức carboxylic và 1-yl có thể chuyển hóa thành các nhóm chức aldehyt (-CHO) và peroxynitrit (-ONOO⁻) dưới tác dụng của môi trường nước, ánh sáng, vi khuẩn gây ra độc tính của sản phẩm phân hủy, từ đó xâm nhập

vào chuỗi thức ăn, có khả năng gây ảnh hưởng xấu đến đa dạng sinh học [91]. Các nghiên cứu về xử lý CIP trong nước thải tập trung vào việc xử lý hoặc giảm nồng độ của chất này khỏi môi trường nước. Các phương pháp được nghiên cứu bao gồm sử dụng các vật liệu nano, hấp phụ, xúc tác quang...

Về thuốc nhuộm, ngành dệt nhuộm được xem là nguồn thải thuốc nhuộm chủ đạo; ước tính khoảng 10 đến 15% lượng thuốc nhuộm sử dụng bị thất thoát ra môi trường nước trong quá trình nhuộm, góp phần tạo ra dòng thải khó xử lý về màu và độc tính. [57]. Trong đó, xanh metylen (MB) là thuốc nhuộm cationic nhóm thiazin được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh, dệt may... và đặc biệt phổ biến trong ngành công nghiệp dệt nhuộm. Đây là một trong những loại thuốc nhuộm cation phổ biến, bền với môi trường, độc hại, gây ung thư và gây đột biến gen. MB có công thức hóa học là $C_{16}H_{18}ClN_3S$, là một hợp chất hữu cơ thuộc nhóm phenothiazin, có cấu trúc hoá học gồm ba vòng liên kết với nhau như Hình 1.6 dưới đây.



Hình 1.6. Cấu trúc hoá học của xanh metylen

Sự xuất hiện của MB trong nước thải có thể ảnh hưởng nghiêm trọng đến động vật, thực vật cũng như con người do MB là hợp chất rất khó phân hủy sinh học vì có cấu trúc ổn định. Nhiều nghiên cứu gần đây đã xếp MB vào nhóm bền sinh học, khó xử lý và có nguy cơ tạo chất trung gian độc nếu xử lý không triệt để, do đó trở thành chỉ thị điển hình khi đánh giá hiệu quả công nghệ xử lý màu và chất hữu cơ bền [53], [27]. Trong môi trường nước, MB và nhiều thuốc nhuộm bền màu ảnh hưởng trực

tiếp đến cảm quan nguồn nước, làm tăng COD, cảm quang, gây độc ở một số mức phơi nhiễm. Vì vậy việc xử lý màu là yêu cầu thường trực trong quy định xả thải và khu vực tiếp nhận nước thải [44]. Ở liều lượng lớn hơn 5 mili-kilogam/kilogam, đặc tính ức chế monoamin oxidase của thuốc nhuộm MB có thể gây tử vong ở người, ngoài việc gây ra mối đe dọa cho hệ động vật trong hệ sinh thái thủy sinh. Do đó, việc xử lý thuốc nhuộm MB trong nước thải là vô cùng cấp thiết.

Từ những nghiên cứu cho thấy, cần xử lý triệt để kháng sinh và thuốc nhuộm để bảo vệ sức khỏe cộng đồng và hệ sinh thái. Dư lượng kháng sinh ở mức vết có thể duy trì cửa sổ chọn lọc kháng thuốc trong thủy vực, từ đó làm tăng nguy cơ lan truyền vi khuẩn và gen kháng thuốc, ảnh hưởng gián tiếp đến hiệu quả điều trị lâm sàng. Những bằng chứng dịch tễ và độc học đã đủ mạnh để coi quản lý dư lượng kháng sinh là một cấu phần của chiến lược chống kháng kháng sinh ngoài bệnh viện [21]. Các phương pháp xử lý nước thải sử dụng công nghệ sinh học và keo tụ truyền thống thường khó xử lý dược phẩm và thuốc nhuộm, hoặc chỉ chuyển hóa thành chất trung gian vẫn còn hoạt tính sinh học, do đó cần bổ sung hoặc thay thế bằng các quá trình oxy hóa nâng cao có khả năng khoáng hóa sâu [62].

(2) Các phương pháp xử lý CIP và MB trong nước thải

Các chất gây ô nhiễm trong nước thải nêu trên có thể được xử lý bằng cách sử dụng các quy trình truyền thống như đông tụ, hấp phụ và lọc màng. Tuy nhiên, các phương pháp này không thể xử lý hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ phức tạp [58], [90]. Do đó, việc nghiên cứu các công nghệ thay thế để xử lý các chất ô nhiễm này là hết sức cần thiết.

Tác giả Daniel A. Palacio và cộng sự (2018) đã nghiên cứu xử lý ciprofloxacin trong dung dịch bằng màng siêu lọc với ba đồng trùng hợp polyelectrolyte: poly[3-(methacryloylamino) propyl] dimethyl (3-sulfopropyl) amonium hydroxide- co - (4-(vinylbenzyl) trimethylamonium chloride]] (CP1), poly[3-(methacryloylamino) propyl] dimethyl (3-sunfopropyl) amonium sodium-4-styrenesulfonate] (CP2), hydroxyde và poly[3-(acryloylamino) propyl] trimethylamonium chloride- co - sodium 4-styrenesunfonate] (CP3). Các thông số

được nghiên cứu bao gồm pH, lực ion, nồng độ polyme tối ưu và khả năng xử lý ciprofloxacin tối đa. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu quả xử lý ciprofloxacin đạt 80% với tỷ lệ mol polyme/CIP là 20:1 trong điều kiện pH 5,0 đối với CP2 và CP3.

Nghiên cứu của tác giả Li, Meng. và cộng sự (2023) về sự xuất hiện của ciprofloxacin và clarithromycin dọc theo kênh nhân tạo vận chuyển nước thải đã qua xử lý từ hai nhà máy xử lý nước thải ra cửa sông sông Kai Tak (Hồng Kông) từ tháng 12 năm 2019 đến tháng 4 năm 2021 cho thấy, các loại kháng sinh này được phân bố rộng rãi, thay đổi theo mùa quanh nồng độ trung bình là 1693,8 ng/L đối với ciprofloxacin và 632,1 ng/L đối với clarithromycin [58]. Đồng thời, việc sử dụng cột điện cực màng mỏng PbO_2 chế tạo bằng phương pháp lắng đọng điện hóa, có độ ổn định và hoạt tính sử dụng để oxy hóa điện hóa các chất ô nhiễm kháng sinh trong nước. Kết quả cho thấy, ciprofloxacin và clarithromycin đã được xử lý nhanh chóng trong vòng 15 phút thông qua quá trình truyền electron và các loài oxy phản ứng.

Nghiên cứu xử lý các chất ô nhiễm kim loại nặng, thuốc nhuộm và kháng sinh bằng cách sử dụng các tấm nano graphene chức năng được chế tạo bằng phương pháp điện hóa siêu âm từ chất thải than chì (pin gia dụng đã qua sử dụng) của tác giả Mai, N.T. và cộng sự (2024) cho thấy, tấm nano tổng hợp được cấu tạo từ một vài lớp graphene (2 - 6); có hiện diện của các nhóm chức oxy trên các tấm nano (C_2O_3 và $-COOH$, hàm lượng oxy là 4,29 %) mang lại hiệu quả cao trong hấp phụ tĩnh điện với kim loại nặng, thuốc nhuộm và kháng sinh trong dung dịch nước như xanh metylen, metylen da cam, enrofloxacin và Pb^{2+} (hiệu suất hấp phụ 99,95 % và 21,21 mg/g đối với enrofloxacin, 98,93 % và 119,3 mg/g đối với xanh metylen, 95,82 % và 25,67 mg/g đối với metylen da cam, 95,56 % và 86,1 mg/g đối với Pb^{2+}). Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy triển vọng lớn về ứng dụng thực tế của vật liệu nano graphene như chất hấp phụ hiệu quả trong việc xử lý các chất ô nhiễm kim loại, hữu cơ và kháng sinh trong nước.

Trong nhóm các quá trình oxy hóa nâng cao, xúc tác quang dị thể nổi bật nhờ có thể vận hành với ánh sáng khả kiến hay ánh sáng mặt trời, hạn chế nhu cầu hóa chất và tạo các loài oxy hóa hoạt động mạnh như $\bullet OH$, $\bullet O_2^-$ để phá hủy cấu trúc

vòng thơm và dị vòng của kháng sinh cũng như chuỗi liên hợp mang màu của MB. Nhiều nghiên cứu còn kết hợp hấp phụ và quang phân để tận dụng hiệu ứng cộng hưởng gom chất ô nhiễm về bề mặt xúc tác rồi phá hủy tại chỗ, giúp tăng tốc độ và hạn chế trung gian độc. Trên nhóm kháng sinh, các cơ chế chủ đạo gồm tấn công vòng thơm, bẻ gãy liên kết amide và khử halogen hay oxy hóa dị vòng, thường tuân theo động học bậc giả nhất trong điều kiện dư ROS, qua đó giảm độc tính trung gian và hướng tới khoáng hóa CO₂ và ion vô cơ. Các tổng quan mới về xúc tác quang khử kháng sinh tiếp tục củng cố những kết luận này [45].

Theo định hướng KTTH, chuyển hóa chất thải rắn giàu kim loại thành vật liệu chức năng là hướng đi nhiều triển vọng. Bùn thải mạ là một ví dụ điển hình vì thường chứa Fe, Ni, Zn, Cu, Cr ở hàm lượng đáng kể, vừa là mối lo về chất thải nguy hại nếu chôn lấp, vừa là tiền chất tự nhiên để tạo các pha oxit và spinel ferrite hoạt tính quang hoặc photo-Fenton khi được nung chuyển pha và ổn định hóa. Về mặt công nghệ, có hai phương pháp chính để chuyển hóa bùn thải thành vật liệu xúc tác quang có giá trị cho xử lý nước, cụ thể là:

- Phương pháp tạo nền cacbon hoạt tính từ bùn thải bằng các kỹ thuật nhiệt phân hoặc thủy nhiệt, sau đó biến tính dị nguyên tố và/hoặc neo kim loại để hình thành các tâm hoạt hóa phục vụ quá trình oxy hóa nâng cao [72]. Nhiệt phân trong điều kiện thiếu oxy ở khoảng 500 đến 800 °C thường cho vật liệu có cấu trúc vi mao quản, có thể hoạt hóa tiếp bằng kiềm hoặc axit, pha tạp nitơ từ urê hay melamin và pha tạp các kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Mn để điều chỉnh mật độ tâm phản ứng và tính dẫn điện bề mặt. Ngoài ra, thủy nhiệt cũng là phương pháp tổng hợp vật liệu xúc tác quang từ bùn thải. Trong khoảng 180 đến 260 °C, thủy nhiệt tạo than thủy nhiệt (hydrochar) giàu nhóm chức oxy, sau đó có thể hoạt hóa hóa học hoặc nhiệt để tăng diện tích bề mặt và điều chỉnh tâm hoạt tính. Các tổng quan và nghiên cứu gần đây tổng hợp phạm vi thông số tối ưu và chỉ ra rằng hydrochar từ bùn khi được biến tính phù hợp có thể kích hoạt hiệu quả peroxymonosulfat ở pH gần trung tính, là ưu thế khi xử lý nước thải thực [84].

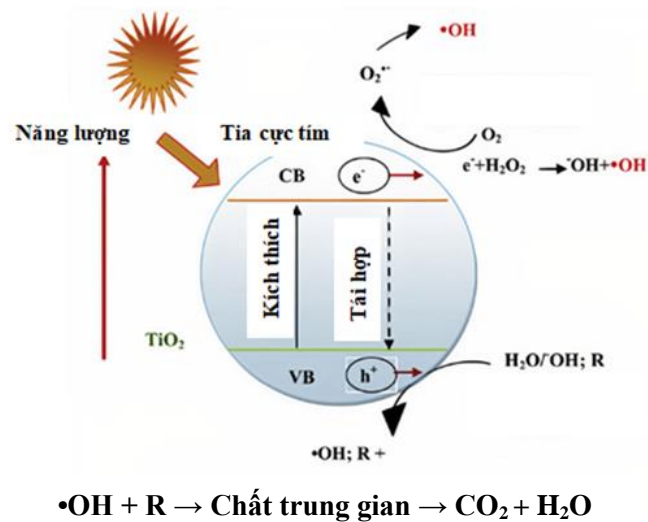
- Phương pháp tận dụng phân đoạn vô cơ giàu kim loại của bùn để tạo các ôxít và cấu trúc spinel ferrite bền như Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 thông qua nung chuyển pha thường ở 600 đến 900 °C. Phương pháp này mang lại hai lợi ích đồng thời gồm hoạt tính cao trong hệ Fenton giống hoặc quang Fenton. Nghiên cứu thực nghiệm điển hình cho thấy bùn thải mạ sau nung tạo hệ giàu ZnFe_2O_4 đồng tồn tại với Fe_2O_3 và xử lý thuốc nhuộm dưới điều kiện quang Fenton rất hiệu quả [24]). Bên cạnh đó, các nghiên cứu về xử lý nhiệt luyện hóa bùn thải mạ cho thấy sự hình thành spinel bền và các pha silicat có thể làm giảm đáng kể rủi ro rò rỉ kim loại, qua đó củng cố lập luận về an toàn môi trường khi tái sử dụng. Đây là lợi thế an toàn nổi trội so với hướng vật liệu cacbon từ bùn vì có thể có rủi ro rò rỉ kim loại tùy điều kiện môi trường.

Nung nhiệt bùn thải để chế tạo vật liệu xúc tác quang có tính khả thi và cho phép điều phối pha để tối ưu hoạt tính xúc tác quang. Việc phối trộn/phụ gia (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2/CaO) và lựa chọn dải nhiệt 600 đến 900 °C giúp tạo sản phẩm giàu spinel có độ kết tinh cao, từ tính mạnh, dễ thu hồi bằng nam châm, đồng thời đồng kết tinh silicat làm giảm thêm rủi ro rửa giải. Do đó, đây là lộ trình công nghệ gần với thực tế công nghiệp hơn so với một số quy trình ướt hoặc xử lý hóa học phức tạp [49].

Nghiên cứu của tác giả Nguyễn Thị Mai và cộng sự (2025) đã tái sử dụng bùn đỏ và than trấu để xử lý CIP trong nước [68]. Vật liệu chế tạo từ bùn đỏ/than sinh học trấu sử dụng phương pháp siêu âm, nung với sự tham gia của xúc tác bằng công nghệ quang Fenton siêu âm để thực nghiệm xử lý CIP trong nước. Kết quả cho thấy, ở pH = 3, liều lượng vật liệu (bùn đỏ/than sinh học trấu) là 1,0 g/L, nồng độ ciprofloxacin là 20 mg/L, thời gian xử lý là 180 phút và nhiệt độ là 50 °C, hiệu suất xử lý cao nhất là 75,97 % đối với Fenton sono và 95,65 % đối với Fenton sono quang. Kết quả cho thấy vật liệu chế tạo từ bùn đỏ/than sinh học trấu có tiềm năng ứng dụng lớn trong việc xử lý ô nhiễm hữu cơ trong nước thải.

Xúc tác quang là một lĩnh vực nghiên cứu liên ngành, kết hợp giữa khoa học vật liệu, hóa học môi trường và năng lượng tái tạo, được nghiên cứu và phát triển

mạnh mẽ trong thập kỷ qua. Điểm cốt lõi của quá trình này dựa trên khả năng của vật liệu bán dẫn hấp thụ photon có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm (E_g), từ đó tạo ra các cặp điện tử - lỗ trống (e^-/h^+). Các hạt mang điện này có thể di chuyển đến bề mặt chất xúc tác, tham gia vào các phản ứng oxy hóa - khử với các phân tử hấp phụ, tạo ra các gốc oxy hoạt tính ROS như gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), superoxit ($\text{O}_2^{\bullet-}$) và hydrogen peroxit (H_2O_2), có khả năng xử lý và khoáng hóa nhiều chất ô nhiễm hữu cơ, cũng như khử ion kim loại nặng thành dạng ít độc hơn. Bước ngoặt quan trọng trong nghiên cứu xúc tác quang xuất phát từ nghiên cứu Fujishima và Honda (1972) khi hai tác giả chứng minh khả năng tách nước quang điện hóa trên điện cực TiO_2 dưới chiếu sáng tia tử ngoại [104]. Công trình này mở ra một hướng nghiên cứu mới, với tiềm năng to lớn trong sản xuất năng lượng sạch và xử lý ô nhiễm môi trường. Từ đó đến nay, TiO_2 trở thành vật liệu điển hình trong nghiên cứu xúc tác quang, nhờ tính ổn định hóa học, chi phí thấp và hoạt tính xúc tác quang cao dưới chiếu sáng UV ($< 387 \text{ nm}$).



Hình 1.7. Mô tả quá trình xúc tác quang

Quá trình xúc tác quang diễn ra theo các bước sau:

Bước 1: Hấp thụ photon:

Chất xúc tác bán dẫn hấp thụ ánh sáng có năng lượng lớn hơn khoảng cách vùng cấm của nó. Photon (ánh sáng) kích thích electron (e^-) từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, để lại lỗ hổng điện tích dương (h^+) ở VB.

Bước 2: Tách cặp electron - hole & truyền tới bề mặt

Sau khi sinh ra e^- và h^+ , chúng cần di chuyển đến bề mặt chất xúc tác mà chưa tái hợp. Tại bề mặt, chúng phản ứng với các thành phần trong môi trường (O_2 , H_2O , OH^-) để tạo các phản ứng oxy hóa mạnh hoặc trực tiếp oxy hóa lỗ hổng.

Bước 3: Phản ứng oxy hóa/khử tại bề mặt, hình thành ROS, xử lý chất ô nhiễm

- Phản ứng oxy hóa: lỗ hổng h^+ có thể oxi hóa nước hoặc OH^- để tạo ra gốc $\bullet OH$ rất mạnh; cũng có thể trực tiếp oxi hóa phân tử chất ô nhiễm.

- Phản ứng khử/tạo các gốc superoxide: e^- chuyển cho O_2 tạo superoxide anion $\bullet O_2^-$; những gốc này cũng góp phần vào xử lý kháng sinh. Cuối cùng các phân tử trung gian được tiếp tục oxy hóa thành chất trung gian, CO_2 và H_2O .

- Phản ứng oxy hóa: $h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$

- Phản ứng khử: $e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$

Khi tiếp xúc với ánh sáng, chất xúc tác quang có thể tạo ra các nhóm các phân tử chứa oxy có hoạt tính hóa học cao, bao gồm cả gốc tự do và không phải gốc tự do (ROS) với đặc tính oxy hóa mạnh. Những ROS này có thể xử lý các phân tử ô nhiễm một cách hiệu quả, chẳng hạn như tạo điều kiện cho việc xử lý kháng sinh, chất tạo màu trong nước thải [69], [75].

Xúc tác quang gần đây đã được phát triển như một giải pháp thân thiện với môi trường và giải quyết những hạn chế của kỹ thuật xử lý ô nhiễm môi trường truyền thống. Phương pháp xúc tác quang dùng vật liệu sử dụng năng lượng ánh sáng để đẩy nhanh quá trình hóa học, cung cấp giải pháp bền vững để giải quyết các thách thức môi trường [15, 35], [50], [75], [93]. Vật liệu xúc tác quang là những vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng (thường là ánh sáng UV hoặc ánh sáng khả kiến) để tạo ra các cặp electron - lỗ trống ($e^- h^+$). Những cặp electron - lỗ trống này có thể tham gia vào các phản ứng hóa học trên bề mặt vật liệu, xúc tác cho các quá trình như xử lý

chất ô nhiễm hữu cơ, sản xuất hydro từ nước, hoặc khử CO₂, quá trình này được gọi là xúc tác quang.

Trong hai thập kỷ gần đây, xúc tác quang đã trở thành một công cụ quan trọng trong xử lý môi trường, đặc biệt là xử lý nước thải công nghiệp chứa hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học và kim loại nặng. Các nghiên cứu ứng dụng cho thấy, xúc tác quang không chỉ có khả năng xử lý các thuốc nhuộm azo (xanh metylen, rhodamin B, đỏ congo), dược phẩm, thuốc trừ sâu, mà còn xử lý hiệu quả ion Cr⁶⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ trong môi trường nước. Đồng thời, xúc tác quang còn được ứng dụng trong xử lý không khí, khử các khí NO_x, SO₂, hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs), cũng như trong lĩnh vực năng lượng sạch với phản ứng tách nước tạo hydro.

Với những ưu điểm nổi bật, xúc tác quang được xem là một trong những công nghệ tiềm năng trong thế kỷ XXI, hứa hẹn giải quyết đồng thời hai vấn đề cấp bách là ô nhiễm môi trường và an ninh năng lượng. Tuy nhiên, để ứng dụng thực tế, việc phát triển các vật liệu xúc tác mới, hấp thụ hiệu quả ánh sáng khả kiến (chiếm gần 45 % phổ mặt trời) và hạn chế tái kết hợp điện tử-lỗ trống vẫn là thách thức then chốt của các nghiên cứu hiện nay.

Hiệu quả của quá trình xúc tác quang chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố. Trước hết là đặc tính của vật liệu: độ rộng vùng cấm (E_g) xác định khả năng hấp thụ ánh sáng, vị trí mức năng lượng của VB và CB quyết định khả năng oxy hóa - khử. Ví dụ: TiO₂ anatase có E_g ~3,2 eV, hấp thụ tia UV ($\lambda < 387$ nm), trong khi Fe₂O₃ có E_g ~2,1 eV, có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến (Ong và cộng sự, 2016). Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc nano xốp có thể tăng cường hấp phụ chất ô nhiễm và tạo nhiều tâm phản ứng hơn. Ngoài ra, pH dung dịch ảnh hưởng đến trạng thái proton hóa của bề mặt xúc tác và dạng tồn tại của chất ô nhiễm, từ đó ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Cường độ và bước sóng ánh sáng quyết định số lượng e⁻/h⁺ được sinh ra, do đó ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ phản ứng.

Nhiều loại vật liệu bán dẫn đã được phát triển nhằm cải thiện hiệu quả xúc tác quang, đặc biệt tập trung vào khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời và hạn chế sự tái kết hợp điện tử - lỗ trống. Trong số đó, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CuO, và NiO là

những đại diện điển hình, với các đặc tính và ứng dụng riêng biệt. TiO_2 được xem là vật liệu phổ biến nhất trong lĩnh vực xúc tác quang nhờ tính ổn định hóa học cao, không độc hại và giá thành thấp. Cấu trúc tinh thể anatase của TiO_2 có năng lượng vùng cấm $\sim 3,2$ eV, chủ yếu hấp thụ trong vùng tử ngoại ($\lambda < 387$ nm). Dù hoạt tính xúc tác quang mạnh, hạn chế lớn của TiO_2 là hiệu quả thấp dưới ánh sáng khả kiến - vốn chiếm 45% trong bức xạ mặt trời. ZnO là một bán dẫn có năng lượng vùng cấm $\sim 3,3$ eV, có đặc tính quang điện tử tương tự TiO_2 nhưng ưu điểm ở chỗ dễ tổng hợp với nhiều hình thái nano ZnO có khả năng xúc tác mạnh trong xử lý thuốc nhuộm hữu cơ và kháng khuẩn. Tuy nhiên, ZnO kém bền dưới chiếu xạ kéo dài do hiện tượng ăn mòn quang hóa, làm giảm hoạt tính và độ bền của vật liệu. Fe_2O_3 là một vật liệu giàu tiềm năng do có năng lượng vùng cấm hẹp ($\sim 2,1$ eV), cho phép hấp thụ ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, nguồn sắt phong phú, rẻ tiền và thân thiện môi trường khiến Fe_2O_3 trở thành một lựa chọn hấp dẫn. Tuy vậy, hạn chế chính là độ dẫn điện kém và chiều dài khuếch tán điện tử ngắn, dẫn đến hiệu suất tách điện tích thấp. Việc thiết kế cấu trúc nano và xây dựng dị thể với các bán dẫn khác đã được chứng minh là giải pháp hiệu quả nhằm cải thiện hiệu suất của Fe_2O_3 . Ngoài ra, CuO và Cu_2O là các bán dẫn có năng lượng vùng cấm hẹp (1,2 - 2,1 eV), hấp thụ tốt ánh sáng khả kiến và có tính xúc tác mạnh trong khử ion kim loại độc hại, điển hình là Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cu_2O đặc biệt nổi bật trong phản ứng khử CO_2 và tách nước nhờ đặc tính bán dẫn p-type. Tuy nhiên, $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ có độ bền hóa học hạn chế, dễ bị ăn mòn quang hóa và cần được ổn định thông qua composit hoặc dị thể. NiO là một bán dẫn p-type có năng lượng vùng cấm khoảng 3,6 - 4,0 eV, được ứng dụng rộng rãi làm chất đồng xúc tác hoặc thành phần trong hệ dị thể. NiO thường đóng vai trò như chất nhận lỗ trống (hole acceptor), giúp ức chế sự tái kết hợp e^-/h^+ và tăng cường phản ứng oxy hóa trên bề mặt. Ngoài ra, NiO có thể kết hợp với các oxit kim loại khác (TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$) tạo thành dị thể Z-scheme hoặc S-scheme, qua đó nâng cao đáng kể hiệu suất xúc tác quang. Nhìn chung, mỗi loại vật liệu xúc tác quang có ưu - nhược điểm riêng: TiO_2 và ZnO bền vững nhưng hạn chế ở vùng UV, Fe_2O_3 và

CuO/Cu₂O hấp thụ khả kiến tốt nhưng kém ổn định, còn NiO phát huy hiệu quả khi kết hợp với các vật liệu khác.

Việc tận dụng nguồn nguyên liệu thứ cấp giàu kim loại như Fe, Cu, Ni, Zn từ bùn thải công nghiệp để tạo các oxit này không chỉ giảm chi phí mà còn mở ra hướng đi bền vững, gắn liền với mô hình KTTH. Các kim loại Fe, Cu, Ni, Zn trong bùn thải mà vốn là những thành phần phổ biến của các oxit bán dẫn được sử dụng trong xúc tác quang. Điều này mở ra triển vọng tận dụng trực tiếp nguồn nguyên liệu thứ cấp từ bùn thải để tổng hợp vật liệu xúc tác quang. Cách tiếp cận này không chỉ giúp giảm thiểu chi phí sản xuất vật liệu mà còn góp phần xử lý triệt chất thải nguy hại, đồng thời biến chúng thành sản phẩm có giá trị gia tăng.

Năm 2025, Wang và cộng sự đã nghiên cứu phương pháp chuyển đổi bùn thải mạ điện thành vật liệu xúc tác quang dạng dị thể NiFe₂O₄@C [100]. Nghiên cứu sử dụng nguồn nguyên liệu chứa sẵn các ion Ni và Fe trong bùn thải mạ, tiến hành tiền xử lý, sau đó áp dụng phương pháp sol-gel kết hợp nung tạo ra các hạt NiFe₂O₄ được phân tán đều trên nền cacbon nội sinh. Cấu trúc này tạo ra dị thể với khả năng dẫn điện tốt, tăng cường hấp thụ ánh sáng khả kiến và giảm tái kết hợp điện tử - lỗ trống. Khi thử nghiệm xử lý dung dịch thuốc nhuộm đỏ congo nồng độ 50 mg/L dưới chiếu sáng halogen 300 W, hiệu suất xử lý đạt đến 99,7 % sau 300 phút. Thí nghiệm bắt gốc và phân tích cộng hưởng spin điện tử cho thấy các gốc hydroxyl (•OH) và superoxit (O₂^{•-}) là tác nhân oxy hóa chủ đạo. Đặc biệt, vật liệu còn mang tính từ nhờ sự hiện diện của NiFe₂O₄, cho phép tách ra khỏi dung dịch dễ dàng bằng nam châm, đồng thời duy trì hoạt tính cao sau nhiều chu kỳ. Nghiên cứu này cho tiềm năng của bùn thải mạ như một nguồn nguyên liệu thứ cấp để tạo ra vật liệu xúc tác quang hiệu quả, thân thiện môi trường và dễ ứng dụng thực tiễn.

Nghiên cứu của tác giả Trần Hữu Tuấn và cộng sự (2024) đã chế tạo vật liệu xúc tác quang từ bùn thải mạ để xử lý phẩm nhuộm xanh metylen (MB). Bùn thải được xử lý nhiệt, sau đó biến tính nhằm gia tăng diện tích bề mặt riêng, đồng thời tạo ra các trung tâm hoạt động xúc tác trên bề mặt. Kết quả phân tích hình thái và cấu trúc cho thấy vật liệu thu được chứa nhiều oxit kim loại chuyển tiếp, có khả

năng hấp thụ ánh sáng khả kiến. Thí nghiệm xử lý MB cho thấy hiệu suất xử lý đạt 85 – 90 % trong khoảng vài trăm phút dưới chiếu sáng, và giảm mạnh chỉ số COD. Nghiên cứu cơ chế thông qua bắt gốc và EPR chứng minh sự tham gia chủ yếu của gốc hydroxyl và superoxit. Vật liệu duy trì độ bền cao, tái sử dụng ổn định qua 5 - 7 chu kỳ. Điểm đáng chú ý là nghiên cứu này đưa ra bộ thông số tối ưu về liều lượng xúc tác, pH và cường độ ánh sáng, giúp cung cấp nền tảng thực tiễn quan trọng để hướng tới quy mô ứng dụng lớn.

Năm 2022, Chen và cộng sự đã công bố nghiên cứu sử dụng bùn công nghiệp giàu đồng (tương tự bùn thải mạ) kết hợp với bùn đô thị để chế tạo xúc tác quang dị thể chứa hạt đồng kim loại (Cu^0) phân tán trên nền cacbon và oxit vô cơ [28]. Phương pháp đồng nhiệt phân tạo ra cấu trúc đa pha, trong đó Cu^0 có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến nhờ hiệu ứng plasmon, đồng thời hoạt động như “bẫy điện tử” theo cơ chế tiếp giáp Schottky, giúp giảm tái kết hợp điện tử/lỗ trống. Vật liệu được ứng dụng trong xử lý hợp chất hữu cơ khó phân hủy 2,4-dichlorophenol dưới ánh sáng khả kiến, cho hiệu suất xử lý cao, đồng thời duy trì độ ổn định sau nhiều chu kỳ. Vai trò của cacbon là tăng cường dẫn điện và ổn định cấu trúc, trong khi nền oxit góp phần tạo bề mặt xúc tác giàu tâm hoạt động. Nghiên cứu chứng minh tiềm năng tận dụng bùn giàu kim loại để hình thành vật liệu xúc tác quang phức hợp, hiệu quả và chi phí thấp, phù hợp với các ứng dụng xử lý nước thải công nghiệp.

Nghiên cứu của tác giả Zhou và cộng sự (2023) đã triển khai một quy trình tích hợp “khử độc - tái sử dụng” bùn thải mạ, tập trung vào việc xử lý Cr(VI), một thành phần cực độc hại [105]. Quá trình xử lý bao gồm bước nung kết hợp phụ gia $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ ở $500\text{ }^\circ\text{C}$, sau đó rửa axit, giúp trích ly Cr hiệu quả đến 93 %. Phần cặn còn lại sau xử lý Cr được tận dụng làm xúc tác dị thể kiểu Fenton để xử lý tetracycline - một loại kháng sinh khó xử lý. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý tetracycline đạt đến 98,8 % trong điều kiện tối ưu, hoạt động ổn định trên dải pH rộng từ 3 đến 11. Cơ chế phản ứng được xác nhận qua thí nghiệm bắt gốc, chứng minh gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) đóng vai trò trung tâm. Nhóm nghiên cứu cũng nhấn mạnh tiềm năng mở rộng sang quá trình quang-Fenton, trong đó chiếu sáng giúp thúc đẩy

chu trình Fe^{3+}/Fe^{2+} , từ đó tăng cường tạo gốc oxy hóa mạnh. Công trình này thể hiện một hướng tiếp cận kép: vừa xử lý độc tính của bùn thải, vừa tạo ra vật liệu xúc tác hiệu quả, phù hợp với chiến lược phát triển bền vững và KTTH.

Các kỹ thuật thường được sử dụng để tổng hợp chất xúc tác quang là các phương pháp sol-gel và thủy nhiệt [25], [74] với những lợi thế về hình thái đa dạng (ví dụ, sợi, que, hạt hoặc ống), quy trình tiết kiệm thời gian và độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, những phương pháp này được thực hiện ở 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.

Kết quả so sánh hiệu suất của một số chất xúc tác quang tổng hợp cụ thể trong Bảng 1.8. dưới đây.

Bảng 1.8. So sánh hiệu suất của chất xúc tác quang tổng hợp

TT	Nguyên vật liệu	Chất gây ô nhiễm và nồng độ (mg/L)	Chất xúc tác (ion) g/L	Nguồn sáng (W)	Hiệu quả (%)	Thời gian (phút)	Tham khảo
1	NiFe ₂ O ₄ /SANCH	Đỏ congo = 50	1	300	99,7	300	[36]
2	ZnO-SnO ₂	Rhodamin = 10	0,5	100	49	360	[82]
3	ZnO ⁻ g-C ₃ N ₄ /MoS ₂	Atrazine = 10	0,3	500	84,9	300	[51]
4	CuFe ₂ O ₄ /ZnO	Xanh metylen	0,3	500	86,9	360	[67]
5	Pd-BiVO ₄	Phenol = 10	0,1	300	100	240	[71]

TT	Nguyên vật liệu	Chất gây ô nhiễm và nồng độ (mg/L)	Chất xúc tác (ion) g/L	Nguồn sáng (W)	Hiệu quả (%)	Thời gian (phút)	Tham khảo
6	Bi/BiOBr	Rhodamin B = 20	0,5	500	71,4	240	[60]
7	BiVO ₄	Phenol	0,05	250	54,1	600	[94]

1.4. Định hướng KTTH trong quản lý bùn thải mạ

Việc sử dụng các nguồn tài nguyên có sẵn và phong phú, đặc biệt là chất thải công nghiệp, để tạo ra chất xúc tác mới đang được quan tâm nghiên cứu trong thời gian gần đây. Mặc dù ngành công nghiệp mạ đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của nền kinh tế, tuy nhiên bùn thải mạ là chất thải nguy hại, có thể gây ra các vấn đề nghiêm trọng đối với môi trường nên cần được quản lý và xử lý một cách nghiêm ngặt. Các công nghệ truyền thống để xử lý bùn thải mạ như kết tủa, trao đổi ion, hấp phụ và thậm chí các công nghệ sinh học sử dụng vi sinh vật [86] có liên quan đến việc sử dụng hóa chất (ví dụ: axit, kiềm và các kim loại khác) với yêu cầu nhiệt độ cao và thời gian xử lý dài. Tuy nhiên, bùn thải mạ gồm nhiều ion/oxit kim loại nên có thể tận dụng bùn như một chất xúc tác quang hiệu quả cho việc xử lý nước. Do vậy, tái chế bùn thải mạ thành chất xúc tác quang hiệu quả để xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải là hướng nghiên cứu có tiềm năng trong việc sử dụng chất thải để xử lý chất thải, hướng tới KTTH và phát triển bền vững. Với mục tiêu chế tạo xúc tác từ bùn thải rồi làm xúc tác quang để xử lý CIP và MB, phương pháp nung nhiệt là lựa chọn tối ưu nhờ đồng thời đạt ba tiêu chí: hiệu năng dưới ánh sáng, an toàn kim loại nhờ cố định vào mạng spinel và khả năng thu hồi - tái sử dụng bằng từ tính, kèm lợi thế triển khai quy mô công nghiệp.

Từ các phân tích nêu trên có thể thấy, bùn thải mạ được coi là tài nguyên với giá trị hiện hữu là các kim loại có giá trị có trong bùn thải mạ; giá trị tiềm tàng là

việc biến tính bùn thải mạ thành vật liệu xử lý ô nhiễm môi trường. Tuy vậy, các nghiên cứu theo hướng tận dụng bùn thải mạ làm vật liệu hấp phụ, vật liệu xúc tác trong xử lý chất ô nhiễm, đặc biệt là kháng sinh, thuốc nhuộm chưa nhiều ở cả Việt Nam cũng như trên thế giới. Dựa trên thành phần, tính chất của bùn thải mạ, nghiên cứu này tập trung đánh giá khả năng thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ ở các khía cạnh: i) xây dựng quy trình phù hợp thu hồi đồng từ bùn thải mạ, ii) chế tạo vật liệu hấp phụ, vật liệu xúc tác từ bùn thải mạ để xử lý kháng sinh ciprofloxacin, thuốc nhuộm xanh metylen.

Quản lý hiệu quả bùn thải mạ đòi hỏi đầu tiên phải coi bùn thải mạ như một nguồn tài nguyên chứ không phải là chất thải. Các chiến lược như thu hồi kim loại, ứng dụng, tái sử dụng sản phẩm thu hồi như nguyên liệu có giá trị cao (vật liệu hấp phụ, chất xúc tác quang...) không chỉ giúp bảo vệ môi trường mà còn phản ánh các giá trị của KTTH, hướng tới hệ sinh thái công nghiệp không chất thải. Như vậy, định hướng KTTH trong quản lý bùn thải mạ liên quan đến không chỉ thu hồi vật liệu có giá trị được thực hiện bằng các phương pháp như trình bày ở trên, mà còn cần tích hợp với các giải pháp chính sách và công cụ kinh tế phù hợp trong hoàn cảnh cụ thể của Việt Nam. Trong khuôn khổ của nghiên cứu, việc phân tích, đánh giá định hướng KTTH trong quản lý bùn thải mạ sẽ tập trung vào các nội dung cụ thể gồm:

- Phân tích hành lang pháp lý về kỹ thuật: làm rõ hơn về một số vấn đề pháp lý liên quan đến đặc tính, thông số kỹ thuật của nguyên liệu đầu vào và sản phẩm đầu ra cho hoạt động thu hồi kim loại nặng từ bùn thải mạ, bao gồm: phân định "chất thải nguy hại" và "nguyên liệu thô thứ cấp có thể thu hồi" trên cơ sở ngưỡng an toàn về môi trường [47]; rà soát để bổ sung các tiêu chuẩn cho quá trình thu hồi và sản phẩm [54].

- Phân tích giá trị thu hồi tài nguyên từ bùn thải mạ, gồm: giá trị hiện hữu là hàm lượng kim loại có thể thu hồi và các ứng dụng tiềm năng của vật liệu chế tạo từ bùn thải mạ với các dữ liệu đầu vào là kết quả nghiên cứu về thành phần, đặc tính của bùn thải mạ, khả năng thu hồi muối đồng từ bùn thải mạ, chế tạo vật liệu hấp phụ và xúc tác quang từ bùn thải mạ cùng với những vấn đề cần cân nhắc chính,

gồm: độc tính (bùn thải mạ thường được phân loại là nguy hại, cần phải được xử lý); tính sẵn sàng của công nghệ.

1.5. Đánh giá tổng quan và khoảng trống nghiên cứu; đóng góp của Luận án

Hướng nghiên cứu coi chất thải bùn thải mạ (hiện được phân loại là chất thải nguy hại) là tài nguyên đang thu hút nhiều nhóm nghiên cứu trong và ngoài nước với các kết quả công bố trên các tạp chí chuyên ngành. Tuy nhiên, cho đến nay, dữ liệu về bùn thải mạ của cả nước cũng như của từng địa phương trong cả nước vẫn chưa được quản lý một cách thống nhất, đồng bộ, có hệ thống dẫn đến việc theo dõi, cập nhật, chia sẻ, số hóa dữ liệu còn gặp nhiều khó khăn.

Bùn thải mạ được coi là tài nguyên với giá trị hiện hữu là các kim loại có giá trị có trong bùn thải mạ với hàm lượng cao; việc biến tính bùn thải mạ thành vật liệu xử lý ô nhiễm môi trường mang lại giá trị tiềm tàng cho nguồn tài nguyên này. Tuy vậy, các nghiên cứu theo hướng tận dụng bùn thải mạ làm vật liệu hấp phụ, vật liệu xúc tác trong xử lý chất ô nhiễm, đặc biệt là kháng sinh, thuốc nhuộm (là những chất ô nhiễm mới nổi, khó phân hủy, có nguy cơ gây độc đối với hệ sinh thái) chưa nhiều ở cả Việt Nam cũng như trên thế giới. Tại Việt Nam, hầu hết các công trình nghiên cứu mới dừng lại ở việc thu hồi các kim loại có giá trị trong bùn thải mạ, chưa đề cập hoặc có đề cập nhưng chưa làm rõ phương thức, cách tiếp cận nhằm rút ra những luận điểm khoa học cần thiết theo hướng tận thu tài nguyên, tiết kiệm năng lượng thúc đẩy phát triển các mô hình KTTH ngành công nghiệp mạ. Các nghiên cứu khi biến bùn thải mạ thành vật liệu đầu vào cho các quá trình ứng dụng thường sử dụng hóa chất để biến tính vật liệu, hoặc yêu cầu các tiền chất hóa học chất lượng cao đi kèm quy trình khá tiêu tốn thời gian. Đặc biệt, chưa có nghiên cứu nào chế tạo vật liệu xúc tác quang, vật liệu hấp phụ sử dụng trực tiếp bùn thải xi mạ để xử lý thuốc nhuộm và kháng sinh trong dung dịch.

Để có thể đưa bùn thải mạ thành tài nguyên có ích cần giải quyết một số vấn đề, đó là: đánh giá được trữ lượng, tính chất đặc trưng của bùn thải mạ làm cơ sở cho việc quản lý, xử lý và ứng dụng theo định hướng KTTH; tận dụng, thu hồi kim loại từ bùn thải xi mạ và tận dụng các ô xít kim loại trong bùn thải mạ để chế tạo

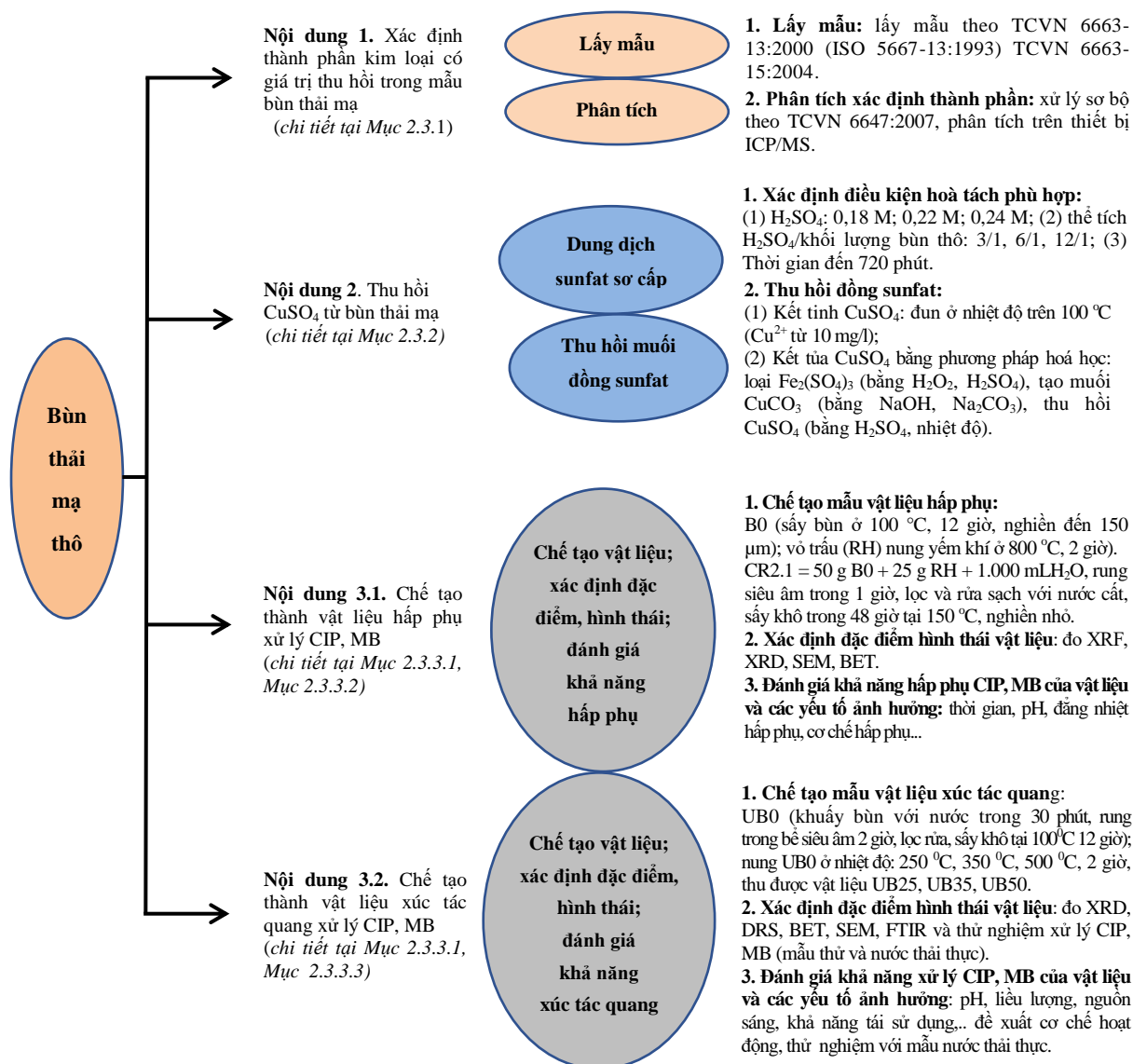
thành vật liệu có ích nhằm giảm thiểu phát sinh chất ô nhiễm và chi phí xử lý bùn thải mạ, hướng tới mục tiêu không chất thải và KTTH.

Trong phạm vi nghiên cứu này, Luận án sẽ góp phần cung cấp bổ sung thông tin khoa học về đặc điểm bùn thải mạ ở Việt Nam; đồng thời đề xuất một số giải pháp để thu hồi kim loại hiệu quả trong bùn thải mạ và tái sử dụng bùn thải mạ thành vật liệu hấp phụ, xúc tác quang cho quá trình xử lý kháng sinh ciprofloxacin, thuốc nhuộm xanh metylen góp phần bổ sung cơ sở khoa học nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và bảo vệ môi trường.

CHƯƠNG 2:

ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Sơ đồ nghiên cứu tổng thể của Luận án, gồm 3 nội dung chính, được trình bày tóm tắt trong Hình 2.1 dưới đây:



Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu của Luận án

2.1. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Trong nghiên cứu của Luận án, đối tượng nghiên cứu được xác định là:

- Bùn thải mạ thực tế tại một số cơ sở sản xuất công nghiệp [50], [61].

- Trấu được thu thập tại cơ sở xay xát gạo trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên [96].

- Dung dịch CuSO_4 , ciprofloxacin, xanh metylen được pha trong phòng thí nghiệm.

Các hoá chất thí nghiệm như H_2SO_4 , H_2O_2 , CaCO_3 , CuSO_4 , HNO_3 , HCl ,... đều có nguồn gốc, xuất xứ rõ ràng, của các hãng sản xuất hoá chất như: Merck, Sigma, Advantage, Whatman, Alpha Chemika,...

- 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).

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

- Các nghiên cứu về thành phần bùn thải mạ được thực hiện đối với mẫu bùn thải thu thập tại các cơ sở sản xuất có hoạt động mạ trên địa bàn một số tỉnh tập trung phát triển công nghiệp trong cả nước.

- Các nghiên cứu về thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ; tái chế bùn thải mạ thành vật liệu hấp phụ, xúc tác quang xử lý ciprofloxacin và xanh metylen trong điều kiện phòng thí nghiệm được thực hiện đối với mẫu bùn thải mạ thu thập tại một số cơ sở sản xuất công nghiệp có hoạt động mạ và trấu được thu thập tại cơ sở xay xát gạo trên địa bàn tỉnh Thái Nguyên (dùng để sản xuất than trấu phối trộn với bùn thải mạ để chế tạo vật liệu hấp phụ).

2.2. Địa điểm nghiên cứu, trang thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

2.2.1. Địa điểm nghiên cứu

Địa điểm nghiên cứu tại Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ môi trường xanh và tái chế chất thải, Bộ môn Công nghệ môi trường, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội; Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên; Phòng thí nghiệm Trung tâm Quan trắc tài nguyên và môi trường - Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh Thái Nguyên (nay là Sở Nông nghiệp và Môi trường tỉnh Thái Nguyên); nghiên cứu thực địa tại một số cơ sở sản xuất.

2.2.2. Trang, thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

Trong nghiên cứu, một số các trang, thiết bị chính được sử dụng được liệt kê trong Bảng 2.1, cụ thể như sau:

Bảng 2.1. Danh mục một số các trang, thiết bị chính được sử dụng trong nghiên cứu

TT	Tên thiết bị
1	Cân phân tích 4 số, METTLER TOLED Newclassic, khả năng cân: 220 gam, độ đọc: 0,1mg, độ lặp lại: 0,1mg, độ tuyến tính: 0,2 mg, thời gian đọc: 2 giây, kích thước đĩa cân: $\Phi 90$ mm, hiệu chuẩn ngoại trọng lượng: 4,5 kg.
2	Máy đo pH/ORP để bàn kết hợp máy in: HI122-02 Hanna, thang đo: 2,00 đến 20,00, pH độ phân giải: 0,01; 0,001, độ chính xác: $\pm 0,01$; $\pm 0,002$.
3	Giấy lọc định lượng ADVANTEC số 5A, đường kính 90mm - 1511090, bộ lọc hút Buchner 1.000 mL với sự hỗ trợ của chân không (máy lọc hút chân không Aspirator A-3S EYELA).
4	Tủ sấy chân không DZ-2A II (nhiệt độ 20 °C đến 250 °C).
5	Bể siêu âm công nghiệp VS-180ST dung tích: 52,50 lít, công suất siêu âm: 600W, tần số 40kHz.
6	Tủ sấy UN110 Memmert thể tích: 108 lít, khoảng nhiệt độ hoạt động: tối thiểu 5 °C trên nhiệt độ môi trường đến 300 °C - Độ phân giải giá trị cài đặt: 0,1 °C lên đến 99,9 °C; 0,5 °C từ 100 °C - Sử dụng đầu dò nhiệt độ Pt100 DIN Class A.
7	Lò ủ Nabertherm: nhiệt độ hoạt động tối đa 1400 °C, thể tích: 5 lít, kích thước bên trong (WxDxH): 230x240x170 mm, kích thước bên ngoài (WxDxH): 530x525x630 mm, công suất: 2,8 KW, nguồn: 230V - 1 pha, khối lượng: 38 kg, thời gian đạt nhiệt độ cực đại: 55 phút.
8	Lò vi sóng Multiwave 5000 của hãng Anton Paar.
9	Máy ly tâm Eppendorf Microcentrifuge 5430 and 5430 R.
10	Máy lắc HY-5A.
11	Máy quang phổ UV-VIS hai chùm tia Hitachi UH-5300.
12	Thiết bị U4100 Hitachi đo phổ UV-Vis vật liệu thể rắn.

TT	Tên thiết bị
13	Thiết bị Tri Star 3000 instrument đo diện tích BET.
14	Thiết bị XRF5006-HQ02 đo phổ huỳnh quang tia X (XRF).
15	Thiết bị Bruker D2 Phaser đo nhiễu xạ tia X (XRD).
16	Kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị Hitachi S4800.
17	Kính hiển vi điện tử truyền qua HRTEM JEOL 2100F (200 kV) đo TEM.
18	Thiết bị Labsys TG/DSC1600- DSC131, Pháp - phân tích nhiệt vi sai DTA.
19	Thiết bị Thermo Scientific Nicolet iS50 đo phổ FTIR.
20	Thiết bị NexION 300 của hãng Perkin Elmer.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp phân tích đánh giá thành phần kim loại có giá trị thu hồi trong mẫu bùn thải mạ

Các mẫu bùn thải công nghiệp giàu kim loại được lấy tại khu vực lưu chứa bùn của một số cơ sở sản xuất công nghiệp tại các khu vực Bắc, Trung, Nam; số lượng 37 mẫu. Thời gian thực hiện lấy mẫu trong năm 2018.

2.3.1.1. Phương pháp lấy mẫu

Việc lấy mẫu bùn thải được thực hiện theo các tiêu chuẩn, quy chuẩn của Việt Nam, cụ thể gồm: TCVN 6663-13:2000 (ISO 5667-13:1993) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 13: hướng dẫn lấy mẫu bùn nước, bùn nước thải và bùn liên quan; TCVN 6663-15:2004 - Chất lượng nước - Lấy mẫu: hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu bùn và trầm tích.

2.3.1.2. Phân tích trong phòng thí nghiệm

Để phân tích hàm lượng kim loại mẫu cần được xử lý sơ bộ (sấy, phơi và nghiền) sau đó phá mẫu đưa toàn bộ kim loại về dạng tan trong dung dịch nước rồi tiến hành đo mẫu trên thiết bị ICP-MS tại Phòng thí nghiệm của Trung tâm Quan trắc tài nguyên và môi trường tỉnh Thái Nguyên.

a) Xử lý sơ bộ mẫu

Mẫu lấy về được xử lý sơ bộ theo TCVN 6647:2007 (Chất lượng đất - Xử lý sơ bộ đất để phân tích lý - hóa). Lấy 500 g mẫu sấy khô ở dưới 40 °C trong tủ sấy, tiến hành nghiền mẫu trong cối sứ rồi rây qua rây cỡ lỗ 2 mm để loại bỏ các loại vật thể rác. Phần mẫu lọt qua rây được thu lại, trộn đều rồi tiến hành chia mẫu, lấy ra khoảng 200 g mẫu nghiền tiếp trong cối sứ đến khi toàn bộ lọt qua sàng 250 µm sau đó bảo quản trong túi nilon PE và đặt trong tủ hút ẩm để dùng cho các phép phân tích tiếp theo.

b) Phá mẫu

Mục đích là chuyển toàn bộ kim loại trong mẫu vào dung dịch để thực hiện phép đo trên thiết bị phân tích. Trong nghiên cứu này sử dụng phương pháp phá mẫu kín trong lò vi sóng (Multiwave 5000 của hãng Anton Paar) theo quy trình từ EPA method 3051A cụ thể như sau:

Cân 0,2 g bùn thải đã được xử lý theo TCVN 6647:2007 cho vào bình phá mẫu, thêm 10 mL ± 0,1 mL axit nitric đặc, chuẩn bị đồng thời mẫu trắng bằng 10 mL ± 0,1 mL axit nitric đặc trong tủ hút. Để yên khoảng 1 giờ sau đó đậy nắp và lắp roto vào khay đựng trong lò vi sóng, nhiệt độ 175 ± 5 °C trong khoảng 5,5 ± 0,25 phút và duy trì ở 175 ± 5 °C trong 10 phút. Chờ nguội mẫu, rót và tráng rửa mẫu trong bình và trên nắp đậy bằng nước cất deionized cho vào bình định mức 100 mL, định mức tới vạch (dùng thiết bị giấy lọc lọc mẫu hoặc ly tâm nếu mẫu có các thành phần hạt không tan), dung dịch thu được dùng để xác định hàm lượng các kim loại bằng thiết bị ICP-MS.

c) Đo mẫu trên thiết bị phân tích

Trong nghiên cứu này, nồng độ của các kim loại được xác định trên thiết bị ICP-MS (NexION 300 của hãng Perkin Elmer). Quy trình đo mẫu như sau:

- Xây dựng đường chuẩn: chuẩn bị các dung dịch chuẩn có nồng độ kim loại cách đều từ 0,5 µg/L đến 100 µg/L.

- Đo mẫu: cho máy chạy bằng dung dịch blank (HNO₃ 1 %) và dung dịch chuẩn máy khoảng 15 phút; rửa hệ thống, chạy đường chuẩn; rửa hệ thống, chạy mẫu chuẩn kiểm tra QC = 10 µg/L (yêu cầu độ thu hồi 90 - 110 %); chạy mẫu thật,

mẫu trắng mỗi mẻ mẫu (khoảng 10 mẫu) đồng thời chạy mẫu chuẩn kiểm tra; sau khi chạy mẫu xong rửa hệ thống bằng dung dịch blank (HNO₃ 1 %), sau khoảng 15 phút, sau đó rửa tiếp bằng nước cất siêu sạch khoảng 5 phút trước khi tắt plasma.

d) Tính toán kết quả

Hàm lượng tuyệt đối kim loại trong mẫu khô được tính theo công thức (2.1) dưới đây:

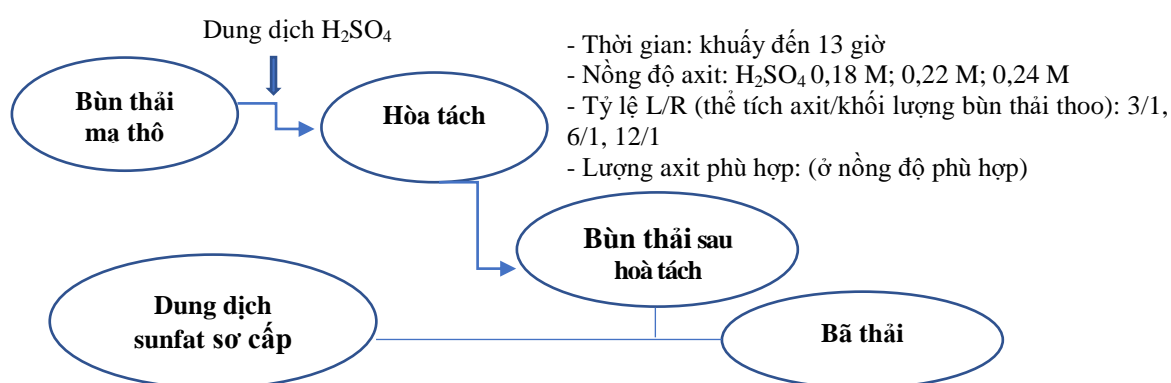
$$C = \frac{(C_1 - C_0) \cdot V \cdot D}{m} \quad (2.1)$$

Trong đó: C: hàm lượng của kim loại trong mẫu (mg/kg); C₁: nồng độ của kim loại trong dịch phá mẫu đo được từ thiết bị phân tích (µg/L); V: thể tích dung dịch sau khi phá mẫu (L); C₀: nồng độ kim loại trong mẫu trắng (µg/L); D: hệ số pha loãng mẫu; m: khối lượng mẫu (g).

2.3.2. Phương pháp nghiên cứu thu hồi CuSO₄ từ bùn thải mạ

2.3.2.1. Xác định các điều kiện hoà tách bùn thô (bùn tươi/bùn ban đầu) hiệu quả

Các thí nghiệm để xác định điều kiện để hoà tách bùn thô trong nghiên cứu này gồm: xác định thời gian, nồng độ axit hoà tách phù hợp; xác định tỷ lệ thể tích axit/khối lượng bùn thải thô (lỏng/rắn - L/R); xác định lượng axit phù hợp cho quá trình hoà tách. Sơ đồ các bước xác định điều kiện phù hợp hoà tách bùn thô mô tả trong Hình 2.2 dưới đây.



Hình 2.2. Sơ đồ các bước xác định điều kiện hoà tách bùn thô

a) Xác định thời gian hoà tách phù hợp

- Vật liệu, hoá chất: 1.000 g bùn thải thô của Cơ sở mạ vôi sen Ý - Thái Nguyên (mẫu S1), là cơ sở chuyên mạ bán thành phẩm Cu công suất

400.000dm²/năm và của Công ty Cổ phần cơ khí Phở Yên (mẫu S2), là cơ sở gia công cơ khí có hoạt động mạ Zincate và mạ thụ động Cr³⁺. Các mẫu bùn thải mạ được nghiền nhuyễn, độ ẩm chiếm 40 %; dung dịch axit sunfuric đậm đặc được pha trong 5.000 mL nước sạch theo các tỷ lệ như sau: (1) 90 g H₂SO₄; (2) 110 g H₂SO₄; (3) 120 g H₂SO₄ tạo ra dung dịch axit H₂SO₄ có nồng độ tương ứng là (a) 0,18 M; (b) 0,22 M; (c) 0,24 M.

- Phương pháp: cho bùn thải vào các bình chứa các dung dịch axit H₂SO₄ nồng độ khác nhau và khuấy trộn liên tục trong 13 giờ ở nhiệt độ phòng. Đo độ pH để kiểm tra sự thay đổi theo thời gian. Tại thời điểm sự thay đổi pH của dung dịch dần đi vào ổn định (H⁺ tham gia vào phản ứng hòa tách không nhiều) chính là khoảng thời gian được đánh giá là thời gian cần thiết cho phản ứng hòa tách bằng dung dịch axit.

- Kết quả: xác định được thời gian hoà tách và nồng độ dung dịch hoà tách H₂SO₄ phù hợp.

b) Xác định tỷ lệ lỏng/rắn phù hợp

- Vật liệu, hoá chất: 1.000 g bùn thải thô (nghiền nhuyễn, độ ẩm chiếm 40 %); H₂SO₄ với nồng độ phù hợp (xác định ở thí nghiệm nêu trên).

- Phương pháp: cho bùn thải vào dung dịch axit với các tỷ lệ lỏng/rắn (L/R: thể tích/khối lượng, đơn vị tính: mL/g) là 3/1, 6/1, 12/1 và khuấy trộn liên tục trong thời gian phù hợp (xác định ở thí nghiệm nêu trên). Tách bùn còn lại khỏi dung dịch, rửa sạch phần dịch hoà tách còn dính bám, nung ở nhiệt độ 250 - 300 °C để loại hết các gốc hydrat và cân trọng lượng còn lại; phân tích EDX để xác định thành phần của các kim loại nặng như Ni, Fe, Cr, Cu. Kết quả của các thí nghiệm này là sẽ xác định được tỷ lệ rắn/lỏng phù hợp.

c) Xác định lượng axit phù hợp cho quá trình hoà tách

Mẫu bùn thu được sau khi hoà tách (với thời gian hoà tách, nồng độ H₂SO₄, tỷ lệ rắn/lỏng phù hợp) được tiếp tục tiến hành thực nghiệm hoà tách như phương pháp nêu trên trên. Dịch lỏng thu được sau khi hoà tách và tách loại cặn bùn (dung

dịch sơ cấp) được đo pH và phân tích các thành phần của các kim loại nặng để xác định hiệu suất thu hồi.

- Kết quả: xác định được lượng axit phù hợp cho quá trình hoà tách.

2.3.2.2. Nghiên cứu thu hồi CuSO_4 từ bùn thải mạ

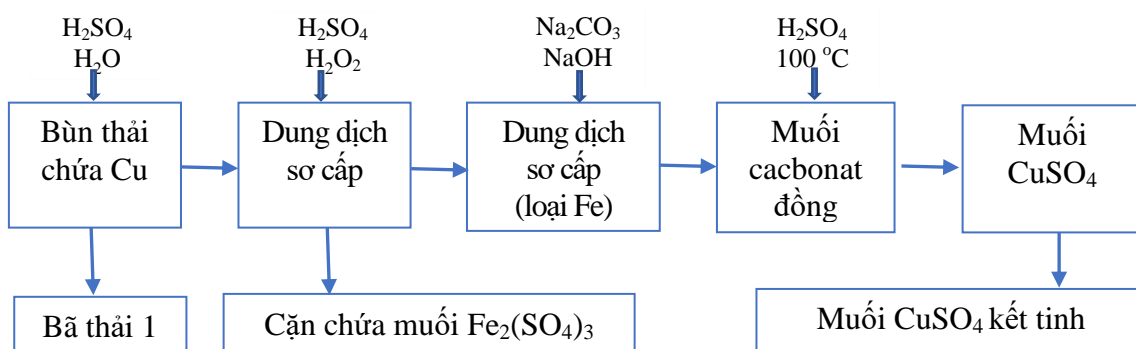
Nghiên cứu được triển khai thử nghiệm trên mẫu bùn thải của Cơ sở mạ vôi sen Ý - Thái Nguyên (S1) hoà tách trong điều kiện phù hợp từ kết quả nghiên cứu tại mục 2.3.2.1.

a) Sử dụng phương pháp kết tinh:

Đun dung dịch sơ cấp đến nhiệt độ trên 100°C để bay hơi nước và tạo dung dịch CuSO_4 quá bão hòa, tiến hành kết tinh thu hồi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

b) Sử dụng phương pháp kết tủa

Quy trình như Hình 2.3 mô tả dưới đây.



Hình 2.3. Sơ đồ các bước thu hồi CuSO_4 từ bùn thải mạ

- Vật liệu, hoá chất: dung dịch sơ cấp, NaOH , Na_2CO_3 , H_2O_2 , H_2SO_4

- Phương pháp: i) chuyển hoá Cu nguyên tố trong dung dịch sơ cấp thành Cu^{2+} bằng việc bổ sung H_2O_2 trong suốt quá trình hoà tách; ii) xử lý sắt trong dung dịch sơ cấp bằng việc bổ sung H_2O_2 và H_2SO_4 để oxy hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} và tạo muối $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kết tủa; iii) thêm dung dịch Na_2CO_3 vào dung dịch sơ cấp theo tỷ lệ 1:1 tương ứng với Cu^{2+} trong dung dịch (mole:mole). Dùng NaOH để thay đổi pH dung dịch, tạo muối cacbonat đồng với dải pH: 4, 5, 6, 7, 8) kết tủa, lọc tách thành 2 phần: các dung dịch thứ cấp chứa CuCO_3 và bã thải; phân tích mẫu các dung dịch thu được bằng phương pháp ICP-MS để đánh giá hiệu suất kết tủa thu hồi CuCO_3 ;

v) bổ sung dung dịch H_2SO_4 2M vào dung dịch thứ cấp chứa CuCO_3 , thực hiện phản ứng trong môi trường nóng (nhiệt độ trên $100\text{ }^\circ\text{C}$) tạo muối CuSO_4 ; thực hiện kết tinh muối CuSO_4).

- Kết quả: xác định các điều kiện phù hợp thu hồi muối CuSO_4 tinh thể.

2.3.3. Phương pháp tái sử dụng bùn thải mạ để chế tạo vật liệu xử lý môi trường

Bùn thải mạ được sử dụng để nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý môi trường được lấy từ Công ty Cổ phần cột thép mạ kẽm Thái Nguyên chuyên sản xuất, chế tạo cột thép, mạ kẽm nhúng nóng và các cấu kiện kim loại phục vụ dân dụng và công nghiệp với công suất 8.000 tấn cột thép mạ kẽm/năm.

2.3.3.1. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

a) Phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF)

Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X (XRF) được thực hiện để phân tích nguyên tố không phá hủy các mẫu. Các nguyên tố được xác định bằng phổ dựa vào đặc tính hấp thụ năng lượng khác biệt của mỗi nguyên tố và kỹ thuật hướng dẫn phân tích phổ huỳnh quang tia X (XRF) được hướng dẫn trong các sổ tay kỹ thuật và phương pháp phân tích phổ tương ứng [22], [41].

Trong nghiên cứu này, phổ huỳnh quang tia X (XRF) được thực hiện trên thiết bị XRF5006-HQ02 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

b) Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) là kỹ thuật phân tích cấu trúc tinh thể của vật liệu rắn dựa trên hiện tượng giao thoa của chùm tia X đơn sắc khi đi qua mạng tinh thể, từ đó xác định thành phần pha, mức độ kết tinh bên trong vật liệu. Kỹ thuật này đặc biệt hiệu quả với các vật liệu có cấu trúc tinh thể rõ ràng của vật liệu.

Trong nghiên cứu này sử dụng máy Bruker D2 Phaser tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

c) Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy - SEM)

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy - SEM) là kỹ thuật cho phép quan sát hình thái bề mặt và cấu trúc của vật liệu ở độ phóng đại

rất cao, thường từ vài trăm đến hàng trăm nghìn lần. Nguyên lý hoạt động của SEM dựa trên việc sử dụng chùm electron hẹp quét qua bề mặt mẫu, khi đó các tín hiệu thứ cấp như electron thứ cấp và electron phản xạ ngược được tạo ra và ghi nhận để tái tạo hình ảnh ba chiều của bề mặt. Phương pháp này không chỉ giúp phân tích hình thái, cấu trúc bề mặt mà còn có thể kết hợp với đầu dò phổ tán xạ năng lượng (EDS hoặc EDX) để xác định thành phần nguyên tố tại từng điểm hoặc vùng cụ thể.

Trong nghiên cứu này, kính hiển vi điện tử quét gắn với quang phổ tán xạ năng lượng có đầu dò phân tích các thành phần nguyên tố của vật liệu được phân tích trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

d) Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy - TEM) sử dụng chùm electron truyền qua mẫu siêu mỏng để thu nhận hình ảnh chi tiết cấu trúc bên trong vật liệu với độ phân giải tới cỡ hạ nano, khoảng 0,2 nm trong điều kiện tiêu chuẩn. Nhờ bước sóng electron cực ngắn, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để nghiên cứu bề mặt vật liệu, cho phép xác định kích thước và hình dạng của mẫu.

Trong nghiên cứu này, phép đo TEM được thực hiện trên kính hiển vi điện tử truyền qua HRTEM JEOL 2100F (200 kV) tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam.

e) Phương pháp nhiệt vi sai DTA (thiết bị DTA 409PC)

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai DTA [22], [43], [31] cho phép ghi lại sự chênh lệch nhiệt độ của các quá trình giữa mẫu nghiên cứu và mẫu chuẩn dưới dạng một hàm số của thời gian (t) hay nhiệt độ (T). Trong nghiên cứu này, phép đo TGA được thực hiện trên máy Labsys TG/DSC1600 - DSC131, Pháp, tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

f) Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Phổ hồng ngoại được sử dụng để xác định đặc điểm, các liên kết giữa các nguyên tử và nhóm chức trong mẫu.

Trong nghiên cứu này, phổ FTIR được thực hiện trên máy Thermo Scientific Nicolet iS50 tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

g) Quy trình xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Điểm đẳng điện của vật liệu là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu không mang điện tích tổng, tức điện tích dương và âm cân bằng. Việc xác định pH_z thường dựa trên phương pháp đo thế zeta (zeta potential) của huyền phù vật liệu trong các dung dịch có pH khác nhau; điểm cắt ngang trục hoành (zeta = 0). Cụ thể cách làm:

Pha dung dịch NaCl 0,1 M, chia làm 11 cốc và sử dụng máy đo pH để điều chỉnh pH đến các giá trị pH_i từ 2 đến 12 bằng cách thêm một lượng dung dịch HNO_3 và NaOH thích hợp (một vài giọt). Lấy 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M từ mỗi cốc vào mỗi bình tam giác riêng trong cốc chứa 0,02 g vật liệu. Lắc liên tục trong vòng 48 giờ. Sau thời gian lắc đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) cân bằng của các dung dịch trên. Xác định ΔpH : sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i , điểm giao nhau của đường cong với trục pH_i là điểm đẳng điện tại đó giá trị $\Delta pH = 0$.

h) Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán

Phương pháp phổ phản xạ khuếch tán (Diffuse Reflectance Spectroscopy - DRS) là kỹ thuật quang phổ dùng để phân tích các vật liệu, dựa trên tín hiệu phản xạ khuếch tán khi chiếu ánh sáng lên bề mặt mẫu. DRS cho phép xác định các đặc trưng hấp thụ ánh sáng, từ đó cho phép tính năng lượng vùng cấm E_g của mẫu chế tạo.

Trong nghiên cứu này, phổ UV-Vis rắn được đo trên máy U4100 Hitachi, tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên.

i) Phương pháp đo diện tích bề mặt BET

Phương pháp BET được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của các vật liệu, sự phân bố kích thước lỗ của vật liệu trên cơ sở các phép đo đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ ở 77K (nitơ thường được sử dụng vì có độ tinh khiết cao và tương tác mạnh với hầu hết các chất rắn).

Trong nghiên cứu này, phân tích BET các mẫu được thực hiện trên hệ TriStar 3000 V-6.07A, Miromeritics tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.3.3.2. Phương pháp tái sử dụng bùn thải mạ chế tạo thành vật liệu hấp phụ

- Vật liệu và hóa chất: Bùn thải mạ chưa qua xử lý được lấy từ Công ty Cổ phần cột thép mạ kẽm Thái Nguyên tại tỉnh Thái Nguyên. Hoá chất: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (97 %) Merck, Đức được sử dụng để đánh giá hiệu quả của bùn thải mạ thô và nung; HCl 1M, từ ` , Đức được sử dụng để kiểm soát pH; bộ lọc chân không sử dụng giấy lọc Whatman được sử dụng để thu hồi dung dịch.

- Quy trình thí nghiệm gồm các bước sau:

a) Chuẩn bị chất hấp phụ

(i) Xử lý sơ bộ bùn thải mạ:

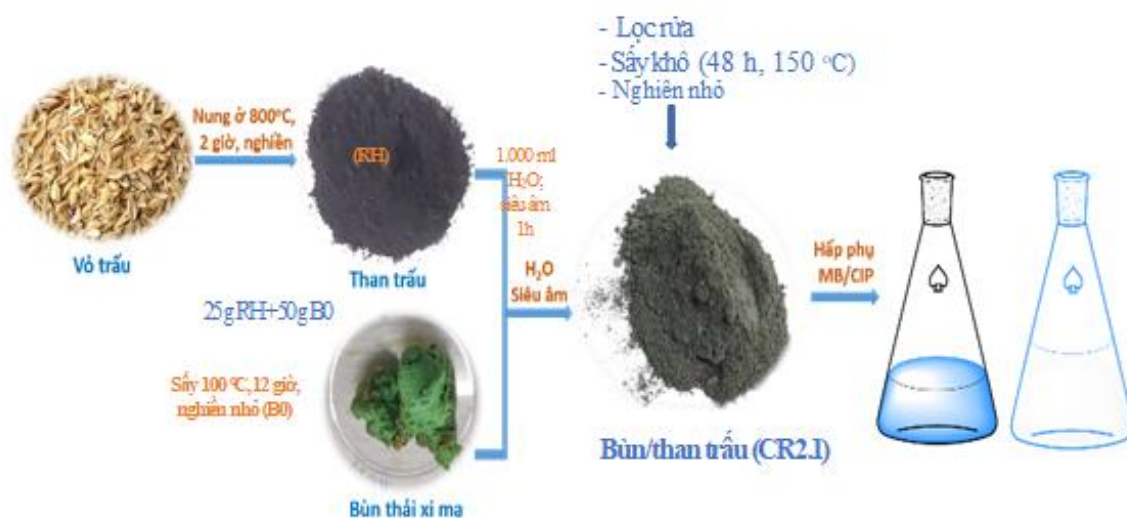
Bùn thải mạ lấy từ Công ty Cổ phần cột thép mạ kẽm Thái Nguyên (Hình 3) được sử dụng làm nguyên liệu cho quy trình sản xuất. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố trong mẫu bùn thải mạ sử dụng US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012 cho thấy trong mẫu bùn có chứa lượng đáng kể của các nguyên tố như Zn, Ni, Co. Bùn thải mạ được làm khô bằng cách sấy ở 100 °C, trong khoảng thời gian 12 giờ, sau đó nghiền nhỏ đến kích thước khoảng 100 mesh (150 μm), thu được bùn khô ban đầu (B0). Bùn thải mạ gồm hạt nhỏ khác nhau và kết tụ lại, nên cần thực hiện làm khô để loại nước, đồng thời thực hiện việc nghiền nhỏ để đồng nhất hóa nguyên liệu, đồng thời giúp bùn khô ban đầu này hòa vào nước một cách dễ dàng hơn trong bước xử lý tiếp theo.

(ii) Chế tạo than trấu (RH)

Vỏ trấu thu về được 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 và cất giữ trong tủ hút ẩm đến khi dùng [96]

(iii) Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bùn thải mạ và than trấu

Chế tạo vật liệu hấp phụ từ bùn thải mạ và than trấu được thực hiện theo quy trình mô tả tại Hình 2.4.



Hình 2.4. Sơ đồ chế tạo vật liệu hấp phụ (CR) từ bùn thải mạ và than trấu

Quy trình cụ thể như sau: Thêm 1.000 mL nước vào cốc thủy tinh có chứa 50 gam bùn thải mạ (B0) và 25 gam than trấu (với tỉ lệ bùn: than trấu 2:1 theo khối lượng) thu được hỗn hợp bùn thải mạ/than trấu. Hỗn hợp này được 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 trước khi được nghiền nhỏ và được kí hiệu là CR2.1[9].

Thực hiện các thí nghiệm sau:

- Xác định điểm đẳng điện của vật liệu: Chuẩn bị các dung dịch NaCl 0,1 M có pH ban đầu (pH_i) đã được điều chỉnh tăng dần từ 2,05 đến 12,15. Lấy các bình nón có dung tích 100 mL, sau đó cho lần lượt 10 mg vật liệu vào mỗi bình, tiếp tục cho vào mỗi bình nón dung dịch có pH_i tăng dần đã chuẩn bị sẵn ở trên. Lắc liên tục trong vòng 48 giờ, tốc độ 200 vòng/phút, sau đó đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) của các dung dịch trên. Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i , điểm giao nhau của đường cong với tọa độ mà tại đó giá trị $\Delta pH = 0$ cho ta điểm đẳng điện cần xác định (trong nghiên cứu này $pH_{pzc} = 6,99$).

- Khảo sát khả năng hấp phụ MB và CIP của vật liệu: Khả năng hấp phụ MB (xanh metylen - 1159430025 - Sigma - Aldrich) và CIP (CAS # 93107-08-5, Lot PA 131030, MW 367,9, Biobasic) của vật liệu CR2.1 được khảo sát thông qua

hấp phụ tĩnh theo mẻ. Thí nghiệm được tiến hành như sau: chuẩn bị 6 bình tam giác (được đánh số kí hiệu để phân biệt), cân 0,05 g vật liệu CR2.1 vào mỗi bình tam giác, sau đó thêm 50 mL dung dịch MB 20 mg/L (hoặc CIP 20 mg/L) có pH lần lượt là 4, 5, 6, 7, 8 và 9 vào các bình. Các bình này được cho vào lắc ở tốc độ 180 vòng/phút bằng máy lắc HY-5A. Để khảo sát ảnh hưởng nồng độ và thời gian, 50 mL dung dịch MB (hoặc CIP) có nồng độ 2,5; 5,0; 10,0 và 20,0 mg/L tại pH tối ưu (thu được dựa vào thí nghiệm trước đó) được cho vào các bình tam giác và được lắc ở tốc độ 180 vòng/phút. Sau 15, 30, 45, 60, 75 và 90 phút, dùng pipet hút 8 mL dung dịch và cho vào máy li tâm trong 10 phút, tốc độ 6.000 v/phút để loại bỏ vật liệu hấp phụ và thu lấy dung dịch. Nồng độ MB (hoặc CIP) còn lại trong dung dịch được xác định ở bước sóng $\lambda = 270$ nm và 664 nm trên máy UV-Vis Hitachi UH5300.

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo các công thức (2.2) và (2.3) sau đây:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2.2); \quad Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.3)$$

Trong đó: H: hiệu suất hấp phụ (%), Q_e : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), C_0 : nồng độ CIP hoặc MB ban đầu (mg/L), C_e : nồng độ CIP hoặc MB tại thời điểm cân bằng (mg/L), V: thể tích dung dịch CIP hoặc MB (mL), m: khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

d) Phân tích mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và động học của quá trình hấp phụ

(i) Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Giả định hấp phụ xảy ra trên bề mặt đồng nhất, chỉ hình thành một lớp đơn phân tử, không có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ theo phương trình (2.4) sau đây:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.4)$$

Trong đó:

q_e : lượng chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng (mg/g)

C_e : nồng độ chất bị hấp phụ tại trạng thái cân bằng (mg/L)

q_{\max} : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

K_L : hằng số Langmuir (L/mg)

Mô hình Langmuir mô tả tốt cho quá trình hấp phụ trên bề mặt đồng nhất và xác định giá trị dung lượng hấp phụ cực đại q_{\max} để thiết kế hệ hấp phụ, tham số chính là q_{\max} và K_L , dạng phương trình phi tuyến tính hoặc tuyến tính dạng C_e/q_e .

(ii) Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.

Là mô hình thực nghiệm áp dụng cho bề mặt không đồng nhất và hấp phụ đa lớp theo phương trình (2.5) sau đây:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

Trong đó K_F và $1/n$ là các hằng số đặc trưng cho khả năng và cường độ hấp phụ.

Mô hình Freundlich phù hợp cho mô tả hấp phụ trên bề mặt phức tạp, năng lượng không đồng nhất, trong đó K_F và $1/n$ là những tham số chính, dạng phương trình logarit tuyến tính.

(iii) Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Tempkin

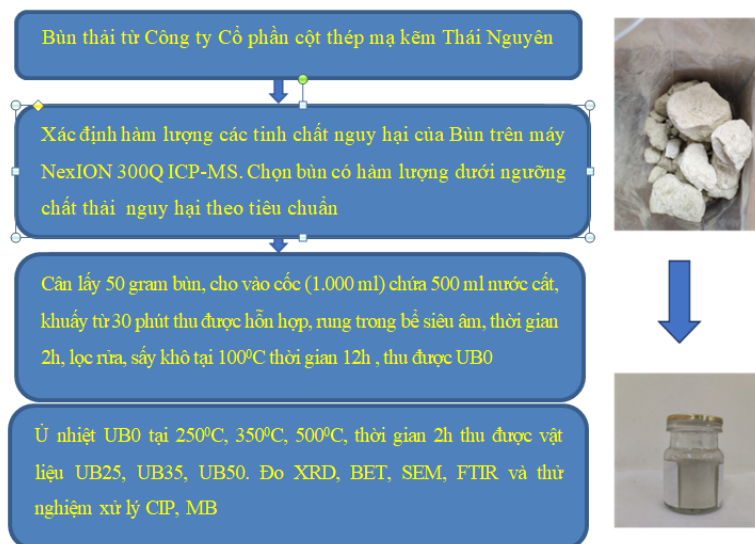
Là mô hình hấp phụ xem xét sự tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ, giả định nhiệt hấp phụ giảm tuyến tính khi độ phủ bề mặt tăng do các tương tác này.

Phương trình dạng tuyến tính của mô hình Tempkin (2.5) được biểu diễn như sau:

$$q_e = B \ln KT + B \ln C_e \quad (2.6)$$

Trong đó: $B = \frac{RT}{bT}$; T là nhiệt độ tuyệt đối (K); R là hằng số khí (R= 8,314 J/mol.K); bT là hằng số Tempkin.

2.3.3.3. Phương pháp nghiên cứu tận thu bùn thải mạ chế tạo thành chất xúc tác quang để xử lý CIP, MB trong nước



Hình 2.5. Sơ đồ thực nghiệm tái chế bùn thải mạ thành chất xúc tác quang

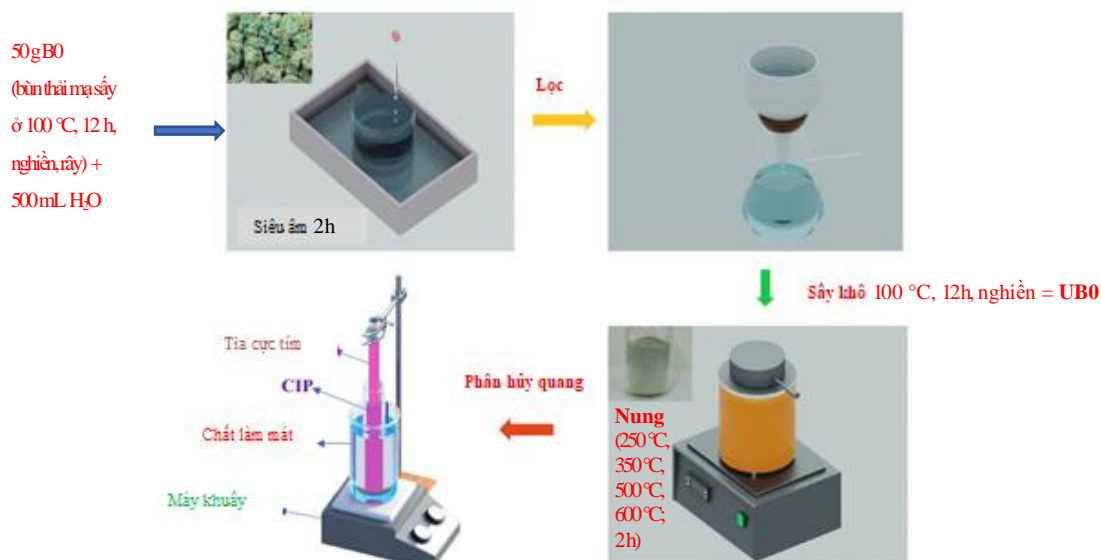
a) Vật liệu thí nghiệm và hóa chất

Bùn thải mạ chưa qua xử lý được lấy từ Công ty Cổ phần cột thép mạ kẽm Thái Nguyên tại tỉnh Thái Nguyên, nước thải Bệnh viện Trung ương Thái Nguyên, ciprofloxacin, xanh metylen, dung dịch NaOH, dung dịch NaCl, dung dịch HNO₃, dung dịch HCl, nước cất hai lần.

b) Tổng hợp chất xúc tác quang

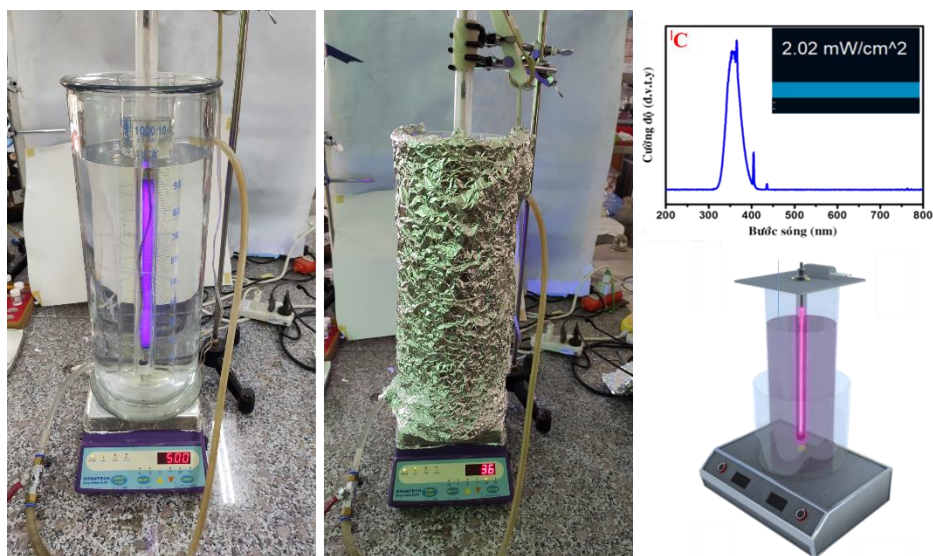
Bùn thải mạ được chuyển đổi thành chất xúc tác quang theo quy trình sau: i) bùn thải mạ thu được được sấy khô trong lò ở nhiệt độ 100 °C trong 12 giờ, sau đó nghiền bằng cối sứ và rây qua lưới sàng 100 mesh (150 μm) để thu được bùn khô ban đầu (ký hiệu là B0); ii) tiếp theo, 50 g bùn thải mạ B0 cho vào cốc 1.000 mL chứa 500 mL nước cất, sau khi khuấy mạnh trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được siêu âm trong 2 giờ trong bể làm sạch siêu âm công nghiệp (Skymen VS-180ST); (iii) hỗn hợp thu được sau đó được lọc bằng cách lọc chân không, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô trong 12 giờ ở 100 °C và nghiền nhẹ bằng cối sứ để tạo ra bột khô (ký hiệu là UB0); (iv) UB0 được nung ở các nhiệt độ khác nhau: 250 °C,

350 °C, 500 °C, 600 °C trong 2 giờ tạo ra các sản phẩm lần lượt là UB25, UB35, UB50 và UB60. Mô tả quy trình theo sơ đồ tại Hình 2.6.



Hình 2.6. Sơ đồ quy trình chuyển đổi bùn thải nấm thành quá trình xúc tác quang
c) *Đánh giá khả năng xử lý CIP*

Hoạt động xúc tác quang của vật liệu được chứng minh bằng cách đánh giá việc xử lý CIP dưới ánh sáng UVA bước sóng 352 nm, (đèn UVA công suất 8 W T8 Philip), được mô tả bằng Hình 2.7 dưới đây.



Hình 2.7. Ảnh chụp thực tế thí nghiệm xúc tác quang xử lý CIP trong nước

- Thực hiện thí nghiệm xử lý CIP: 0,2 g chất xúc tác quang được thêm vào 200 mL CIP (10 mg/L) trong cốc đo thủy tinh 250 mL. Để đạt được trạng thái hấp phụ cân bằng, dung dịch CIP được thêm vào cốc trên và sau đó khuấy trong 60 phút trước khi chiếu xạ. Sau 15 phút, 30 phút, 45 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút và 180 phút đó, lấy 1,5 mL mẫu trong cốc trên để chiếu xạ. Dung dịch thu được được ly tâm ở tốc độ 6.000 vòng/phút trong 10 phút để lọc bỏ cặn và bảo quản trong lọ sẫm màu. Dung dịch được đo bằng phổ hấp thụ để xác định nồng độ CIP ở bước sóng 276 nm bằng cách sử dụng máy quang phổ UV-VIS Hitachi UH5300.

- Thực hiện thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH (từ 3 đến 10): Thêm 0,2 g chất xúc tác quang vào 200 mL CIP (10 mg/L) trong cốc đo thủy tinh 250 mL. Sau đó, bình được chiếu xạ bằng tia UVA trong 180 phút. Sau mỗi 30 phút, 10 mL dung dịch được lấy và ly tâm để loại bỏ chất rắn.

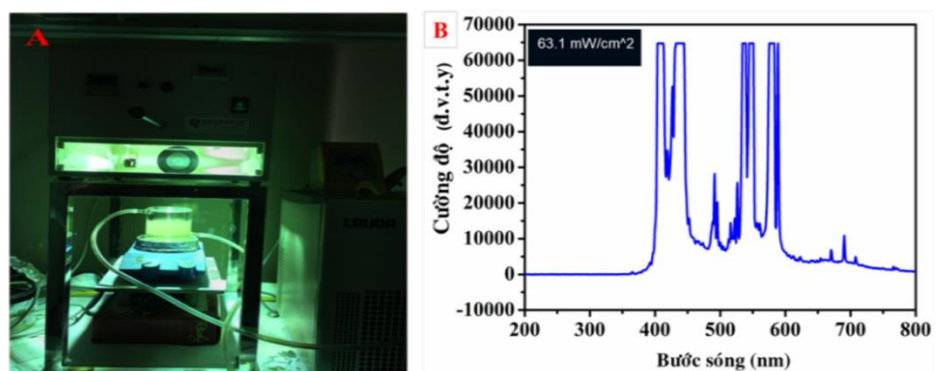
- Thực hiện thí nghiệm xác định nồng độ dung dịch CIP ban đầu (5; 10 và 15 mg/L), liều chất xúc tác (0,5; 1,0 và 1,5 g/L) trong điều kiện pH phù hợp xác định tại thí nghiệm nêu trên, sử dụng nguồn sáng (UVA), phương pháp thực hiện tương tự như thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH.

- Đánh giá khả năng tái sử dụng của chất xúc tác quang: thêm 0,2 g chất xúc tác quang vào 200 mL CIP (10 mg/L) trong cốc đo thủy tinh 250 mL. Đèn UVA chiếu xạ hỗn hợp trong 180 phút. Các bước sau được thực hiện giống như phân trên. Chất xúc tác quang được thu hồi bằng cách lọc và rửa bằng nước cất nhiều lần trước khi sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ cho chu kỳ tiếp theo. Chất xúc tác quang được tái sử dụng 5 lần.

- Thử nghiệm bắt các gốc tự do (scavenger experiments): là phương pháp quan trọng để xác định các chất hoạt động chính (h^+ , $\bullet O_2^-$, $\bullet OH$) trong quá trình xúc tác quang, từ đó góp phần củng cố cơ chế phản ứng được đề xuất. Các chất bắt gốc tự do được sử dụng là EDTA - chất dập tắt lỗ trống quang (h^+), Isopropyl alcohol (IPA) - chất bắt gốc hydroxyl ($\bullet OH$) và axit ascorbic (AA) - chất bắt gốc supeoxit ($\bullet O_2^-$). Với mỗi thí nghiệm xúc tác quang, 1 mL dung dịch chất bắt (0,1 M) được đưa thêm vào nhằm triệt tiêu các chất hoạt động chính. Sau mỗi 30 phút, 10 mL dung dịch được

lấy đem ly tâm để loại bỏ vật liệu, sau đó đem đo quang phổ hấp thụ, từ đó thay vào đường chuẩn và tính ra nồng độ CIP còn lại.

d) Đánh giá khả năng xử lý MB



Hình 2.8. Ảnh chụp thí nghiệm xúc tác quang xử lý MB (a); quang phổ và cường độ bức xạ của đèn Xenon (b)

Thực hiện thí nghiệm xử lý MB: Hiệu suất xúc tác quang của bùn thải mạ được đánh giá thông qua việc xử lý MB dưới ánh sáng Xenon (ánh sáng trắng gần giống ánh sáng mặt trời tự nhiên như chỉ ra trong Hình 2.8). Chất lượng của đèn Xenon (Solar elements, 0120334-015, Hungary, công suất 400 W) sử dụng trong thí nghiệm xúc tác quang được phân tích bằng phép đo quét phổ sử dụng thiết bị AVANTES Starline Avaspec - 2048 với cường độ 63 mW/cm^2 (sử dụng bộ đo công suất ánh sáng, XLPF12-3S-H2-INT/Gentec-EO, Canada). Bộ lọc ánh sáng đã được sử dụng để đảm bảo loại bỏ vùng UV với $\lambda < 420 \text{ nm}$. Khoảng cách từ đèn đến dung dịch MB là 15 cm. Để hạn chế ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài, toàn bộ hệ thống thí nghiệm được đặt trong một buồng tối. Quy trình tiến hành như sau: cho 200 mg vật liệu xúc tác quang vào 200 mL dung dịch MB trong một cốc thủy tinh hai lớp 250 mL. Hỗn hợp được khuấy từ trong bóng tối 60 phút để đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ và sau đó được chiếu xạ bằng ánh sáng khả kiến trong 180 phút. Nhiệt độ phản ứng được ổn định thông qua nước làm mát xung quanh được cung cấp bởi bơm tuần hoàn. Trong quá trình thí nghiệm, 2 mL mẫu nước được thu thập sau mỗi 30 phút. Mẫu sau khi lấy được ly tâm để tách vật liệu xúc tác quang ra khỏi dung dịch. Dịch trong được đo độ hấp thụ để xác định nồng

độ MB bằng hệ thống UV-Vis Hitachi UH5300. Ảnh hưởng của các yếu tố như độ pH, nồng độ, khối lượng, vật liệu khác nhau tới hiệu quả xử lý được đánh giá.

e) Khảo sát khả năng tái sử dụng (độ bền) của vật liệu

Khi thí nghiệm xúc tác quang kết thúc, dung dịch được lấy đem ly tâm để loại bỏ phần rắn là vật liệu trước khi đo Abs. Vật liệu được thu lại bằng cách lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất, sau sấy ở 80 °C trong 24 giờ sau đó được làm nguội và lưu giữ trong lọ, đậy kín để sử dụng làm chất xúc tác quang cho quá trình xử lý lần 2. Quá trình này được lặp lại 5 lần để đánh giá hiệu quả tái sử dụng của vật liệu.

Lượng chất MB, CIP xử lý được đánh giá qua hiệu suất theo công thức (2.7) như sau:

$$H = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2.7)$$

+ C_0 : nồng độ của chất tại thời điểm ban đầu (mg/L);

+ C_t : nồng độ của chất tại thời điểm sau khi xử lý (mg/L).

Để làm rõ hiệu quả xử lý CIP, MB khi không sử dụng vật liệu làm chất xúc tác quang, tiến hành tương tự nhưng không có vật liệu.

Trong nghiên cứu này, phép đo phổ hấp thụ sử dụng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV/Vis Hitachi UH5300 tại phòng thí nghiệm Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên.

2.3.3.4. Phương pháp xác định một số thành phần trong dung dịch

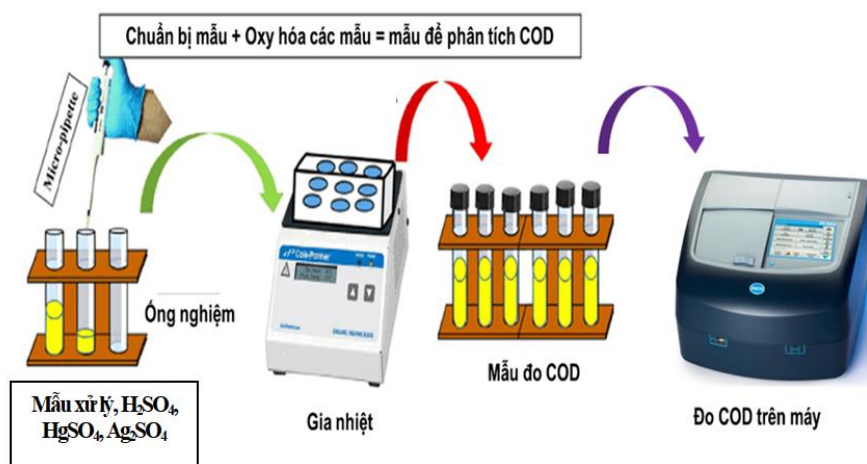
a) Phương pháp xác định TOC

TOC, tổng cacbon hữu cơ tồn tại trong nước, kể cả dạng tan và không tan, gồm cả xyanat, cacbon nguyên tố và thioxyanat, là một trong các thông số thể hiện tính chất của đất, nước.

Trong nghiên cứu này, tổng cacbon hữu cơ được đo trên máy Hach D6000 tại phòng thí nghiệm Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên.

b) Phương pháp xác định COD

Nhu cầu oxy hóa học (COD) là lượng oxy cần thiết để oxy hoá các hợp chất hoá học trong nước bao gồm cả vô cơ và hữu cơ. Như vậy, COD là lượng oxy cần để oxy hoá toàn bộ các chất hoá học trong nước. COD được biểu diễn theo đơn vị đo là miligam trên lít (mg/L), chỉ ra khối lượng oxy cần tiêu hao trên một lít dung dịch. COD được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6491 : 1999 - Xác định nhu cầu ô xy hóa học, cụ thể minh họa tại sơ đồ (Hình 2.9.) như sau:



Hình 2.9. Sơ đồ quá trình đo COD trên máy

Chuẩn bị dung dịch phân hủy (A): đổ khoảng 500 mL nước cất vào bình định mức 1000 mL, sau đó thêm vào: 10,216 g K₂Cr₂O₇ (được sấy khô ở nhiệt độ 150 °C trong 2 giờ), thêm vào từ từ 167 mL a-xít H₂SO₄ đặc, và 33,3 g HgSO₄, sau đó định mức tới vạch; dung dịch tách chất (C): thêm 5,5g Ag₂SO₄ vào 1kg H₂SO₄ đặc (hay 10,12g Ag₂SO₄ vào 1l H₂SO₄ đặc).

Mẫu sau khi được xử lý về dạng dịch chiết, thêm dung dịch phân hủy (A) và tách chất (C), gia nhiệt ở 148 - 150 °C và phá mẫu trong vòng 2 giờ, làm mát đến nhiệt độ phòng sau đó tiến hành đo trên máy quang phổ UV-VIS ở bước sóng 420nm - 600nm.

Trong nghiên cứu này, nhu cầu oxy hóa học được đo trên máy Hach D6000 tại phòng thí nghiệm Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y - Dược, Đại học Thái Nguyên.

c) Nhu cầu oxy sinh học (BOD)

Nhu cầu oxy sinh học hay còn gọi là nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) là lượng oxy cần thiết để vi sinh vật oxy hóa các chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học trong điều kiện hiếu khí. Đây là một trong những chỉ tiêu được dùng để đánh giá mức độ gây ô nhiễm của các chất thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp và khả năng tự làm sạch của nguồn nước. Chỉ tiêu BOD được xác định bằng cách đo đặc lượng oxy mà vi sinh vật tiêu thụ trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ. Các mẫu phải được bảo quản tránh tiếp xúc với không khí để ngăn cản oxy thông khí hòa tan vào nước khi hàm lượng oxy hòa tan trong mẫu giảm.

Trong nghiên cứu này, BOD₅ được đo trên máy BOD sensor F102B0133 tại phòng thí nghiệm Bộ môn Lý - Lý sinh y học, Trường Đại học Y-Dược, Đại học Thái Nguyên.

d) Đánh giá xử lý cho mẫu nước thải thực

Điều kiện lấy mẫu và bảo quản mẫu được trình bày ở Bảng 2.2 sau đây.

Bảng 2.2. Thông tin về lấy mẫu và bảo quản mẫu nước thải thực

Địa điểm lấy mẫu	Nước thải đầu vào hệ thống xử lý nước thải của Bệnh viện Trung ương Thái Nguyên	Nước thải đầu vào hệ thống xử lý nước thải của Công ty Cổ phần đầu tư và thương mại TNG
Thời gian lấy mẫu	Năm 2022, 2023	Năm 2022, 2023
Điều kiện bảo quản mẫu	Lấy mẫu bằng chai nhựa (không bị nhiễm bản hữu cơ). Mẫu nước lấy đầy kín chai; bảo quản lạnh ở 4 °C; lấy mẫu và phân tích mẫu theo Thông tư 10/2021/TT-BTNMT ngày 30/6/2021 và TCVN 6663-3:2016.	Lấy mẫu bằng chai nhựa (không bị nhiễm bản hữu cơ). Mẫu nước lấy đầy kín chai; bảo quản lạnh ở 4 °C; lấy mẫu và phân tích mẫu theo Thông tư 10/2021/TT-BTNMT ngày 30/6/2021 và TCVN 6663-3:2016.

(1) Thử nghiệm với nước thải chưa qua hệ thống xử lý của Bệnh viện Trung ương Thái Nguyên

Thêm 0,2 g chất xúc tác quang vào 250 mL nước thải bệnh viện đựng trong bình thủy tinh. Các hỗn hợp được chiếu sáng bằng đèn UVA trong 180 phút.

(2) Thử nghiệm với nước thải chưa qua xử lý tại hệ thống xử lý nước thải sản xuất 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).

Lấy 1.000 mL nước thải đặt trong lọ tối màu (mẫu có nồng độ ban đầu) và được lọc sơ bộ qua cột lọc thô để loại bỏ chất lơ lửng; 200 mL dung dịch sau lọc thô được đưa vào hệ xúc tác quang và được thêm vào 0,2 gam vật liệu tối ưu, khuấy trong 60 phút sử dụng máy khuấy trong điều kiện tối để đạt được trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp, và sau đó bật đèn UVA đồng thời với khuấy từ. Sau 180 phút, dừng thí nghiệm và được lấy ra ly tâm loại bỏ vật liệu, bảo quản trong lọ tối để xác định các chỉ tiêu COD, TOC.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu về thành phần, tính chất, đặc điểm của bùn thải mạ

Số liệu phân tích thống kê về thành phần các kim loại trong 37 mẫu bùn thải mạ từ các cơ sở sản xuất có hoạt động mạ, các nhà máy xử lý nước thải tập trung của các khu công nghiệp (KCN) thu hút các cơ sở sản xuất thứ cấp hoạt động mạ cho thấy, một số đặc điểm về hàm lượng kim loại tính theo % trọng lượng khô thể hiện trong Bảng 3.1 dưới đây.

Bảng 3.1. Thành phần một số kim loại trong bùn thải mạ tại Việt Nam

TT	Tên đơn vị	Loại hình sản xuất	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)
1	Công ty Cổ phần Nitto Denko Việt Nam - KCN Việt Nam - Singapo, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất linh kiện điện tử	7,2605	8,7817	3,7186
2	Công ty Daiwa Việt Nam - KCN Hòa Khánh, Đà Nẵng	Sản xuất dụng cụ thể dục, thể thao: cần câu cá, xe đạp, gậy đánh golf, vợt tennis...	6,0572	7,2518	2,8879
3	Công ty TNHH Hiệp Phước Thành - KCN Hiệp Phước, thành phố Hồ Chí Minh	Gia công cơ khí; xử lý và tráng phủ kim loại (mạ, sơn, ép nhựa các sản phẩm công nghiệp và dân dụng)	11,31	20,94	6,302
4	Công ty Cổ phần xích lép Đông Anh	Sản xuất và kinh doanh các sản phẩm phụ tùng ô tô, xe máy, xe đạp, mạ niken - crom, gia công tráng phủ bề mặt	7,0571	1,3328	0,131
5	Công ty TNHH Kyoshin, - Khu chế xuất Tân Thuận, thành phố Hồ Chí Minh	sản xuất các linh kiện điện tử và khuôn mẫu.	2,851	11,13	0,1563
6	Công ty TNHH SHINHAN Vina - KCN Quế Võ, Bắc Ninh	Sản xuất trang sức thời trang	6,1112	1,022	0,1093

TT	Tên đơn vị	Loại hình sản xuất	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)
7	Công ty TNHH Asuzac - KCN Việt Nam - Singapo, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất sản phẩm nhôm dùng trong xây dựng và trang trí nội ngoại thất	0,0491	9,9917	19,2035
8	Công ty TNHH chế tạo cơ khí Hòa Phát, Bình thành phố Hồ Chí Minh	Có hoạt động sản xuất gia công cơ khí, xử lý và tráng phủ kim loại	0,0872	3,8013	13,4909
9	Công ty TNHH công nghiệp Hai My - KCN Sóng Thần I, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất các loại khung, kệ chứa hàng bằng sắt, thép, inox sử dụng trong công nghiệp và trưng bày hàng hoá	0,0232	17,091	3,2386
10	Công ty TNHH công nghiệp Spindex - KCN Nội Bài, Hà Nội	Gia công cơ khí; xử lý và tráng phủ kim loại	0,0532	2,0984	24,4393
11	Công ty TNHH Kim khí Thăng Long - KCN Lê Minh Xuân, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất phụ tùng và bộ phận phụ trợ cho xe có động cơ và động cơ xe	0,0536	24,28	7,315
12	Công ty TNHH Sam Sung Electronic Việt Nam Thái Nguyên - KCN Yên Bình, Thái Nguyên (mẫu bùn từ hệ thống xử lý sơ bộ nước thải của tại dây chuyền mạ)	Sản xuất, lắp ráp, gia công các sản phẩm điện thoại di động, thiết bị viễn thông	0,0233	24,4034	2,8729
13	Công ty TNHH SMITH MFG Việt Nam - KCN Mai Trung, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất giường, tủ, bàn, ghế	0,0136	24,6672	1,6643
14	Công ty TNHH Trần Hùng - KCN Lê Minh Xuân, thành phố Hồ Chí Minh	Gia công cơ khí; xử lý và tráng phủ kim loại	0,2728	10,18	14,61

TT	Tên đơn vị	Loại hình sản xuất	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)
15	Công ty TNHH YKK Việt Nam - KCN Nhơn Trạch III, Đồng Nai	Sản xuất các loại khóa kéo, các sản phẩm có liên quan, sản xuất nguyên phụ liệu dùng cho ngành may	0,0166	19,2669	2,2682
16	Công ty Bow International - KCN Bim Sơn, Thanh Hóa	Sản xuất đồ kim hoàn, đồ giả kim hoàn và các chi tiết liên quan	38,63	0,0224	0,5657
17	Công ty Cổ phần công nghiệp Vinh Tường - KCN Hiệp Phước, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất máy công cụ và máy tạo hình kim loại	1,6391	0,0289	0,13
18	Công ty Cổ phần Đại Thiên Lộc - KCN Sóng Thần III, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất tôn lợp, cán xà gồ, thép cán nóng, thép cán nguội, thép ống, dập cán sóng tôn, cán xà gồ thép	5,8843	0,0506	0,0447
19	Công ty Ethertronic Vina - KCN Quế Võ, Bắc Ninh	Sản xuất linh kiện điện tử	5,166	0,6336	0,0057
20	Công ty Honda Việt Nam, Phú Thọ	Sản xuất xe máy, mô tô	1,6293	0,0326	0,1465
21	Công ty sản xuất phanh Nissin Việt Nam, Phú Thọ	Sản xuất linh kiện phanh xe máy và ô tô	4,9721	0,045	0,0398
22	Công ty TNHH Công nghiệp Strongways Việt Nam, KCN Lê Minh Xuân, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất phụ tùng và bộ phận phụ trợ cho xe có động cơ và động cơ xe	5,9197	0,0449	0,0397
23	Công ty TNHH điện tử Sumida -Việt Nam - KCN Nhật Bản - Hải Phòng, Hải Phòng	Sản xuất cuộn dây và phụ kiện liên quan dùng cho điện tử dân dụng, thiết bị tự động , thiết bị công nghiệp và y tế	1,07	0,0046	0,0103
24	Công ty TNHH Sản xuất Vận tải Hiệp Lực -	Sản xuất phụ tùng và bộ phận phụ trợ cho xe có động cơ và	6,1922	0,7673	0,0073

TT	Tên đơn vị	Loại hình sản xuất	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)
	KCN Lê Minh Xuân, thành phố Hồ Chí Minh	động cơ xe			
25	Công ty TNHH Tôn Đông Á - KCN Sóng Thần I, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất thép lá mạ kẽm (tôn kẽm), thép lá mạ hợp kim nhôm kẽm (tôn lạnh), thép lá mạ kẽm màu, thép lá đen mạ màu, thép lá mạ hợp kim nhôm kẽm màu (tôn lạnh màu). - Các hình thức gia công cơ khí, xử lý và tráng phủ kim loại khác	1,7887	0,0352	0,1583
26	Công ty TNHH Toyota Gosei Hải Phòng - KCN Nhật Bản - Hải Phòng, Hải Phòng	Sản xuất phụ tùng và bộ phận phụ trợ cho xe có động cơ và động cơ xe	1,7995	0,0313	0,1404
27	Công ty Cổ phần China Steel Sumikin Việt Nam-KCN Mỹ Xuân A2, thành phố Hồ Chí Minh	Sản xuất thép cuộn tẩy gỉ và phủ dầu (PO), thép cuộn cán nguội (CR), thép cuộn mạ kẽm (CG) và thép cuộn điện từ (ES).	0,4023	0,0361	5,1697
28	Công ty Cổ phần Công nghiệp QH Plus - KCN dệt may Nhơn Trạch, Đồng Nai	Sản xuất các cấu kiện kim loại; dịch vụ xử lý, gia công kim loại	0,6629	0,058	8,3075
29	Công ty TNHH Yoshino Denka Kogyo Việt Nam, Hải Phòng	Gia công cơ khí; xử lý và tráng phủ kim loại	0,342	0,0285	4,0747
30	Công ty TNHH MTV Diezen, Thái Nguyên	Sản xuất sản phẩm động cơ, động cơ xăng, hộp số, hộp đảo chiều, sản phẩm gia công cơ khí	0,3373	0,1462	0,5722
31	Cơ sở mạ vôi sen Ý, Thái Nguyên	Mạ các sản phẩm theo nhu cầu	13,05	<1	<1
32	Công ty Cổ phần Cơ khí	Gia công cơ khí; xử lý và tráng	5,48	16,21	18,43

TT	Tên đơn vị	Loại hình sản xuất	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)
	Phổ Yên, Thái Nguyên	phủ kim loại			
33	Công ty TNHH Samsung Electronic Việt Nam Thái Nguyên - KCN Yên Bình, Thái Nguyên (mẫu bùn từ hệ thống xử lý nước thải tập trung)	Sản xuất, lắp ráp, gia công các sản phẩm điện thoại di động, thiết bị viễn thông	0,6517	0,3948	0,0257
34	Nhà máy xử lý nước thải tập trung - KCN Bình Xuyên 2, Phú Thọ		0,0039	0,0206	0,0102
35	Nhà máy xử lý nước thải tập trung - KCN Khải Quang, Phú Thọ		0,6557	0,3502	0,0228
36	Nhà máy xử lý nước thải tập trung - KCN Lê Minh Xuân, thành phố Hồ Chí Minh		0,006	0,0318	0,0157
37	Nhà máy xử lý nước thải tập trung - KCN My Phước 1, thành phố Hồ Chí Minh		0,4681	0,2765	0,018

Kết quả phân tích chỉ tiêu đặc trưng của bùn thải mạ cho thấy:

- Hàm lượng trung bình của 03 kim loại Cu, Ni, Cr lần lượt đạt 3,1494 %, 5,4452% và 4,7990% tổng khối lượng bùn thải (sau sấy khô). 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, cụ

thể là: mẫu bùn thải mạ của Công ty Cổ phần Nitto Denko Việt Nam - KCN Việt Nam - Singapo, thành phố Hồ Chí Minh (7,26 % Cu, 8,78 % Ni, 3,72 % Cr); mẫu bùn thải của Công ty Daiwa Việt Nam - KCN Hòa Khánh, Đà Nẵng (6,05 % Cu, 7,25 % Ni, 2,88 % Cr); mẫu bùn thải của Công ty TNHH Hiệp Phước Thành - KCN Hiệp Phước, thành phố Hồ Chí Minh (11,31 % Cu, 20,94 % Ni, 6,3 % Cr) và mẫu bùn thải của Công ty Cổ phần cơ khí Phở Yên, Thái Nguyên (5,48 % Cu, 16,21 % Ni, 18,43 % Cr). Thống kê theo từng kim loại cho thấy, có 19/37 mẫu, chiếm 51 % số mẫu có tỷ lệ đồng lớn hơn 1 %; 16/37 mẫu, chiếm 43 % số mẫu có tỷ lệ Niken lớn hơn 1 %; 14/37 mẫu, chiếm 37,8 % số mẫu có tỷ lệ Crom lớn hơn 1 %.

- Có 11/37 mẫu, chiếm 29,7 % tổng số mẫu có tổng hàm lượng kim loại Cu, Ni, Cr lớn hơn 20 %, trong đó đặc biệt mẫu bùn thải của Công ty Bow International - KCN Bim Sơn, Thanh Hóa có hàm lượng Cu lên đến 38,63 %; các mẫu bùn thải của Công ty TNHH Kim khí Thăng Long - KCN Lê Minh Xuân, thành phố Hồ Chí Minh, Công ty TNHH Sam Sung Electronic Việt Nam Thái Nguyên - KCN Yên Bình, Thái Nguyên (mẫu bùn từ hệ thống xử lý sơ bộ nước thải của tại dây chuyền mạ), Công ty TNHH SMITH MFG Việt Nam - KCN Mai Trung, thành phố Hồ Chí Minh đều có hàm lượng Ni cao hơn 24 %; trong khi đó mẫu bùn thải của Công ty TNHH công nghiệp Spindex - KCN Nội Bài, Hà Nội có hàm lượng Cr cao nhất, đạt hơn 24 %.

Kết quả tổng hợp thể hiện tại Bảng 3.2 dưới đây.

Bảng 3.2. Thống kê kết quả phân tích thành phần kim loại trong bùn thải mạ

TT	Thông số thống kê	Cu	Ni	Cr
1	Giá trị lớn nhất (%)	38,63	24,6672	24,4393
2	Giá trị nhỏ nhất (%)	0,0039	0,0046	0,0057
3	Giá trị trung bình (%)	3,1494	5,4452	4,7990
4	Số mẫu có 3 thông số có giá trị lớn hơn 1 (%)	04/37 mẫu		
5	Số mẫu có 2 thông số có giá trị lớn hơn 1 (%)	13/37 mẫu		
6	Số mẫu có 1 thông số có giá trị lớn hơn 1 (%)	15/37 mẫu		
7	Mẫu có tổng hàm lượng kim loại Cu, Ni, Cr lớn hơn 20 %	11/37 mẫu		
8	Mẫu có tổng hàm lượng kim loại Cu lớn hơn 1 %	19/37 mẫu		

TT	Thông số thống kê	Cu	Ni	Cr
9	Mẫu có tổng hàm lượng kim loại Ni lớn hơn 1 %	16/37 mẫu		
10	Mẫu có tổng hàm lượng kim loại Cr lớn hơn 1 %	14/37 mẫu		
	Số lượng mẫu	37		

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 KCN đều có tỷ lệ hàm lượng các kim loại xuất hiện khá thấp, nguyên nhân do hầu hết các cơ sở sản xuất trong KCN đều phải có hệ thống xử lý nước thải riêng, đảm bảo xử lý nước thải đạt tiêu chuẩn đầu nối mới được thu gom về hệ thống xử lý nước thải tập trung của KCN để tiếp tục xử lý. Do vậy, nước thải đầu vào hệ thống xử lý nước thải tập trung của KCN thường có các thành phần ô nhiễm thấp hơn so với nước thải phát sinh tại các cơ sở sản xuất trong KCN. Điều này dẫn đến bùn thải phát sinh từ hệ thống xử lý hệ thống xử lý nước thải tập trung của KCN cũng có hàm lượng kim loại thấp hơn bùn thải phát sinh từ hệ thống xử lý nước thải của các cơ sở hoạt động trong KCN.

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.

Việc nghiên cứu thu hồi tài nguyên hiện hữu là các kim loại có giá trị trong bùn thải mạ cũng như biến tính bùn thải mạ thành các vật liệu có ích trên cơ sở nghiên cứu đặc tính của các thành phần trong bùn thải mạ không chỉ giúp giảm lượng chất thải đối với môi trường, mà còn giúp giảm áp lực khai thác tài nguyên thiên nhiên, góp phần bảo vệ môi trường, thúc đẩy mô hình KTTH và phát triển bền vững.

3.2. Nghiên cứu quy trình thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ

3.2.1. Kết quả phân tích mẫu bùn nghiên cứu

Dựa trên đặc điểm đại diện cho các loại bùn thải điển hình phát sinh từ hoạt động mạ kim loại tại khu vực tỉnh Thái Nguyên. Mẫu S1 được thu thập từ Cơ sở mạ

Vòi sen Ý - Thái Nguyên, là cơ sở chuyên mạ đồng cho các sản phẩm thiết bị vệ sinh, mẫu S2 lấy từ Công ty Cổ phần Cơ khí Phổ Yên (Thái Nguyên) là đơn vị có quy mô công nghiệp lớn với hoạt động mạ đa kim loại, chủ yếu là crom và niken; Kết quả phân tích thành phần tại Bảng 3.3 cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa hai mẫu, thể hiện qua hàm lượng cao của các kim loại nặng đặc trưng như Cu (13,05 %) trong mẫu S1 và Cr (18,43 %), Ni (16,21 %) trong mẫu S2. Đồng thời, cả hai mẫu đều chứa hàm lượng đáng kể các nguyên tố nền như Fe, Ca, Mg, Si và O, phản ánh đặc trưng phức tạp của bùn thải từ hệ thống xử lý nước thải mạ. Các mẫu được lấy, xử lý mẫu, đo đạc và tính toán kết quả theo mô tả tại chương 2.

Bảng 3.3. Thành phần mẫu bùn thải S1, S2

TT	Thông số	S1 (% trọng lượng khô)	S2 (% trọng lượng khô)
1	Cu	13,05	5,48
2	Cr	<1	18,43
3	Ni	<1	16,21
4	Fe	18,4	11,39
5	Ca	4,5	3,4
6	Mg	2,34	2,75
7	O	48,7	46,27
8	C	6,3	7,8
9	Si	2,97	3,24
10	S	1,12	0,86

Ghi chú: Mẫu S1 lấy từ Cơ sở mạ vòi sen Ý - Thái Nguyên;

Mẫu S2 lấy từ Công ty Cổ phần Cơ khí Phổ Yên (Thái Nguyên).

3.2.2. Nghiên cứu các điều kiện phù hợp để hòa tách thu hồi đồng trong bùn thải mạ

3.2.2.1. Xác định thời gian hòa tách kim loại bằng dung dịch axit

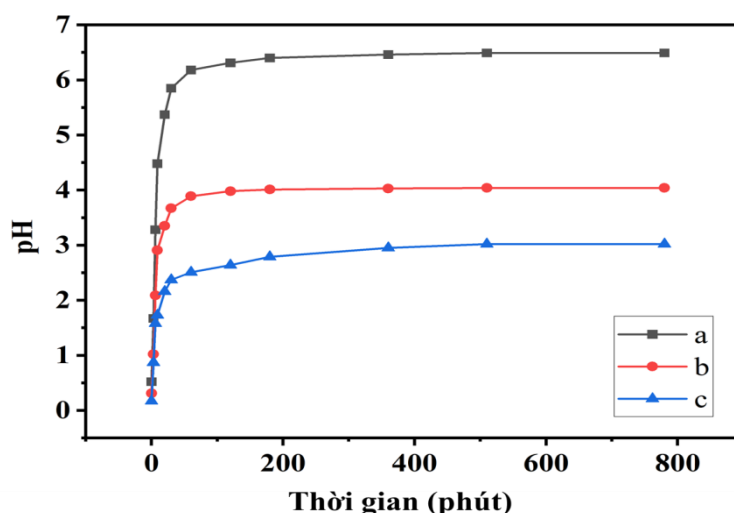
Thực hiện thí nghiệm mô tả tại mục 2.3.2.1 với mẫu bùn thải S1 và dung dịch H₂SO₄ 0,18 M (a); H₂SO₄ 0,22 M (b); H₂SO₄ 0,24 M (c), thu được dung dịch

dung dịch sunfat sơ cấp (dung dịch sơ cấp). Các kết quả đo độ pH của dung dịch sunfat sơ cấp trong quá trình hoà tách với H₂SO₄ 0,18 M (a); H₂SO₄ 0,22 M (b); H₂SO₄ 0,24 M (c) được thể hiện ở Bảng 3.4 và Hình 3.1 dưới đây.

Bảng 3.4. Thay đổi pH theo thời gian hoà tách

TT	CH ₂ SO ₄	Thời gian hoà tách (phút)											
		0	3	6	9	20	30	60	120	180	360	510	780
1	a	0,52	1,67	3,28	4,48	5,37	5,85	6,18	6,31	6,40	6,46	6,49	6,49
2	b	0,31	1,02	2,09	2,91	3,35	3,67	3,89	3,98	4,01	4,03	4,04	4,04
3	c	0,17	0,87	1,58	1,73	2,16	2,37	2,51	2,64	2,79	2,95	3,02	3,02

Ghi chú: Nồng độ dung dịch H₂SO₄ tương ứng là (a) = 0,18 M; (b) = 0,22 M; (c) = 0,24 M



Hình 3.1. Sự thay đổi của độ pH theo thời gian hoà tách bã thải ở các nồng độ axit khác nhau

Bùn thải mạ là một hỗn hợp muối và các ôxyt, các hydroxyt của các nguyên tố như Na, Ca, Cu, Fe, Ni, Cr,.... Trong quá trình hoà tách, các phản ứng hoá học xảy ra làm giảm nồng độ axit. Sự biến thiên độ pH theo thời gian hoà tách thể hiện trong Hình 3.2. Kết quả thí nghiệm cho thấy, sự thay đổi pH diễn ra nhanh và mãnh liệt trong trong giai đoạn đầu tiên (khoảng 20 phút đầu tiên), đồ thị biến thiên độ pH tăng nhanh theo đường thẳng với độ dốc lớn; sau đó quá trình hoà tách dần chậm lại

và độ pH biến đổi theo đường cong với độ dốc giảm dần theo thời gian sau đó ổn định với giá trị pH biến thiên rất nhỏ và sau khoảng 360 phút, độ pH thay đổi gần tuyến tính; kéo dài thí nghiệm đến 720 phút, độ pH gần như không thay đổi.

Trong khoảng thời gian thí nghiệm kéo dài từ 12 đến 13 giờ: (1) ở nồng độ H_2SO_4 0,18 M độ pH đạt giá trị tiệm cận 6,49; (2) ở nồng độ H_2SO_4 0,22 M độ pH đạt giá trị tiệm cận 4,04; (3) ở nồng độ H_2SO_4 0,24 M độ pH có giá trị tiệm cận ở trong khoảng 3 - 3,5. Như vậy, có thể coi thời gian hòa tách kết thúc sau 6 - 12 giờ, hầu như không phụ thuộc vào lượng axit đủ lớn. Theo đó, thời gian hòa tách có thể lựa chọn là 6 giờ để đảm bảo tiết kiệm năng lượng cũng như chi phí.

3.2.2.2. Xác định tỷ lệ lỏng/rắn phù hợp

Thực nghiệm hòa tách trên mẫu bùn thải mạ ban đầu lấy tại Cơ sở mạ Vòi sen Ý - Thái Nguyên (ký hiệu: S1); dung dịch H_2SO_4 ; thời gian hòa tách phù hợp sau 6 giờ.

Kết quả phân tích thành phần của các kim loại nặng trong phần cặn còn lại sau hòa tách bã thải tại Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Thành phần cặn hòa tách bã thải đồng

TT	Thành phần kim loại	Giá trị (% khối lượng)		
		3:1	6:1	12:1
1	Al	2,60	2,11	1,68
2	Si	4,41	3,39	2,98
3	K	0,13	0,10	0,08
4	Ca	24,01	19,54	17,59
5	Cr	0,23	0,19	0,16
6	Fe	3,96	3,03	2,31
7	Ni	0,07	0,06	0,05
8	Cu	0,28	0,22	0,20
9	Zn	1,13	0,88	0,75
10	Pb	0,06	0,05	0,04

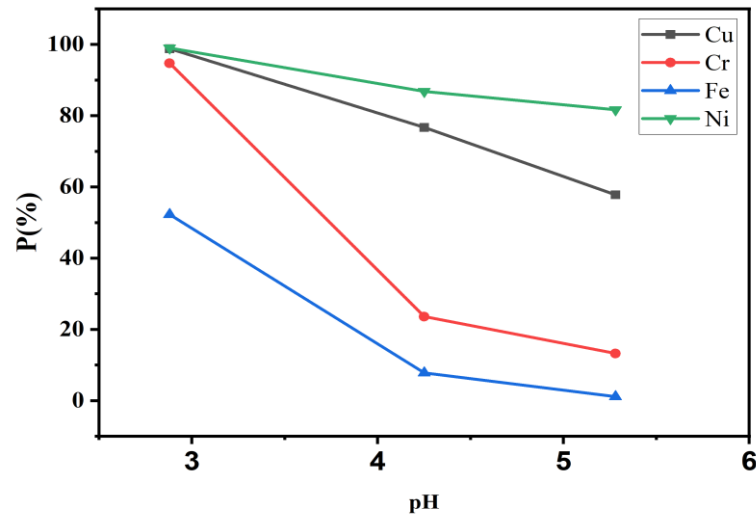
Các thực nghiệm trên cho thấy, hoà tách với tỷ lệ H_2SO_4 /bùn thô (L/R) là 12/1 đạt hiệu suất thu hồi các kim loại cao hơn so với 2 trường hợp còn lại. Trong trường hợp tỷ lệ L/R tăng lên cao hơn nữa, hiệu suất hoà tách có thể cũng tăng cao hơn nhưng hiệu suất sử dụng thể tích bình phản ứng không hiệu quả. Ngoài ra với tỷ lệ thu hồi Cu trên 95 % cũng đã đáp ứng tốt yêu cầu về tận thu kim loại có giá trị trong bùn thải.

3.2.2.3. Xác định lượng axit sử dụng cho quá trình hoà tách

Bã thải sau hoà tách của mẫu bùn thải mạ của Công ty Cổ phần Cơ khí Phổ Yên (Thái Nguyên), (ký hiệu: S2) được xử lý mẫu như mô tả trong mục (a) - 2.3.2.1 được hoà tách với các điều kiện phù hợp như kết quả nghiên cứu nêu trên: dung dịch H_2SO_4 0,22 M với tỷ lệ lỏng/rắn là 12/1, duy trì đo pH đảm bảo giá trị pH đo tại 6 giờ đạt lần lượt là $3 \pm 0,3$, $4 \pm 0,3$, $5 \pm 0,3$, số liệu phân tích và tính toán trình bày tại Bảng 3.6 và Hình 3.2.

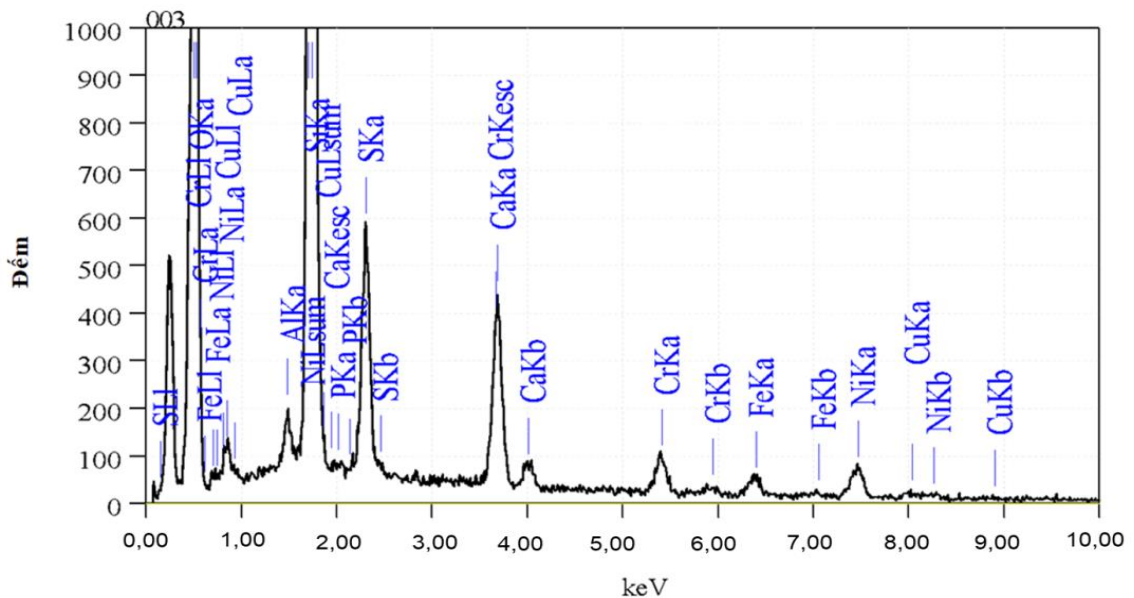
Bảng 3.6. Kết quả phân tích thành phần bã thải khô kiệt và hàm lượng, hiệu suất tách chiết các kim loại Cu, Ni, Cr, Fe trong các dung dịch hoà tách

Thành phần bã thải khô kiệt		Hàm lượng kim loại Cu, Cr, Fe, Ni trong các dung dịch hoà tách					
Ký hiệu: S2		pH = 2,88		pH = 4,25		pH = 5,28	
Thành phần	Khối lượng bùn khô %	mg/L	% thu hồi từ bã thải	mg/L	% thu hồi từ bã thải	mg/L	% thu hồi từ bã thải
Cu	5,48	4.511,9	98,8	3.959,3	76,7	2.639,5	57,8
Cr	18,43	14.548,9	94,73	3.624,6	23,6	2.033,4	13,24
Fe	11,39	4.961,3	52,27	740,4	7,8	104,4	1,1
Ni	16,21	13.376,0	99,02	11.725,2	86,8	11.030,9	81,66



Hình 3.2. Tỷ lệ thu hồi (tách chiết) kim loại từ bã thải phụ thuộc vào độ dư axit

Các kết quả thực nghiệm thu được cho thấy, hiệu suất thu hồi (P) của tất cả các kim loại tỷ lệ thuận với độ dư axit (hoặc tỷ lệ nghịch với độ pH). Nồng độ dư axit khoảng 0,5 %, bảo đảm pH của dung dịch sunfat thứ cấp khoảng 2,7 - 2,9 cho phép thu hồi các ion kim loại với hiệu suất cao (Cu = 98,8 %, Cr = 94,73 %, Fe = 52,27 %, Ni = 99,02 %); cặn hòa tách bã thải đã được tách gần như hoàn toàn kim loại như kết quả đo tại Hình 3.3 dưới đây.



Hình 3.3. Thành phần cặn hòa tách bã thải mẫu S2

Từ kết quả trên cho thấy, các điều kiện hòa tách phù hợp đối với bùn thải mạ đó là: sử dụng dung dịch H₂SO₄ 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 ± 0,3.

3.2.3. Nghiên cứu khả năng thu hồi đồng muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng

3.2.3.1. Hòa tách bùn thải

Kết quả xác định khối lượng, thành phần kim loại mẫu bùn trước và sau khi hòa tách (mẫu S1 phối trộn với H₂SO₄ 0,22 M tỷ lệ R/L = 1/6 - 1/12, khuấy trong 6 giờ, duy trì pH 3,0 ± 0,3) được thể hiện trong Bảng 3.7 dưới đây.

Bảng 3.7. Kết quả phân tích thành phần bã thải trước và sau hoà tách

Bùn thải khô kiệt ban đầu (khối lượng ban đầu quy ước là 1)		Bùn thải khô kiệt sau hoà tách (khối lượng còn lại là 0,845)	Tỷ lệ đã thu hồi (%)
Thành phần	Tỷ lệ (%)	Tỷ lệ (%)	
Cu	13,05	0,263	98,3
Fe	18,4	2,395	89,0
Cr	<1	-	-
Ni	<1	-	-

Theo đó, hiệu suất thu hồi Cu đạt 98,3 %, tồn tại ở dạng Cu²⁺ do phản ứng oxi hóa khử trong môi trường axit mạnh. Cu còn lại trong bã sau hòa tách phần lớn là Cu nguyên tố.

Trong bùn thải mạ, Cu có thể tồn tại ở dạng Cu nguyên tố và Cu²⁺. Để chuyển Cu nguyên tố về Cu²⁺, sử dụng H₂SO₄ 2M (thêm vào trong suốt quá trình hòa tách để đảm bảo pH=3,0 ± 0,3), bổ sung H₂O₂ với tỷ lệ mol 1 H₂O₂/1Cu. Quá trình này diễn ra ở nhiệt độ thường theo các phương trình phản ứng (3.1) và (3.2) sau đây:

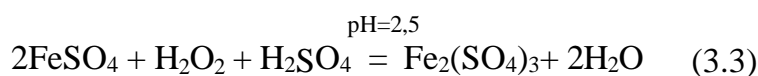


Dung dịch sunfat sơ cấp thu được có nồng độ khoảng 25 - 30 g/lít.

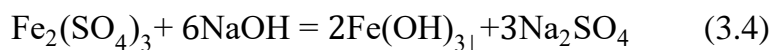
3.2.3.2. Thu hồi đồng dưới dạng tinh thể $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

a) Loại bỏ sắt khỏi dung dịch sunfat sơ cấp

Theo kết quả nghiên cứu ở Bảng 3.9, lượng Fe trong bùn thải sau hòa tách được giảm đi đáng kể so với ban đầu do được chuyển hóa vào dung dịch sunfat sơ cấp dưới dạng Fe^{2+} thành Fe^{3+} . Để lượng Fe^{2+} chuyển hoàn toàn thành Fe^{3+} trong môi trường axit cần bổ sung H_2O_2 vào dung dịch theo phương trình phản ứng (3.3) diễn ra như sau:



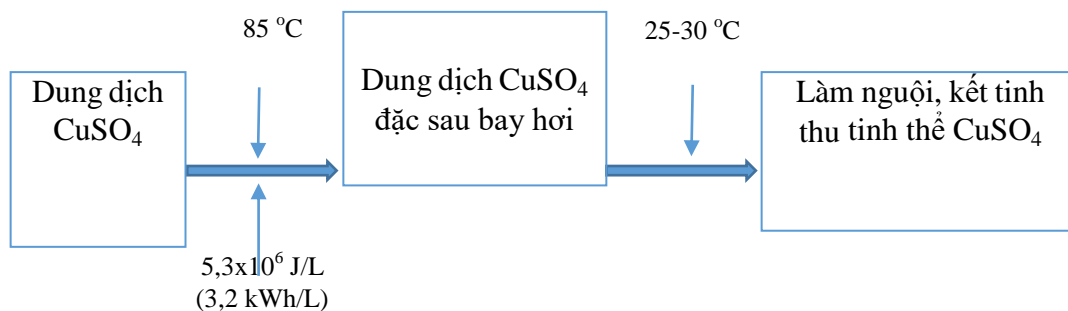
Bổ sung H_2SO_4 đặc vào dung dịch sunfat sơ cấp đảm bảo duy trì pH = 2,5. Việc bổ sung axit đặc để nhằm hạn chế dung dịch thải phát sinh sau quá trình hòa tách, đồng thời nhiệt tỏa ra trong quá trình phản ứng góp phần thúc đẩy các phản ứng trên diễn ra theo chiều thuận tốt hơn, góp phần tiết kiệm năng lượng cũng như rút ngắn thời gian hòa tách. 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 để tạo kết tủa theo phương trình phản ứng (3.4) sau đây:



Dung dịch thu được là dung dịch chứa $CuSO_4$ với nồng độ khoảng 10 g/L.

b) 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. Do đó việc nâng nhiệt độ dung dịch và làm bay hơi nước rồi kết tinh $CuSO_4$ bằng cách làm nguội xuống nhiệt độ môi trường không khí, sơ đồ thể hiện tại Hình 3.4 dưới đây.



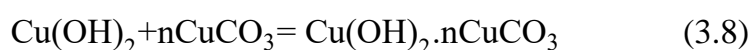
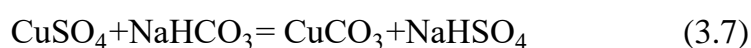
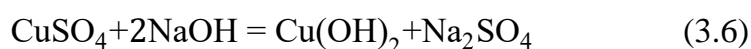
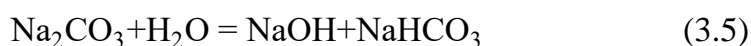
Hình 3.4. Sơ đồ thu hồi CuSO₄ tinh thể bằng phương pháp kết tinh

Dung dịch bão hòa tại nhiệt độ 85 °C có khoảng 25 - 30 g (tính theo Cu), kết tinh ở nhiệt độ không khí thu hồi CuSO₄ ở dạng tinh thể tỷ lệ khoảng 75 %. Phương pháp kết tinh CuSO₄ khá đơn giản nhưng tốn năng lượng. Trong nghiên cứu này, nhiệt lượng tiêu thụ cho công đoạn cô đặc dung dịch hòa tách khoảng 5,3x10⁶ J/L (3,2 kWh/L) để thu hồi được khoảng 380 g CuSO₄.5H₂O, tương đương 8,7 kWh/kg CuSO₄.5H₂O. Sản phẩm CuSO₄.5H₂O thu được có độ tinh khiết không cao khoảng 95,6 %.

c) Thu hồi CuSO₄ bằng phương pháp hóa học

(1) Kết tủa đồng cacbonat:

Để tạo thành tinh thể đồng sunfat từ dung dịch, phương pháp bay hơi như trên gây tiêu tốn năng lượng riêng cho công đoạn cô đặc khoảng 8,7 kWh/kg CuSO₄.5H₂O, lượng muối CuSO₄.5H₂O thu được có độ tinh khiết không cao do lẫn muối Fe và một số muối khác. Để cải thiện độ tinh khiết của muối sunfat đồng, nghiên cứu thực hiện làm sạch muối đồng sunfat bằng việc kết tủa cacbonat trung gian. Dùng soda Na₂CO₃ cho vào dung dịch sunfat sơ cấp (đã loại bỏ sắt) theo tỷ lệ 1:1 tương ứng với Cu²⁺ trong dung dịch (mol:mol), các phản ứng hòa tan và thủy phân (3.5), (3.6), (3.7), (3.8) để tạo cacbonat bazo đồng diễn ra như sau:



Thành phần của dung dịch sunfat sơ cấp (đã loại bỏ sắt) được xác định bằng phương pháp ICP-MS, kết quả mô tả trong Bảng 3.8, cụ thể như sau:

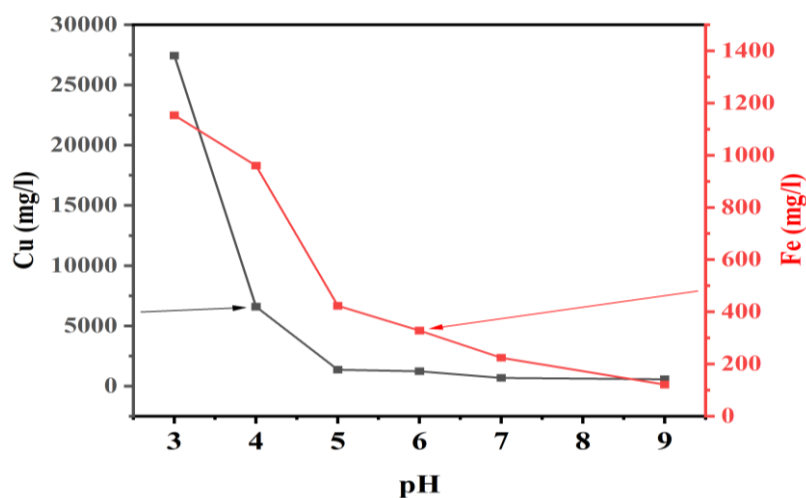
Bảng 3.8. Thành phần ion kim loại trong dung dịch sunfat sơ cấp đã loại bỏ sắt

Thành phần (mg/L)	Cu	Fe	Ca	Mg	Na	Cl	Mn
	27.439	1.153	170	89	592	395	32

Dùng Na_2CO_3 để thay đổi pH dung dịch (pH: 4, 5, 6, 7, 8) tạo cacbonat bazo đồng, quá trình kết tủa, lọc tách dung dịch tại các giá trị pH như trên, tiến hành phân tích mẫu dung dịch thu được bằng phương pháp ICP-MS. Kết quả hàm lượng của sắt và đồng được thể hiện tại Bảng 3.9 và đồ thị tại Hình 3.5 như sau:

Bảng 3.9. Hàm lượng sắt, đồng của dung dịch sơ cấp sau kết tủa cacbonat

TT	Thành phần	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8
1	Cu (mg/l)	27.439	6.589	1.357	1.234	678	563
2	Fe (mg/l)	1.153	960	423	328	224	121
3	Hiệu suất loại Cu	36,4	76,0	95,1	95,5	97,5	97,9

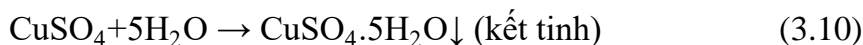
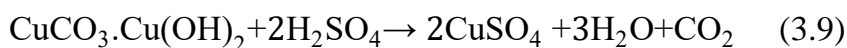


Hình 3.5. Hàm lượng đồng, sắt của dung dịch sunfat sơ cấp sau kết tủa cacbonat

Từ kết quả trên, nghiên cứu đã lựa chọn kết tủa đồng bằng soda ở độ pH ≈ 7 cho hiệu suất thu hồi Cu xấp xỉ 97,5 %.

(2) Tạo tinh thể đồng sunfat:

Hòa tách cacbonat bazo đồng với H₂SO₄ loãng thành dịch sunfat đồng nồng độ cao và gia nhiệt tạo dịch bão hòa (Cu > 5 g) rồi kết tinh sunfat đồng từ dịch bão hòa theo các phương trình phản ứng (3.9), (3.10) như sau:



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 H₂SO₄ loãng/muối cacbonat là 1,7; ii) thời gian 4 giờ. Để thu sản phẩm sunfat đồng tinh thể cần khuấy thêm 12 giờ. Kết quả phân tích thành phần sản phẩm đồng sunfat kết tinh thể hiện trong Bảng 3.10, cụ thể như sau:

Bảng 3.10. Kết quả phân tích sản phẩm đồng sunfat kết tinh

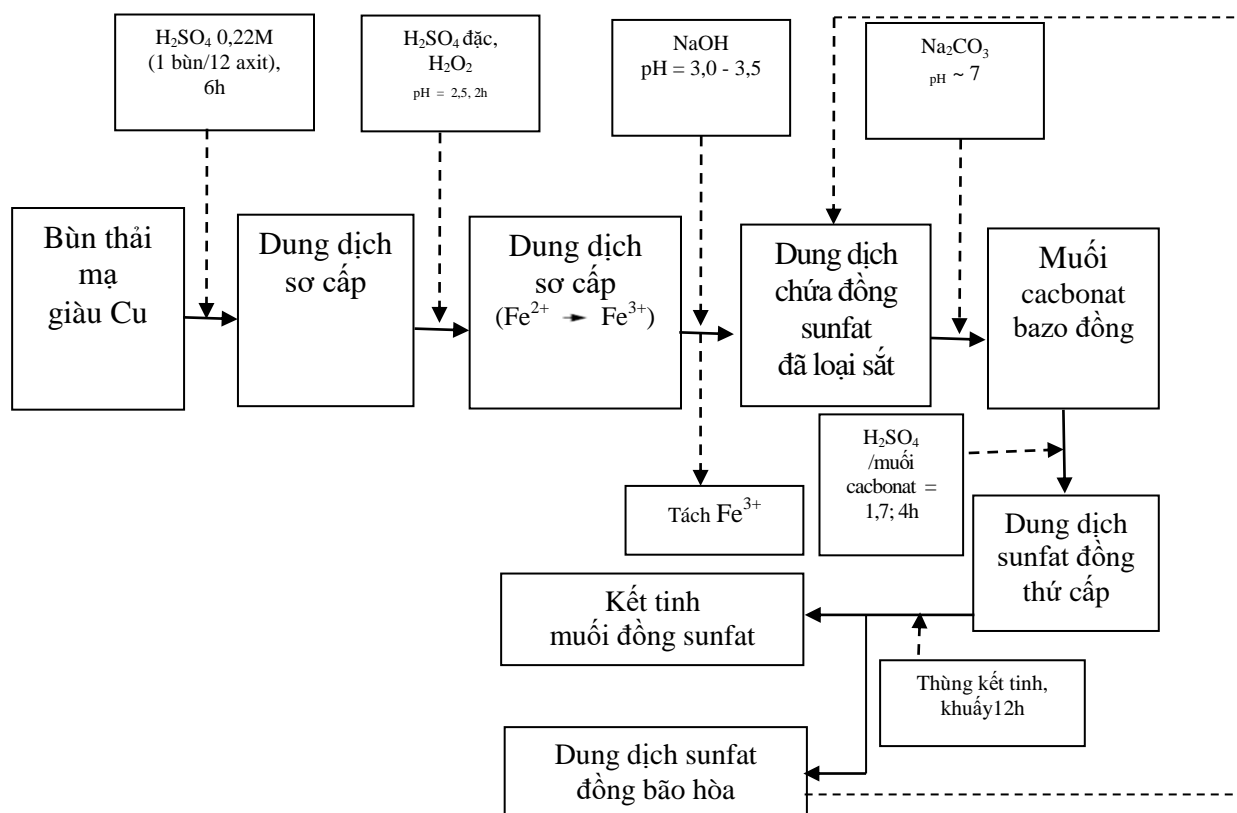
Hàm lượng	CuSO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
%	98,86	0,266	0,736	0,106

Hàm lượng kim loại và tạp chất trong đồng sunfat đáp ứng các tiêu chuẩn làm phụ gia trong chăn nuôi, trồng trọt và các mặt hàng sinh hoạt, gia dụng khác với kết quả phân tích thành phần mẫu sunfat đồng điều chế từ bã thải thể hiện tại Bảng 3.11 dưới đây.

Bảng 3.11. Kết quả phân tích thành phần sunfat đồng điều chế từ bã thải

TT	Nguyên tố	% Khối lượng	Thành phần	% Khối lượng
1	H	4,02	SiO ₂	0,14
2	O	57,61	CaO	0,11
3	Si	0,031	MnO	0,03
4	S	12,791	Fe ₂ O ₃	0,27
5	Ca	0,02	CuSO ₄ ·5H ₂ O	96,36
6	Mn	0,007	CdO	0
7	Fe	0,12		
8	Cu	25,35		

Từ các kết quả nghiên cứu trên đề xuất quy trình thu hồi muối CuSO_4 từ bùn thải mạ bằng phương pháp tạo sản phẩm đồng cacbonat trung gian theo mô tả tại Hình 3.6 dưới đây.



Hình 3.6. Quy trình thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ giàu đồng

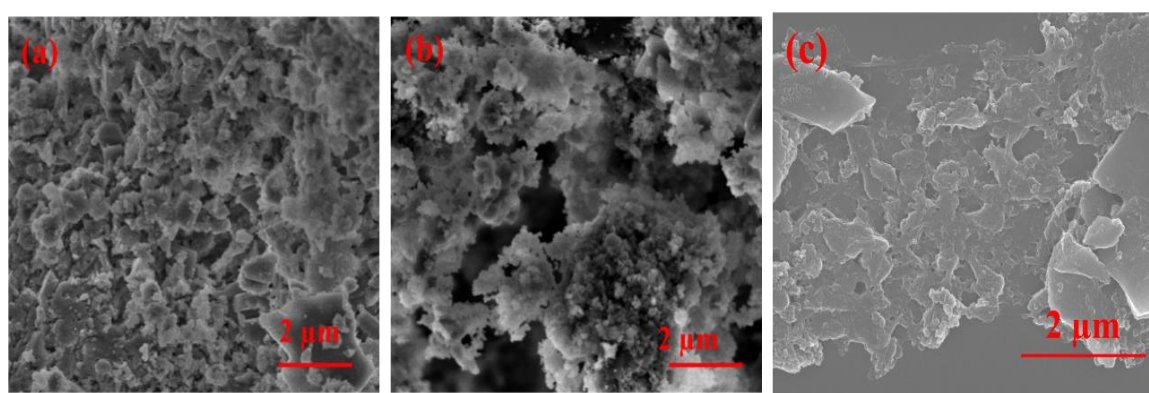
Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, điều kiện hòa tách phù hợp đối với bùn thải mạ: sử dụng dung dịch H_2SO_4 với nồng độ 0,22 M với tỷ lệ L/R = 6/1 - 12/1, thời gian hòa tách 6 giờ, độ dư axit trong quá trình hòa tách đảm bảo 0,5 % để pH đạt khoảng $3,0 \pm 0,3$.

Sử dụng dung dịch Na_2CO_3 để điều chỉnh pH đến điều kiện phù hợp (kết tủa muối cacbonat đồng ở $\text{pH} \approx 7$) đã mang lại hiệu quả cao trong việc loại bỏ các tạp chất và thu hồi muối đồng sunfat từ bùn thải mạ.

3.3. Nghiên cứu tái chế bùn thải mạ thành vật liệu xử lý nước thải

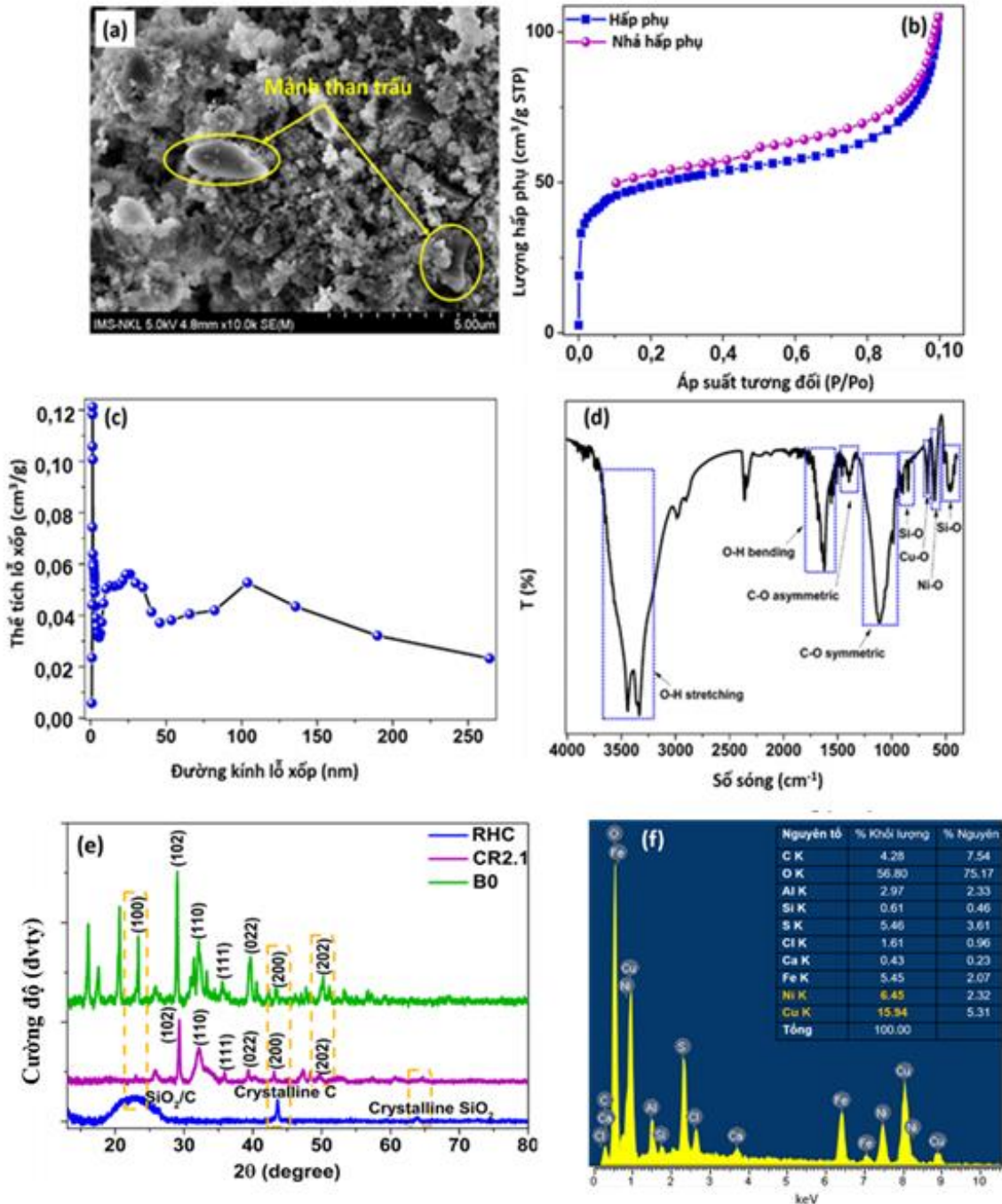
3.3.1. Tái chế bùn thải mạ thành chất hấp phụ

Quan sát hình thái học của mẫu bùn thải mạ trước và sau xử lý nhiệt cho thấy, bùn khô khi chưa ủ là tổ hợp của các hạt có kích thước rất nhỏ kết tụ lại thành các đám. Khi thực hiện ủ nhiệt, đã có sự tách rời nhưng các đám vẫn còn nhiều. Do vậy, than trấu được đưa thêm vào để tận dụng thêm đặc tính xốp của than trấu, đặc điểm hình thái của mẫu bùn trước và sau xử lý nhiệt, than trấu mô tả trong Hình 3.7 dưới đây.



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

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 vật liệu chế tạo từ bùn thải mạ và than trấu CR2.1 được thể hiện ở hình 3.8 dưới đây.



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

Từ kết quả trên cho thấy, khi được tổ hợp, vật liệu gồm các mảnh than trâu xen kẽ với các hạt bùn tạo thành các lỗ xốp (như chỉ ra trong Hình 3.8a). Trong khi đó, Hình 3.8b cho thấy, đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ N₂ của vật liệu

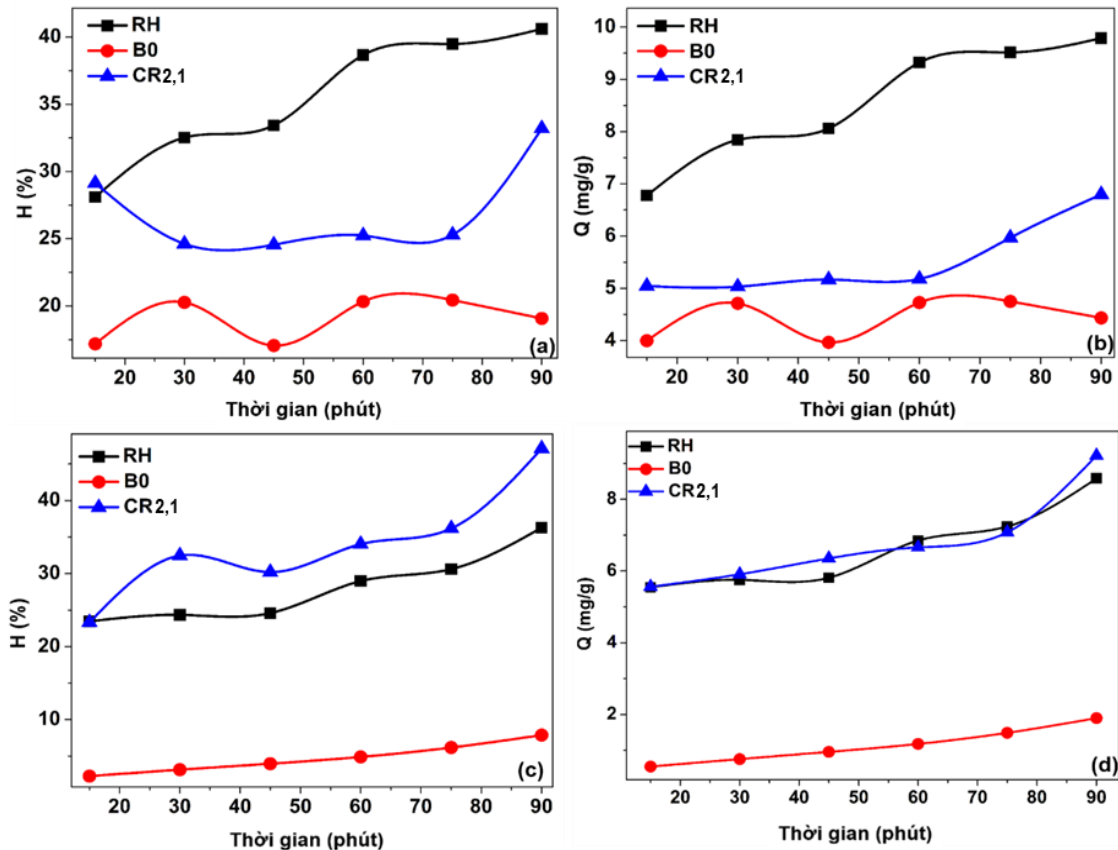
CR2.1 thuộc loại II (theo phân loại của IUPAC), tương ứng với các lỗ xốp có kích thước meso (đường kính lỗ từ 2 đến 50 nm). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với đường phân bố kích thước lỗ xốp trong Hình 3.8c. Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu là 175,99 m²/g. Điều này rất thuận lợi cho quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm nhờ sự khuếch tán chất ô nhiễm vào các lỗ xốp.

Phân tích phổ FT-IR của vật liệu (Hình 3.8d) cũng chỉ ra rằng, đỉnh 3441,27 cm⁻¹ đến 3336,13 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo giãn (stretching) của nhóm -OH trong khi đó đỉnh 1622,99 cm⁻¹ tương ứng với dao động uốn (bending) của nhóm -OH trong phân tử H₂O được hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Thêm vào đó, dao động đối xứng vào bất đối xứng của nhóm C-O xuất hiện tương ứng tại đỉnh 1118,32 cm⁻¹ và 1395,39 cm⁻¹. Các liên kết của Cu-O và Ni-O xuất hiện tại 674,26 cm⁻¹ và 602,52 cm⁻¹ [109]. Các đỉnh tại vị trí 846,20 cm⁻¹ và 463,99 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Si-O và Si-O trong các tứ diện SiO₄ [112] của than trấu.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3.8e) cho thấy, than trấu (RHC) xuất hiện một đỉnh rộng tại $2\theta = 22,74^\circ$ tương ứng với C hoặc SiO₂ vô định hình và hai đỉnh nhỏ tại $43,64^\circ$ và $63,96^\circ$ đặc trưng cho C tinh thể và SiO₂ tinh thể [111]. Bên cạnh đó, các đỉnh điển hình của bùn thải mạ (B0) được tìm thấy tại $23,32^\circ$; $29,12^\circ$; $35,49^\circ$; $39,55^\circ$ và $50,21^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (100), (102), (111), (022) và (202) của CuO và một đỉnh tại $43,14^\circ$ (tương ứng với mặt tinh thể 200) là của NiO [110]. Vật liệu tổ hợp CR2.1 xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương ứng với bùn thải mạ và than trấu, tuy nhiên có sự dịch chuyển nhẹ của các đỉnh tại một số vị trí. 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. Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu CR2.1 cụ thể như sau:

a) Ảnh hưởng của vật liệu

Ảnh hưởng của vật liệu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB và CIP được minh họa trong Hình 3.9 dưới đây.



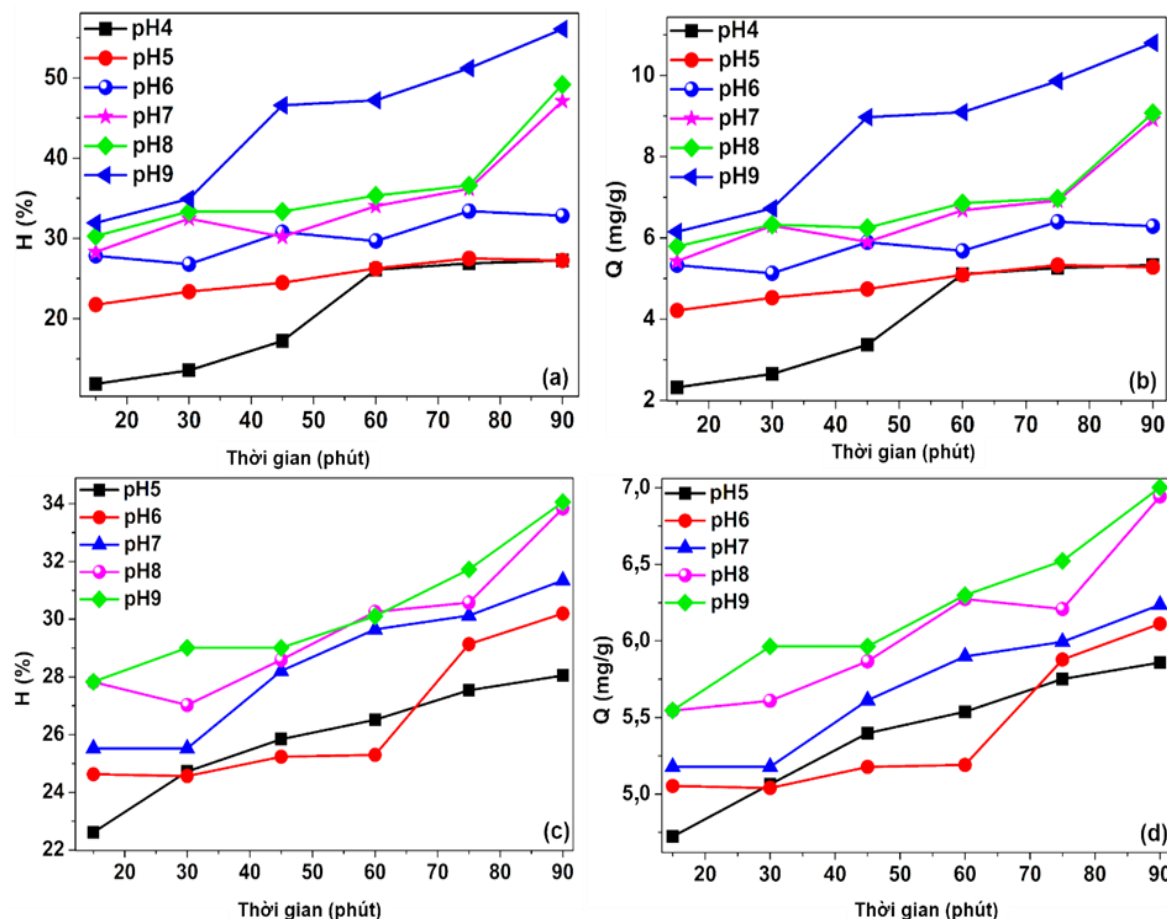
Hình 3.9. So sánh hiệu quả hấp phụ MB (a,b) và CIP (c,d) ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 0,05 \text{ L}$) giữa các vật liệu RH, B0 và CR2.1.

Có thể thấy, 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 trấu 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 trấu 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. Điều đó mở ra một giải pháp để tận dụng bùn thải mạ để chế tạo vật liệu hấp phụ.

b) Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP và MB trong dung dịch được minh họa trong Hình 3.10 dưới đây.

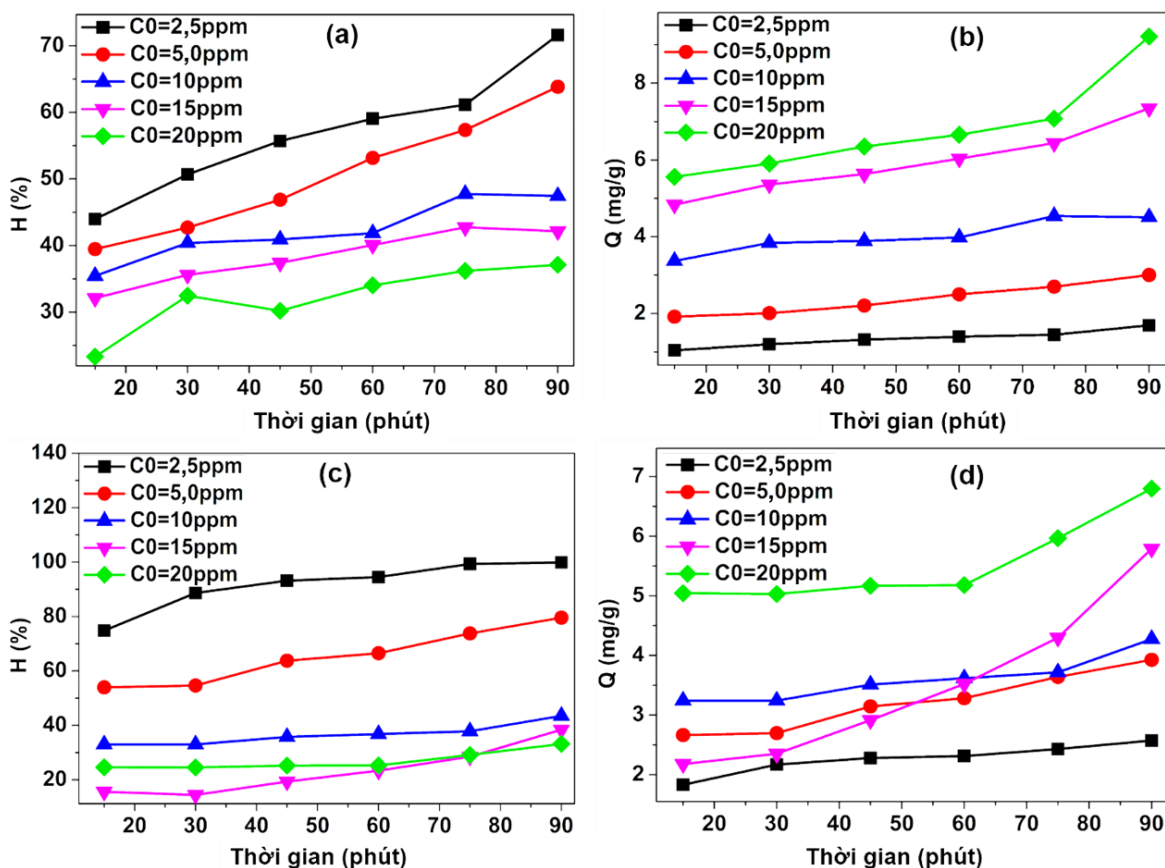


Hình 3.10. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 0,05 \text{ L}$)

Kết quả cho thấy, 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

Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian đến khả năng xử lý CIP và MB ra khỏi dung dịch được thể hiện trong Hình 3.11 dưới đây.

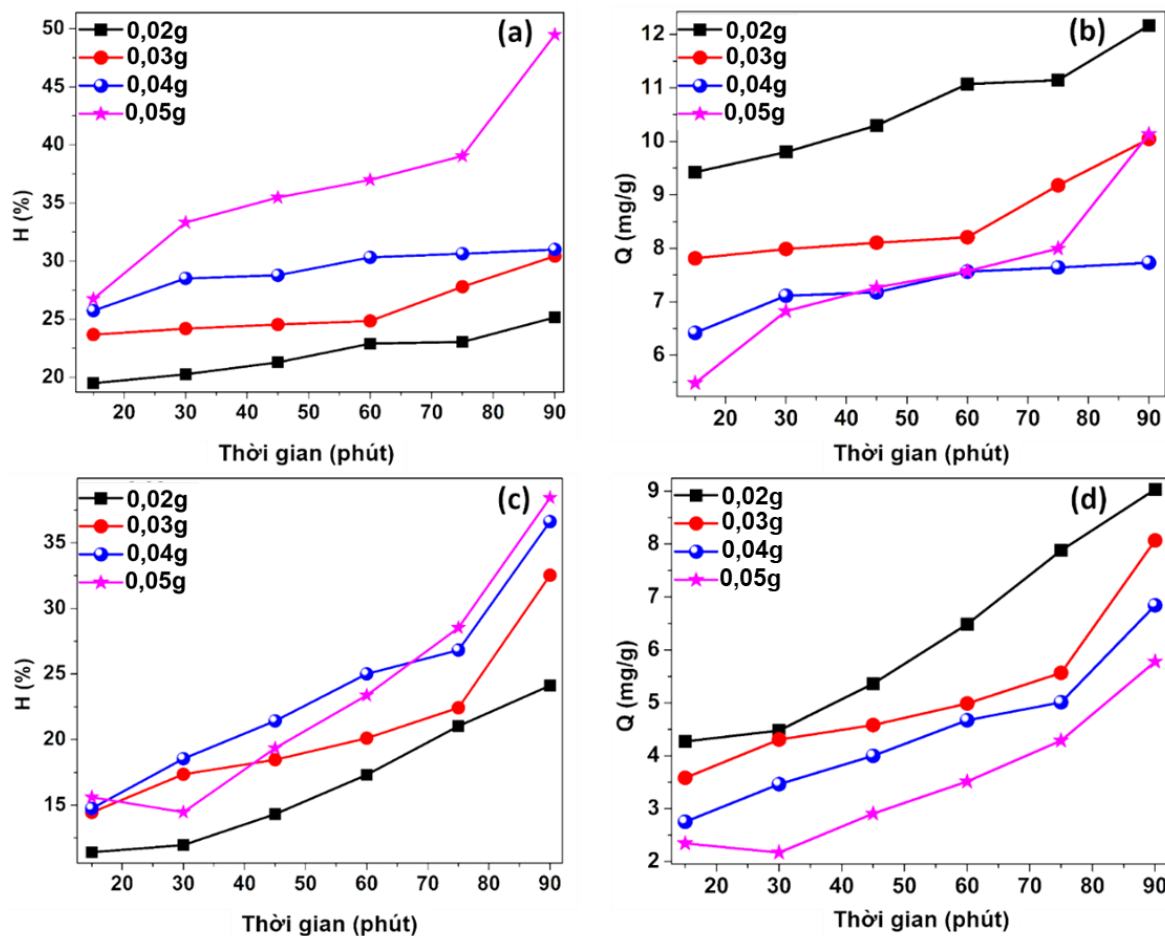


Hình 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ đầu và thời gian hấp phụ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) ($pH = 8$, $V = 0,05$ L)

Có thể thấy, 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

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu CR2.1 đến khả năng xử lý CIP và MB được trình bày trong Hình 3.12 dưới đây.

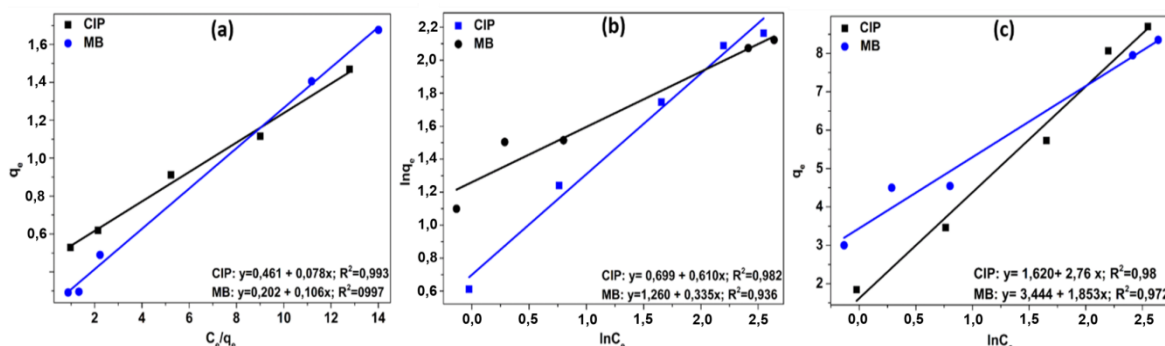


Hình 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu CR2.1 đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ CIP (a,b) và MB (c,d) với $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8$

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ CIP và MB cùng 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 [107]. 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

Phương trình Langmuir và Tempkin được trình bày trong Hình 3.13 dưới đây.



Hình 3.13. Đường đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b) và Temkin (c) của CR2.1

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy, 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 Temkin 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) Temkin (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 (Bảng 3.12 dưới đây). Giá trị của hằng số R_L được tính theo công thức (3.1) 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. Quá trình hấp phụ đơn lớp xảy ra trên bề mặt vật liệu theo phương trình (3.1) như sau:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (3.1)$$

Từ phương trình Freundlich có thể tính được hằng số n cho quá trình hấp phụ CIP và MB (lần lượt là 1,639 và 2,985). Các giá trị của n đều lớn hơn 1, chứng tỏ quá trình hấp phụ vật lý xảy ra. Trong khi đó, từ phương trình Temkin có thể tính được hằng số Temkin b_T theo công thức (3.2):

$$b_T = \frac{RT}{B} \quad (3.2)$$

R là hằng số khí ($R=0,8314$ kJ/mol.K), T là nhiệt độ Kelvin.

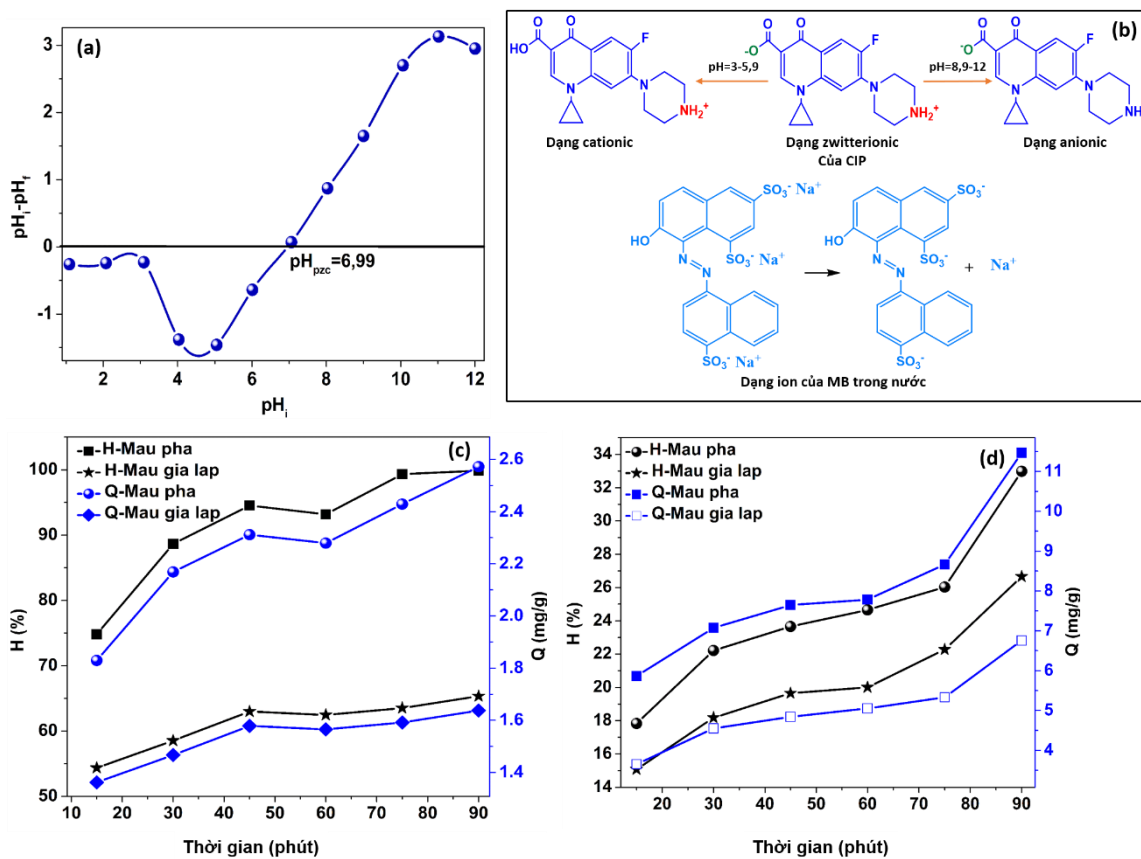
Kết quả tính toán (Bảng 3.12 dưới đây) cho thấy, giá trị b_T (liên quan đến nhiệt hấp phụ, kJ/mol) nhỏ chứng minh có một sự tương tác yếu giữa CIP, MB với vật liệu CR2.1 hỗ trợ cho hấp phụ vật lý.

Bảng 3.12. Các thông số theo mô hình Langmuir, Freundlich và Tempkin

Langmuir	CIP	k_L : 0,169 q_{max} : 12,821 mg/g R^2 : 0,993 R_L : 0,702
	MB	k_L : 0,525 q_{max} : 9,434 mg/g R^2 : 0,997 R_L : 0,431
Freundlich	CIP	n : 1,639 k_F : 2,012 R^2 : 0,982
	MB	n : 2,985 k_F : 3,525 R^2 : 0,936
Tempkin	CIP	B : 2,760 b_T : 0,898 kJ/mol K_T : 1,799 R^2 : 0,980
	MB	B : 1,853 b_T : 1,337 kJ/mol K_T : 6,415 R^2 : 0,972

f) Khảo sát mẫu thực:

Để đánh giá hiệu quả thực tế của vật liệu thu được CR2.1, sử dụng nước thải giả lập từ dung dịch chứa thuốc viên CIP và MB. Cụ thể, thuốc viên được nghiền nhỏ và pha thành dung dịch có nồng độ ban đầu của CIP là 40 mg/L (trong khi theo số liệu trong một nghiên cứu được thực hiện năm 2016, nồng độ CIP trong nước thải bệnh viện trước xử lý vào khoảng 7,9 mg/L đến 87 mg/L [108]) và nồng độ ban đầu của MB là 2,5 mg/L. Thí nghiệm được thực hiện trong môi trường NH_3 . Kết quả thực nghiệm được đưa ra trong Hình 3.14c và Hình 3.14 d. Từ kết quả này có thể chỉ ra rằng, 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 có thể giải thích như sau: (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 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,99$) (Hình 3.14a) do đó 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 (Hình 3.14b); (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.



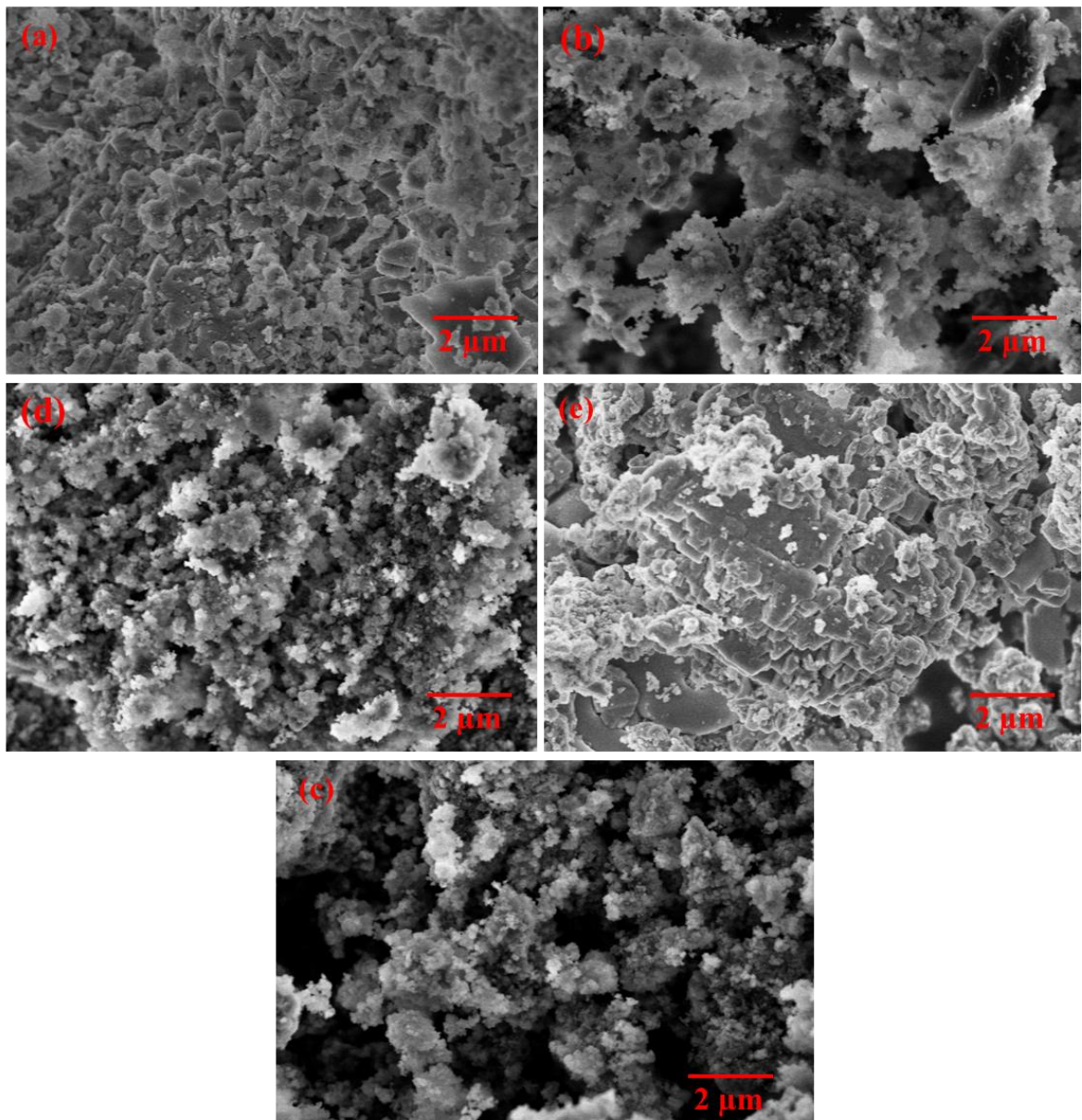
Hình 3.14. Điểm đẳng điện của vật liệu CR2.1 (a), các dạng ion của CIP (b), hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB (c) và CIP (d) của mẫu pha và mẫu gia lập

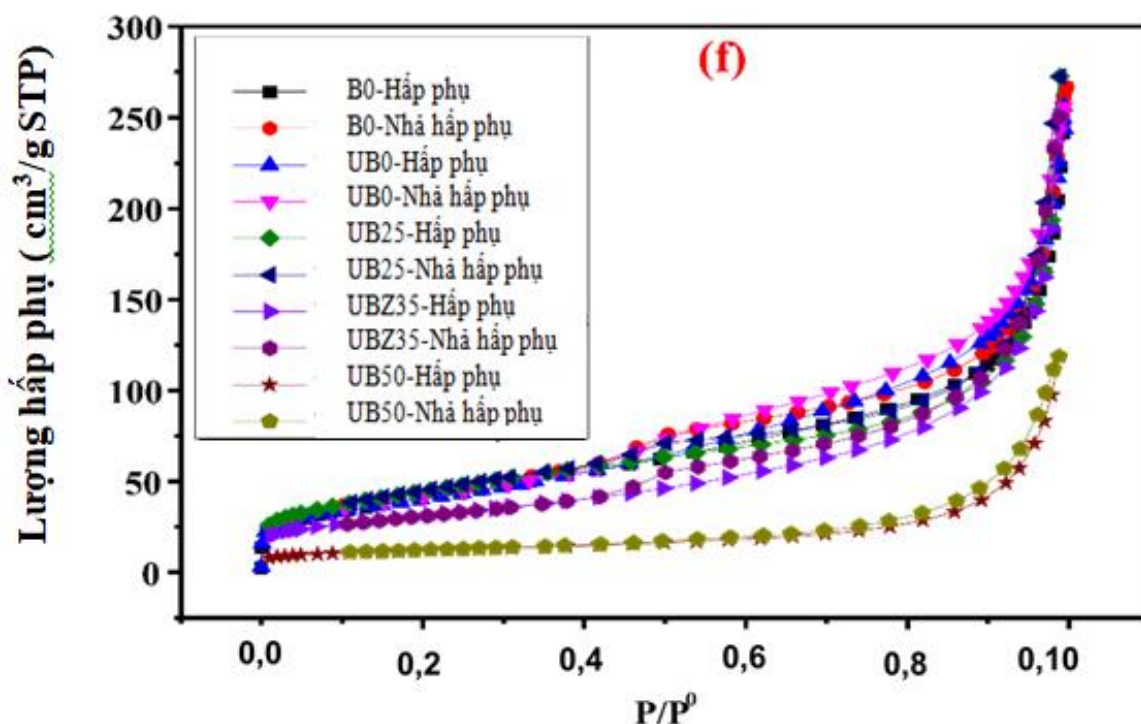
3.3.2. Nghiên cứu tái chế bùn thải mạ thành chất xúc tác quang xử lý kháng sinh và phẩm màu trong nước thải

3.3.2.1. Đặc điểm của bùn thải mạ thử nghiệm

Như đã đề cập ở trên, bùn thải mẫu B0 chế tạo được ở nhiệt độ phòng khi chưa ủ là tổ hợp của các hạt có kích thước rất nhỏ nhưng kết tụ lại thành đám (Hình 3.15a). Khi được ủ nhiệt, các hạt trở nên tách rời và quan sát rõ dần khi được gia tăng của nhiệt độ ủ từ 250 °C đến 500 °C đi kèm sự cải thiện kết tinh của các hạt đồng thời cũng làm tăng dần kích thước hạt (Hình 3.15c, d). Kết quả này được giải thích là khi tăng nhiệt độ ủ đã thúc đẩy sự phát triển và hoàn thiện của pha tinh thể đồng thời làm tăng dần kích thước hạt, độ kết tinh tăng hoạt tính quang hóa sẽ tăng. Tuy nhiên, theo các nghiên cứu trước nhiệt độ cao cũng sẽ làm tăng kích

thước hạt, giảm diện tích bề mặt của CuO. Do đó, mẫu được ủ nhiệt tại 350 °C được lựa chọn để đánh giá khả năng xúc tác quang thông qua việc xử lý MB trong môi trường nước. Như được chỉ ra trong kết quả ảnh SEM, mẫu B0 bao gồm các hạt nhỏ kết tụ thành các cụm (Hình 3.15a, b). Khi nhiệt độ tăng từ 250 °C lên 500 °C không có sự khác biệt đáng kể về cấu trúc hình thái nên có thể kết luận nhiệt độ không ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu (Hình 3.15c, d).





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

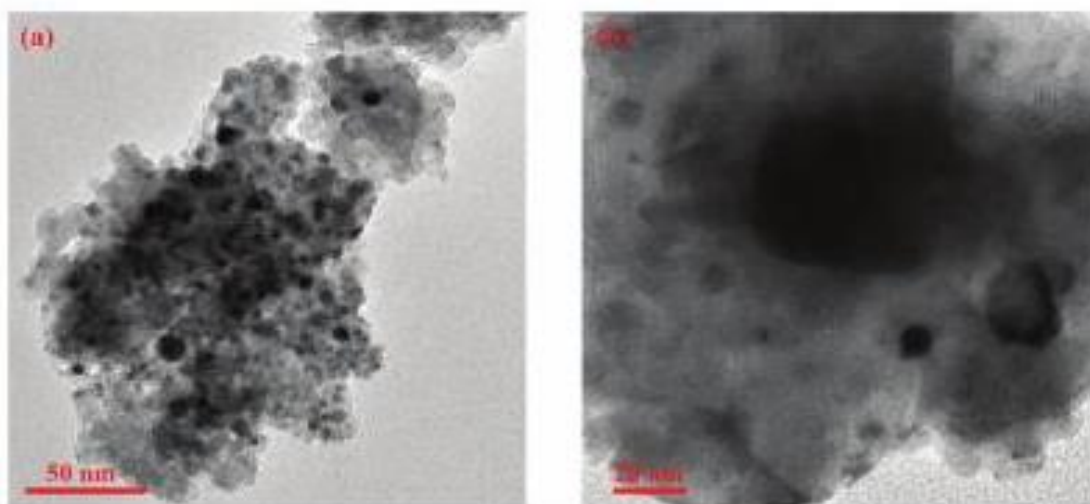
Các dữ liệu nhiễu xạ tia X (XRD) của UB0, UB25, UB35 cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ ở các nhiệt độ khác nhau từ UB0 (không nung) đến UB50 (nung ở 500 °C). UB0 thể hiện một đỉnh nổi bật nhiễu xạ rộng tập trung ở 2θ của $32,5^\circ$ và các đỉnh sắc nét ở 2θ của $29,5^\circ$. Hơn nữa, UB0 cũng mô tả các đỉnh nhỏ ở 2θ của 27° và phạm vi 2θ từ 35° đến 50° . Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng lên, đỉnh giảm cường độ và sắc nét, có thể do sự phân hủy vật liệu. Đáng chú ý, đỉnh tại 2θ của 37° mạnh hơn, sắc nét hơn và cao hơn so với các đỉnh khác trong các mẫu XRD, có thể do sự hình thành một pha tinh thể cao do quá trình nung ở nhiệt độ cao 500 °C.

Hình ảnh từ kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với độ phóng đại thấp được thực hiện để có thêm hình ảnh về hình thái của chúng. Trong Hình 3.16, các cụm được cấu thành từ các hạt nhỏ chặt chẽ với nhau; các vân lưới không được quan sát thấy cho các cụm này vì chúng được tập hợp thành một khối từ nhiều pha/hạt khác nhau. Thực hiện khảo sát các đặc điểm cấu trúc lỗ của các mẫu bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp nitơ. Mẫu UB0 thể hiện một cấu trúc xốp sau bước rửa. Tuy nhiên,

khi nhiệt độ tăng từ 250 °C đến 500 °C có xu hướng giảm nhất quán trong diện tích bề mặt riêng (Bảng 3.13). Lý do 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 của các mẫu, thể hiện tại kết quả đo TEM tại Hình 3.16. Kết quả đo các mẫu thể hiện tại Bảng 3.13 dưới đây.

Bảng 3.13. Diện tích bề mặt riêng của mẫu

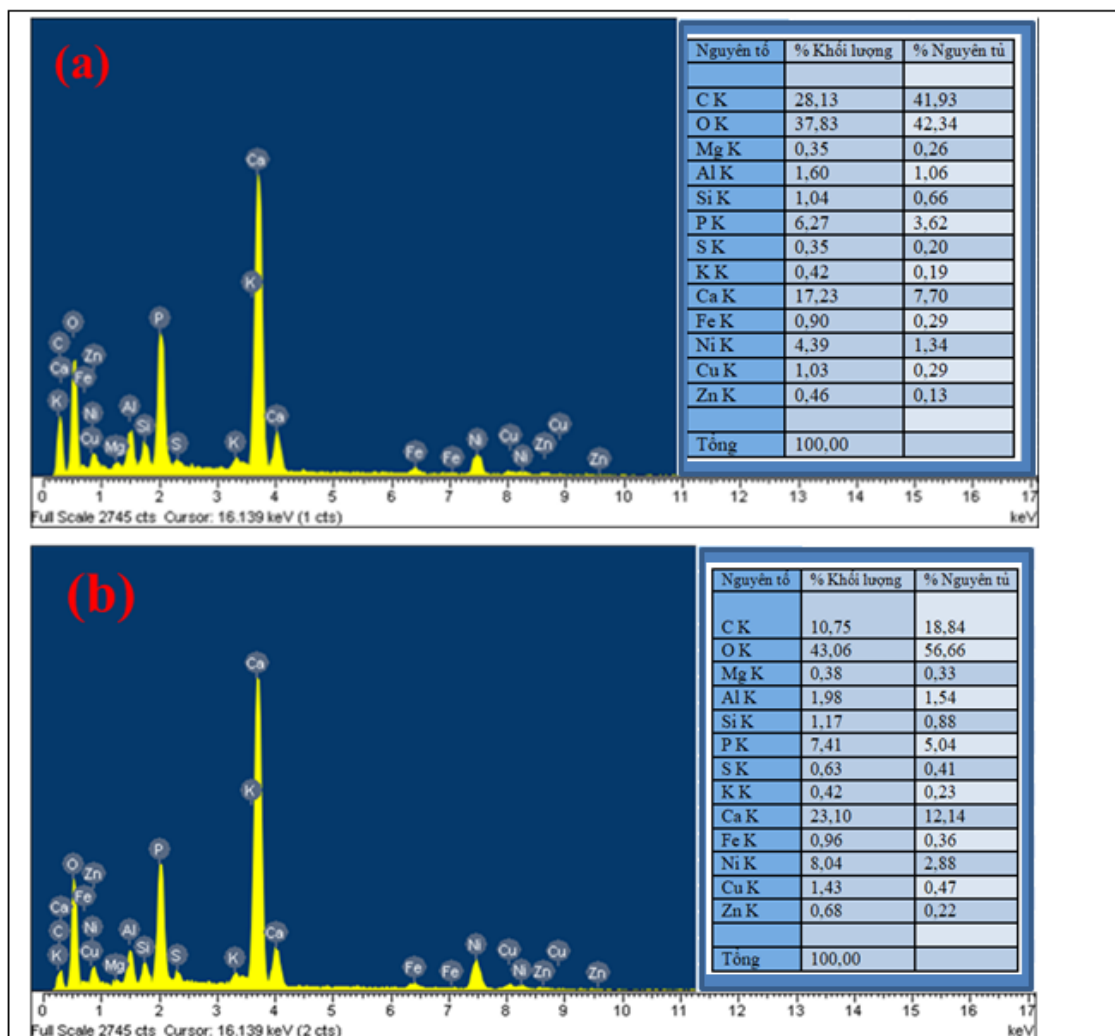
TT	Vật mẫu	Diện tích bề mặt riêng của mẫu (m ² /g)
1	B0	148,90
2	UB0	162,06
3	UB25	146,74
4	UB35	111,66
5	UB50	42,08

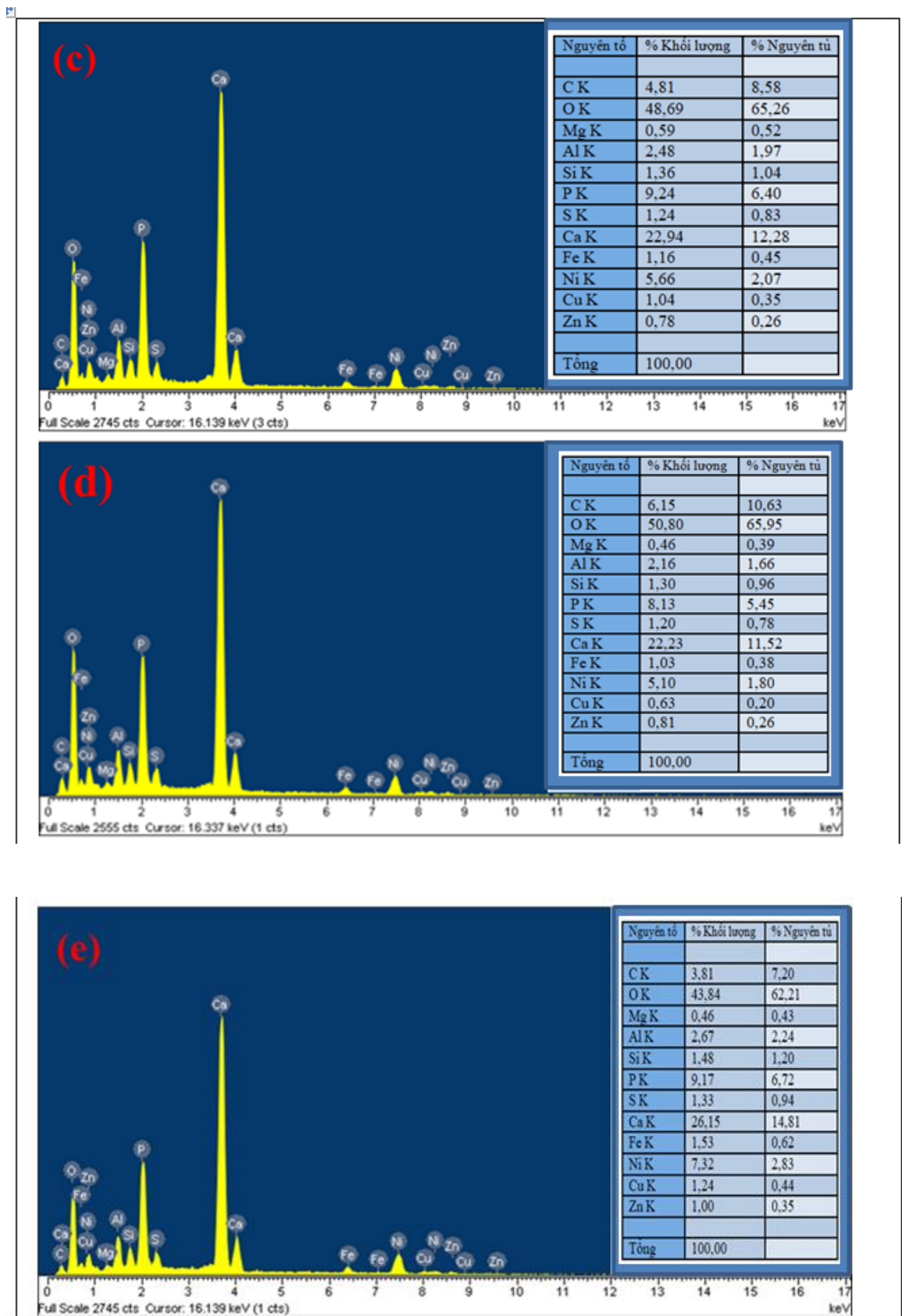


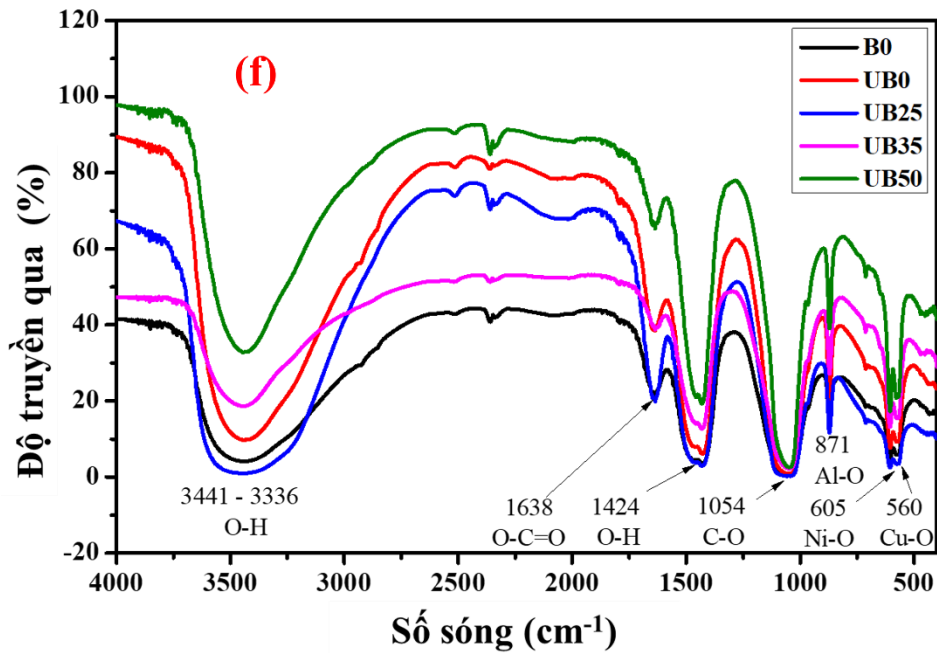
Hình 3.16. Hình ảnh TEM của UB30 (a) và UB35 (b)

Kết quả đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) cho thấy, mẫu B0 chứa một lượng carbon đáng kể (28,3 % trọng lượng) và oxy (37,83 % trọng lượng) và một lượng nhỏ kim loại, như Si, Al, Fe, Ni, Cu, Ca, Zn, và Mg (Hình 3.17a-e). Các nhóm chức năng bề mặt của các mẫu được phân tích quang phổ FT-IR (Hình 3.17f), trong đó các đỉnh từ 3.441 cm⁻¹ đến 3.336 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo dài của nhóm -OH. Trong khi đó, đỉnh 1.638 cm⁻¹ được chỉ định cho dao động uốn của nhóm -OH

trong phân tử H₂O hấp thụ trên bề mặt vật liệu. Ngoài ra, các dao động đối xứng và không đối xứng của nhóm C-O xuất hiện tại các đỉnh 1.054 cm⁻¹ và 1.424 cm⁻¹, tương ứng. Các liên kết của Cu-O, Ni-O, và Al-O được nhận thấy tại 560, 608 và 871 cm⁻¹ tương ứng [38], [78].







Hình 3.17. SEM-EDX của (a) B0, (b) UB0, (c) UB25, (d) UB35 và (e) UB50.
(f) FTIR của B0, UB0, UB25, UB35, UB50

Sau khi siêu âm và xử lý nhiệt độ có sự thay đổi đáng kể trong hàm lượng kim loại, đặc biệt là trong hàm lượng Zn do có sự phân hủy nhiệt của các thành phần trong mẫu. Đáng chú ý, hàm lượng các thông số nguy hại được xác định bằng thiết bị NexION 300Q ICP-MS của PerkinElmer bằng phương pháp 3051A của US EPA; SMEWW 3111B:2012 (Bảng 3.14) đều dưới ngưỡng chất thải nguy hại theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 07:2009/BTNMT (đã được thay thế bằng QCVN 07:2025/BNNMT, có hiệu lực thi hành từ 09/02/2026).

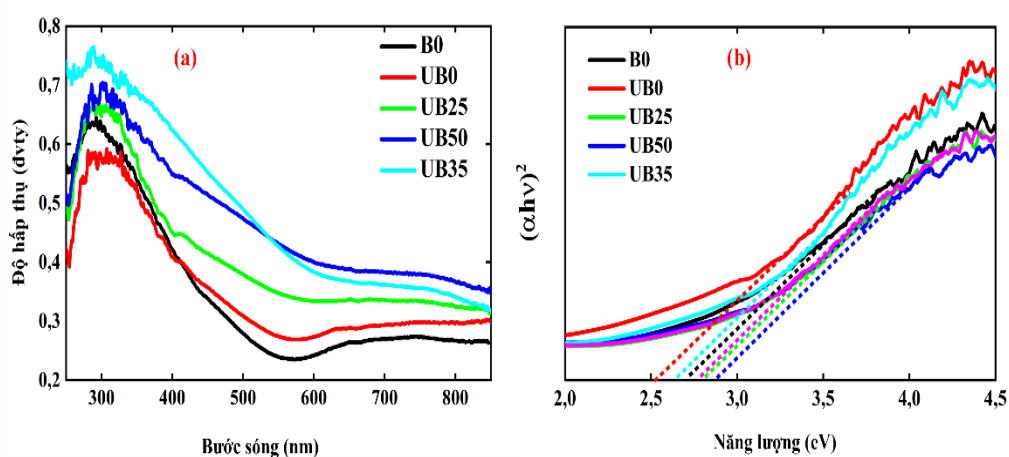
Bảng 3.14. Hàm lượng thông số nguy hại trong mẫu bùn thải mạ

STT	Thông số	Phương pháp	Kết quả (mg/kg)	QCVN 07:2009/BTNMT (Nồng độ tuyệt đối (mg/L))	Quy định của Belize, 2009 (mg/L)
1	pH	ASTM 4980-1989	5,4	≤ 2	
2	As	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	4,4	40	5,0

STT	Thông số	Phương pháp	Kết quả (mg/kg)	QCVN 07:2009/BTNMT (Nồng độ tuyệt đối (mg/L))	Quy định của Belize, 2009 (mg/L)
3	Ba	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	27,6	2.000	100,0
4	Ag	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	5,9	100	5,0
5	Cd	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	0,5	10	0,5
6	Pb	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	18,3	300	1,0
7	Co	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	227,8	1.600	-
8	Hg	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	<0,2	4	0,1
9	Zn	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	4.390	5.000	-
10	Ni	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	49.520	1.400	-
11	Se	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	0,9	20	1,0
12	Sb	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	2,1	20	-
13	Va	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	13,9	500	-
14	Mo	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	8,3	7.000	-
15	Be	US EPA method 3051A; SMEWW 3111B:2012	0,25	2	-

Kết quả quang phổ phản xạ khuếch tán hiển thị trong Hình 3.18a. Dựa trên dữ liệu hấp thụ UV-Vis, phương trình Kubelka-Munk kết hợp với đồ thị Tauc đã được áp dụng để xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu này cho thấy, năng lượng vùng cấm của B0 là 2,7 eV, sau đó tăng nhẹ lên 2,81 eV và 2,89 eV sau khi nung ở nhiệt độ tương ứng 250°C và 500°C; trong khi năng lượng vùng cấm của UB0 và UB35 giảm xuống 2,52 eV và 2,66 eV Hình 3.18b. Kết quả cho thấy, các thành phần chính của UB0 và UB35 bao gồm nhiều oxit kim loại và có thể hấp thụ trong vùng

ánh sáng nhìn thấy, thuận lợi cho hoạt động xúc tác quang. Ngoài ra, như chỉ ra trong kết quả ở hình, khi không được tổ hợp với than trâu và xử lý nhiệt, bùn thải mạ thể hiện khả năng hấp phụ thấp đối với cả MB và CIP (19,02 % và 7,89 %). Tuy nhiên, diện tích bề mặt lớn vật liệu lại khá lớn (111,66 m²/g) gợi mở khả năng xử lý CIP, MB thông qua các tác nhân xúc tác khác. Kết hợp với trang thiết bị sẵn có và ưu điểm của việc sử dụng ánh sáng nhìn thấy hoặc tử ngoại cho phản ứng xử lý CIP hoặc chất hữu cơ, nghiên cứu đã thực hiện theo hướng đưa vật liệu làm xúc tác quang.



Hình 3.18. (a) Quang phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis, (b) đồ thị Tauc

3.3.2.2. Đánh giá khả năng xúc tác quang của bùn thải mạ đối với xử lý CIP

a) Khả năng xúc tác quang của các mẫu bùn thải mạ đối với xử lý CIP

Kết quả xử lý CIP chỉ với ánh sáng UVA được hiển thị trong Hình 3.19a cho thấy, hiệu suất xử lý CIP khoảng 38 % sau 240 phút chiếu sáng; so sánh với mẫu được xử lý với thời gian siêu âm 2 giờ và được nung ở 350 °C (UB35) cho hiệu suất xử lý CIP cao nhất. Cụ thể, sau 240 phút chiếu sáng, hiệu suất xử lý của UB35 đạt khoảng 93,87 %, cao hơn so với các mẫu B0 (83,77 %), UB25 (91,6 %) và UB50 (90,2 %). Kết quả trên cho thấy, chỉ sử dụng ánh sáng UVA cho hiệu quả hạn chế trong việc xử lý CIP; bổ sung chất xúc tác quang có sự cải thiện đáng kể quá trình phân hủy của CIP. Hơn nữa, hiệu suất xử lý CIP tăng lên khi nhiệt độ được nâng từ 150 °C đến 350 °C, tuy nhiên, khi nhiệt độ được tăng thêm lên 500 °C, hiệu suất giảm do diện tích bề mặt BET thấp; đồng thời, không có sự khác biệt đáng kể nào

được tìm thấy giữa 180 và 240 phút. Do vậy, 180 phút là thời gian phản ứng hiệu quả và được chọn cho các thử nghiệm tiếp theo. Thêm vào đó, UB35 đã chứng minh hằng số tốc độ cao nhất ($-0,011 \text{ phút}^{-1}$) khi so sánh với B0 ($-0,008 \text{ phút}^{-1}$). Như vậy, việc xử lý nhiệt thích hợp có thể cải thiện hiệu suất xúc tác quang của vật liệu, UB35 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

b) Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý CIP

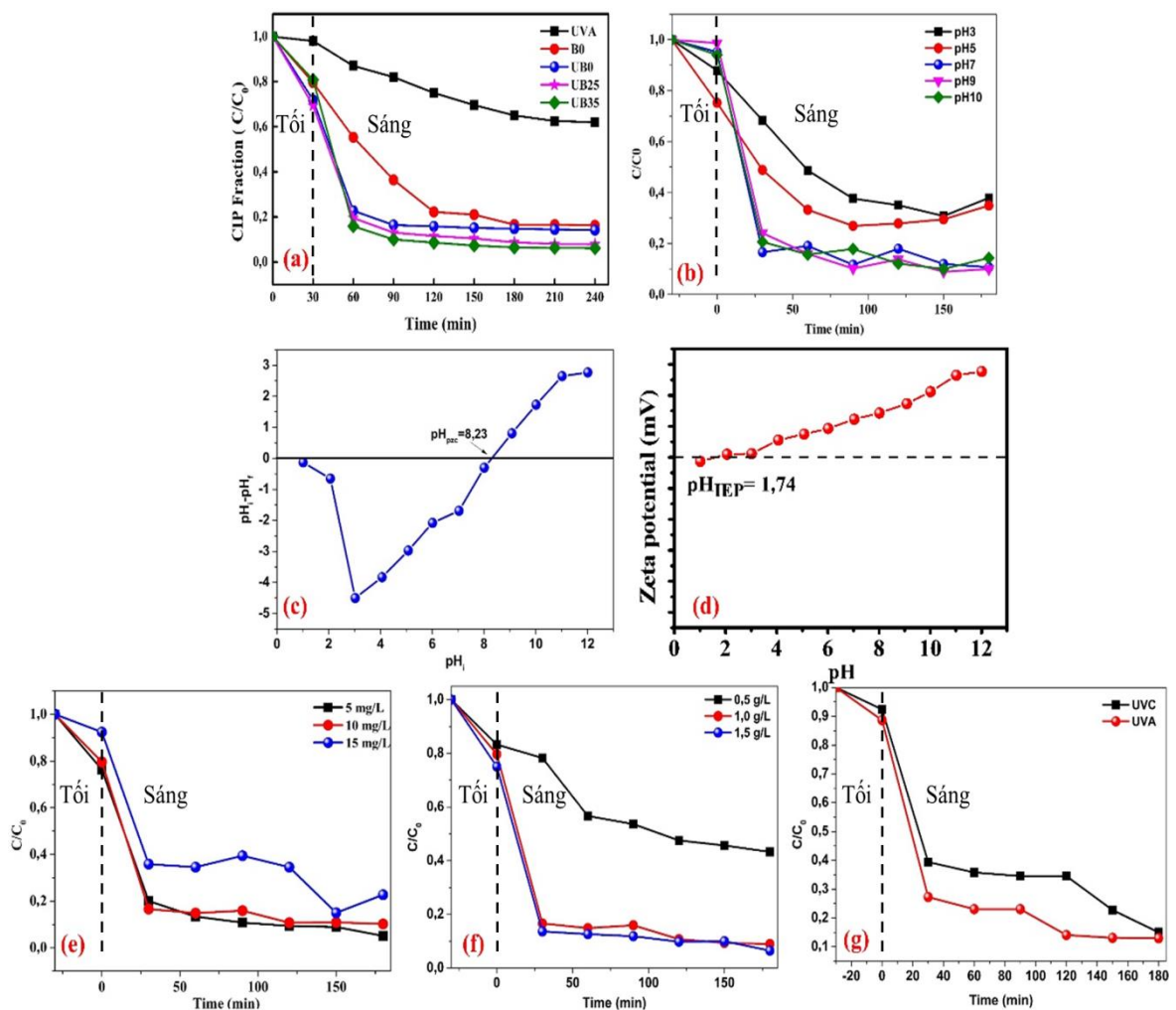
Kết quả thử nghiệm cho thấy, hằng số tốc độ xử lý CIP tăng lên (70,08 % tại pH = 3) với sự gia tăng giá trị pH (89,3 % tại pH = 7), sau đó tăng nhẹ (91,1 %) tại pH = 9 trước khi giảm xuống (90 %) tại pH = 10 (Hình 3.19b). Nguyên nhân có thể do bề mặt của UB35 có dạng mang điện tích dương (UB35^+) tại pH < 8,23 (pH pzc) và mang điện tích âm (UB35^-) tại pH > 8,23 (Hình 3.22c). Kết quả thế zeta của UB35 cũng chỉ ra rằng bề mặt của UB35 là dương khi pH > pH IEP = 1,74 (Hình 3.19d). Trong khi đó, CIP tồn tại ở dạng cation (CIP^+) tại pH $\leq 5,9 \pm 0,15$, dạng zwitterionic (loại ion mà trong đó có cả nhóm tích điện dương và nhóm tích điện âm) tại $5,9 < 8,89$, và dạng anion (CIP^-) với pH $\geq 8,89 \pm 0,11$ [81]. Do đó, tại pH < 5,9 hoặc pH > 8,89, có sự tương tác đẩy giữa ion CIP và bề mặt UB35 do cùng dạng điện tích, dẫn đến hiệu suất xử lý thấp. Hiệu suất xử lý cao hơn có thể đạt được tại pH = 9 thay vì tại pH = 7, trong nghiên cứu đã chọn pH = 7 là giá trị pH hiệu quả cho quá trình xử lý do pH này phù hợp với dung dịch chất thải thực tế.

c) Ảnh hưởng bởi nồng độ CIP ban đầu, liều lượng xúc tác quang đến hiệu suất xử lý CIP

Hiệu suất xử lý thấp hơn với nồng độ ban đầu của CIP cao hơn được minh họa trong Hình 3.19e, với $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, hiệu suất cao nhất là 95,23 % sau 180 phút chiếu sáng UVA; đạt 93,87 % với $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ giảm và đáng kể xuống 77,27 % tại $C_0 = 15 \text{ mg/L}$. Nghiên cứu cũng cho thấy, hiệu suất xử lý cao hơn có thể đạt được với liều lượng xúc tác cao hơn. Hình 3.19f cho thấy liều lượng xúc tác 0,5 g/L (0,15 g xúc tác trong 300 mL dung dịch), hiệu suất xử lý CIP đạt 56,74 % sau 180 phút. Hiệu suất xử lý tăng lên 91,09 % với liều lượng 1,0 g/L và tăng không đáng kể 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 xử lý CIP.

e) Ảnh hưởng của nguồn sáng đến hiệu suất xử lý CIP

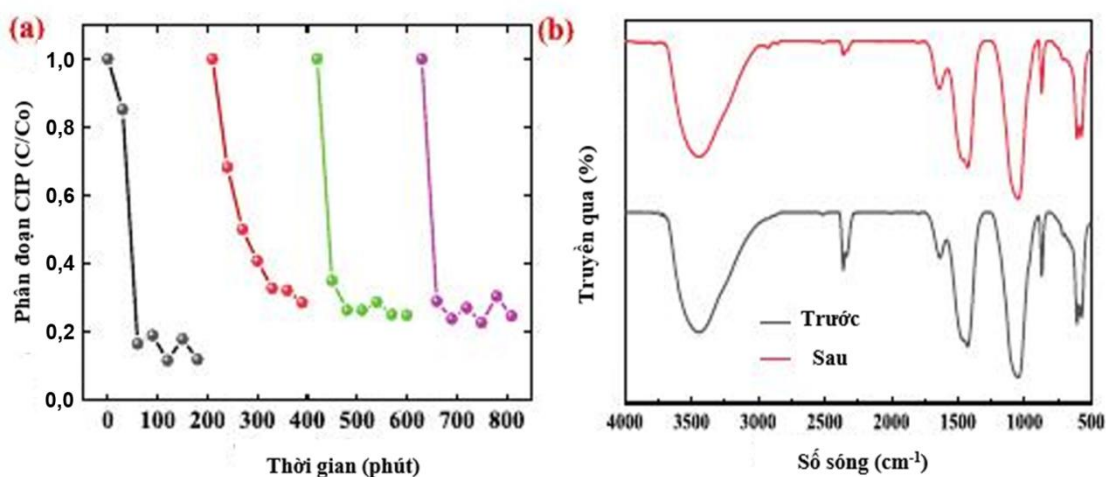
Sau 30 phút chiếu xạ, hiệu suất xúc tác bởi UVC và UVA đạt khoảng 7,61 % và 11,35 %, kết quả thể hiện trong Hình 3.19g. Tuy nhiên, hiệu suất tăng mạnh lên 72,74 % khi sử dụng đèn UVA, cao hơn 1,2 lần so với UVC. Sau 120 phút, hiệu suất xử lý đối với UVA là 85,95 %, trong khi UVC cần ít nhất 180 phút để đạt được hiệu suất xử lý tương tự. Như vậy việc sử dụng ánh sáng UVA có thể nâng cao đáng kể hiệu suất xử lý của CIP.



Hình 3.19. (a) Xử lý CIP dưới ánh sáng UVA cho B0, UB0, UB25, B35, UB50; (b) ảnh hưởng của pH; (c) điểm điện tích bằng không; (d) thế zeta; (e) nồng độ ban đầu của CIP; (f) liều lượng xúc tác; (g) nguồn sáng đến hiệu suất xử lý của UB35

f) Sự ổn định của các chất xúc tác quang khi tái sử dụng

Qua 4 lượt tái sử dụng chất xúc tác quang chế tạo từ bùn thải mạ, các kết quả thu được thể hiện trong Hình 3.20a cho thấy, hiệu suất xử lý chỉ giảm nhẹ, khoảng 6,8 %. Sự suy giảm nhỏ này có thể do sự mất mát của một số vật liệu mẫu trong quá trình phục hồi. Hình 3.20b mô tả phổ FTIR trước và sau khi tái sử dụng cho thấy các đỉnh đặc trưng tương tự, xác nhận độ bền vững của chúng.



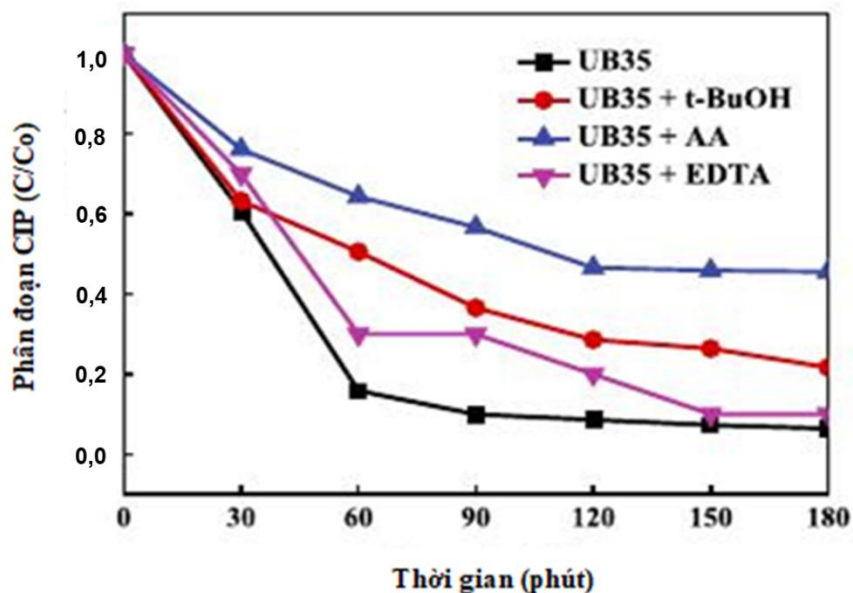
Hình 3.20. (a) Hiệu suất xử lý của UB35 sau 4 lượt tái sử dụng: lần 1 (màu đen), lần 2(màu đỏ), lần 3 (màu xanh), lần 4 (màu tím).

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

g) Khả năng thu hồi gốc tự do trong xử lý CIP

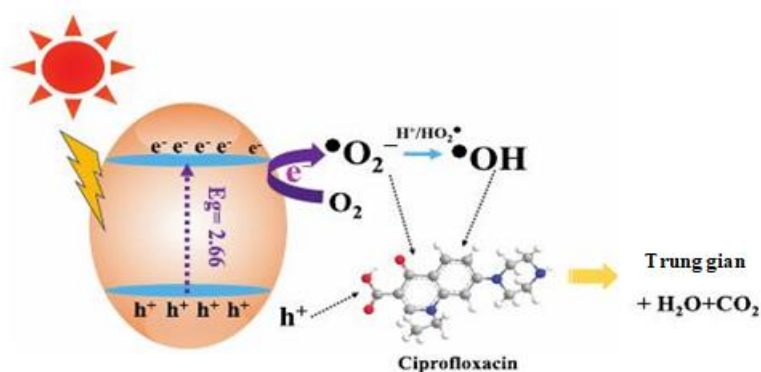
Để chứng minh hiệu suất cao của các chất xúc tác quang đã tổng hợp, nghiên cứu đã thực nghiệm xác minh thêm sự hình thành của các gốc tự do, đóng vai trò quan trọng trong quá trình xử lý. Thí nghiệm thu hồi bao gồm việc sử dụng nhiều chất thu hồi khác nhau, chẳng hạn như axit ascorbic (AA), axit Ethylenediaminetetraacetic (EDTA), và Isopropanol (IPA) được sử dụng làm chất thu hồi oxy hoá (h^+), anion superoxit ($O_2^{\bullet-}$), gốc hydroxyl ($\bullet OH$), tương ứng. Kết quả EDTA và AA đã ức chế hiệu quả quá trình xử lý CIP, trong khi IPA có ảnh hưởng ít (Hình 3.21). Hiệu suất xử lý CIP đã giảm đáng kể khi có sự hiện diện của các chất thu hồi: 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 gốc hoạt động nhất trong quá trình xử lý do tiềm năng oxy hóa cao và khả năng phản ứng với các phân tử CIP.



Hình 3.21. Ảnh hưởng của các chất thu hồi gốc tự do đến xử lý CIP trên UB35
h) Cơ chế xử lý được đề xuất của CIP

Dựa trên các phát hiện từ các thí nghiệm làm tắt gốc tự do, cơ chế xúc tác quang khả thi cho xử lý CIP được đề xuất trong Hình 3.22.

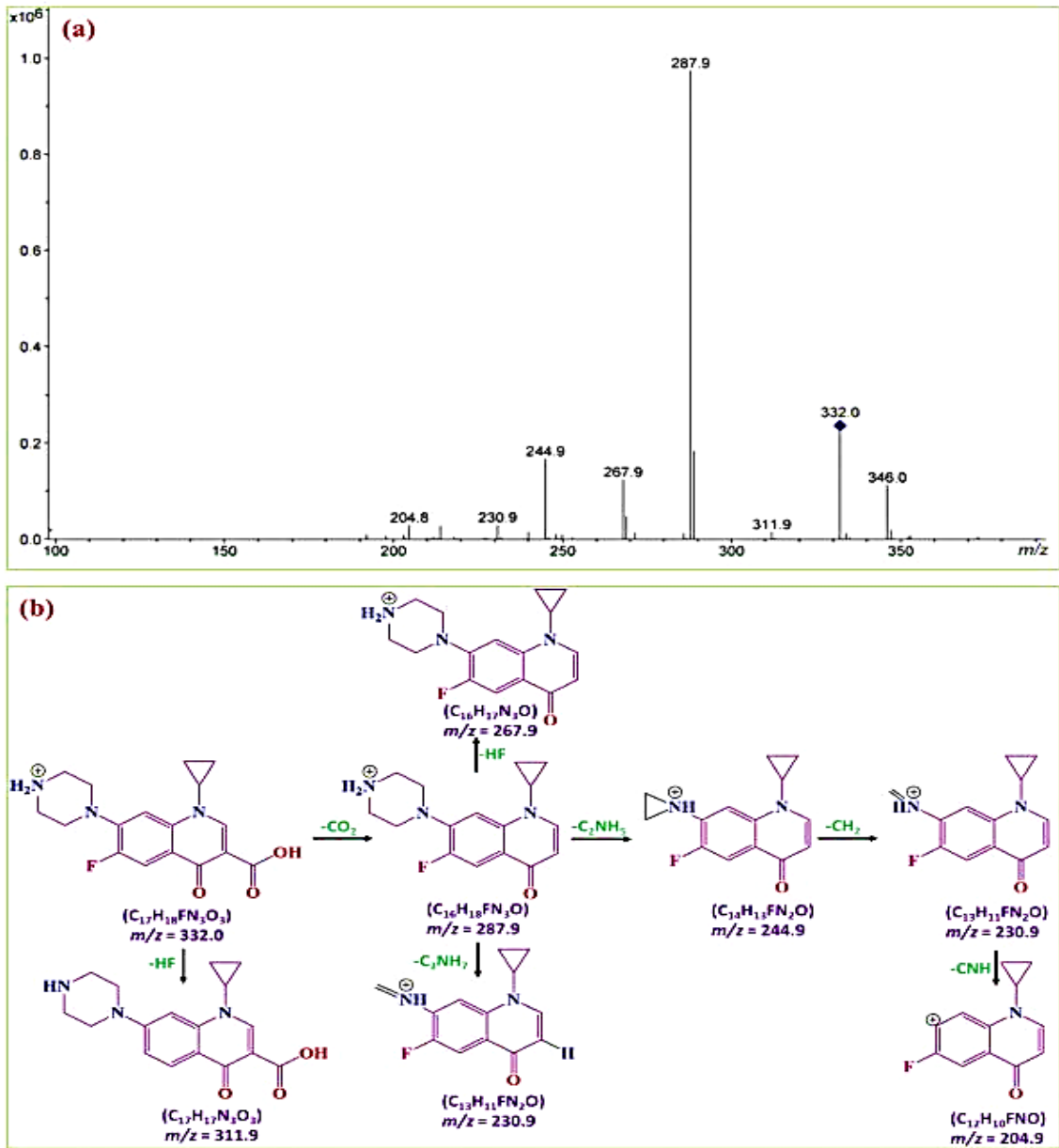


Hình 3.22. Cơ chế xúc tác quang khả thi cho xử lý CIP

Khi được kích thích bởi ánh sáng, các electron và lỗ được tạo ra từ các băng dẫn và băng hóa trị của UB35. Lỗ trực tiếp oxy hóa CIP, gây ra sự khoáng hóa. Hơn nữa, electron được tạo ra có thể bắt giữ oxy hấp phụ để tạo thành gốc tự do superoxit $O_2^{\bullet-}$ ($O_2/O_2^{\bullet-}$, $E_H = -0,33$ V so với NHE) [68], [76], [77]. Sự hiện diện

của các gốc $O_2^{\bullet-}$ đã dẫn đến một loạt các phản ứng dẫn đến sự phân tách cấu trúc và cuối cùng là sự khoáng hóa [20], [42] của CIP. Đầu tiên, các gốc $O_2^{\bullet-}$ có thể tấn công trực tiếp vào các phân tử CIP. Hơn nữa, các gốc $O_2^{\bullet-}$ cũng phản ứng với H_2O và các ion OH^- để tạo ra các gốc tự do hydroxyl $\bullet OH$. Nhóm các phân tử chứa oxy có hoạt tính hóa học cao, bao gồm cả gốc tự do và không phải gốc tự do ROS ($O_2^{\bullet-}$, h^+ , $\bullet OH$) bề mặt UB35 phản ứng với phân tử CIP, phá vỡ cấu trúc phân tử, cấu trúc thành sản phẩm trung gian và cuối cùng là CO_2 và H_2O . Đo quang phổ LC/MS để xác nhận sự phân mảnh của CIP trong quá trình xử lý, kết quả được thể hiện trong Hình 3.23a.

Dựa trên phân tích LC/MS, cơ chế xúc tác quang (Hình 3.23b) diễn ra như sau: 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 piperazin 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 [98], [106].



Hình 3.23. Sự phân mảnh của CIP trong quá trình xử lý

i) Nghiên cứu khả năng xử lý với nước thải thực tế

Kết quả xử lý nước thải thực tế bằng vật liệu xúc tác quang chế tạo từ bùn thải mạ chỉ ra trong Bảng 3.15 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.

Bảng 3.15. Hiệu quả xử lý một số thông số trong nước thải thực tế

TT	Thông số	Đơn vị	Trước khi xử lý	Sau khi xử lý	E (%)
1	pH	-	6	6	-
2	Mùi	-	thối	không mùi	-
3	Màu	-	vàng	trong suốt	-
4	Độ đục	NTU	25	18,5	26
5	COD	mg/L	313	131	58,15
6	TOC	mg/L	385	173	55,06
7	TDS	mg/L	657	555	15,52
8	NH ₂ -N	mg/L	52,4	45,7	12,79
9	As	mg/L	5,786	3,568	38,33

k) So sánh với các loại chất xúc tác quang chế tạo từ các loại bùn thải khác

Các nghiên cứu trước đây chủ yếu sử dụng bùn nhà máy nước, bùn sinh hoạt hoặc bùn kết hợp với TiO₂ để xử lý các chất màu như xanh metylen, metyl da cam hay rhodamin B, đạt hiệu suất khá cao nhưng thường cần lượng xúc tác quang lớn và thời gian phản ứng dài. Một số công trình khác khai thác bùn giàu sắt hoặc kết tủa từ nước thải axit mỏ như nguồn Fe cho phản ứng Fenton, song vẫn tập trung vào các chỉ tiêu tổng COD hơn là các hợp chất hữu cơ bền. Đáng chú ý, chưa có công bố nào ghi nhận việc dùng trực tiếp bùn thải mạ như vật liệu xúc tác quang mà không cần biến tính bổ sung. Trong nghiên cứu này, bùn thải mạ đã được ứng dụng trực tiếp để xử lý kháng sinh ciprofloxacin bằng hệ UVA/H₂O₂, đạt hiệu suất 93,87% sau 180 phút ở pH = 9. Kết quả so sánh hiệu suất xử lý của các loại bùn thải tại Bảng 3.16 dưới đây khẳng định tính mới với hiệu suất tốt khi mở rộng khả năng tái sử dụng bùn công nghiệp khó xử lý thành vật liệu xúc tác quang hiệu quả cho xử lý dược chất bền trong nước thải.

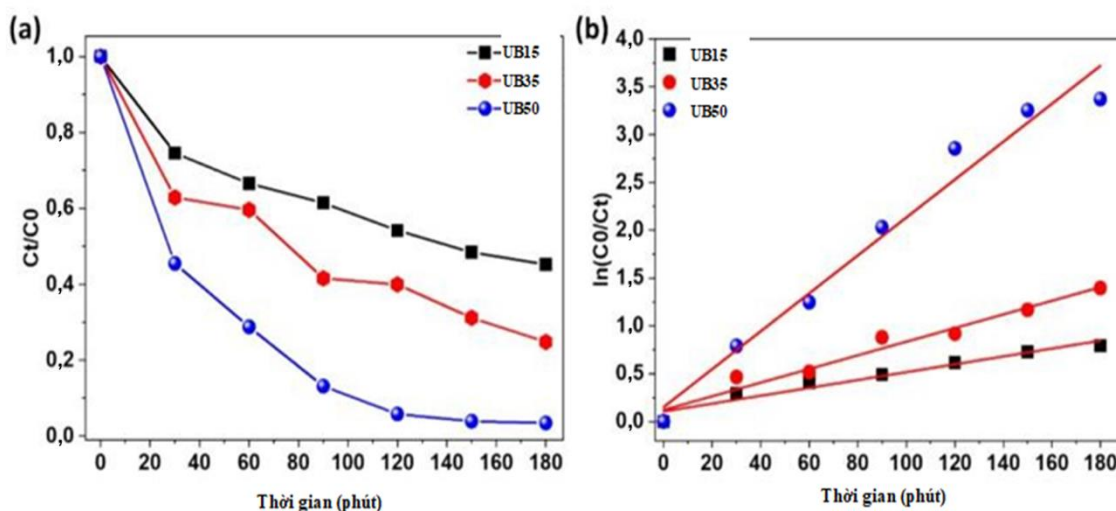
Bảng 3.16. Bảng so sánh hiệu quả xử lý của một số loại chất xúc tác quang chế tạo từ các loại bùn thải khác nhau

TT	Loại bùn thải dùng trực tiếp	Chất ô nhiễm	Nồng độ xúc tác (g/L)	Nguồn sáng / chất oxy hoá	Hiệu suất (%)	Thời gian	Nguồn tài liệu tham khảo
1	Bùn thải mạ (nghiên cứu này)	Ciprofloxacin 10 mg/L	1,0 g/L	UVA; H ₂ O ₂	93,87	180 phút (pH 9)	[33]
2	Bùn đỏ + than trâu	Ciprofloxacin 20 mg/L	1,0 g/L	UVA	75 %	180 phút (pH 3)	[9]
3	Bùn đỏ + Graphene	Ciprofloxacin 20 mg/L	1,0 g/L	UVA	75,2%	180 phút (pH 3)	[9]
4	Bùn bùn chứa dầu Diezen	Xanh metylen 80 mg/L	0,1 g/L	UVC 14 W	83	240 phút (pH 5)	[89]
5	Bùn chứa sắt từ nước thải nhuộm	Metyl da cam 50 mg/L	0,2 g/L	Đèn Hg 300 W	≈92	120 phút (pH trung tính)	[64]
6	Bùn giàu sắt của nhà máy nước	Tetracyclin	-	Ánh sáng khả kiến/ UV	≈95,3; có từ tính, dễ thu hồi		[63]
7	Nước thải axit mỏ/ bùn-kết tủa AMD làm nguồn Fe	Nước thải đô thị (COD)	Fe ≈0,03 mg/L	Fenton + H ₂ O ₂ 1000 mg/L, pH 2.8	≈99 (COD)	90 phút	[18]
8	Bùn nhà máy nước kết hợp với TiO ₂	Rhodamine B	2,5 g/L	50 W	96,85 (UV, pH 7)	4 giờ	[88]
9	Bùn thải sinh hoạt kết hợp với TiO ₂	Metyl da cam (MO)	4,0	25 W	94,28 (UV, pH 7)		[87]
10	Bột gốm từ bùn cấp nước kết hợp với TiO ₂	Rhodamine B	1,0	10 W	82,4 (UV)		[102]

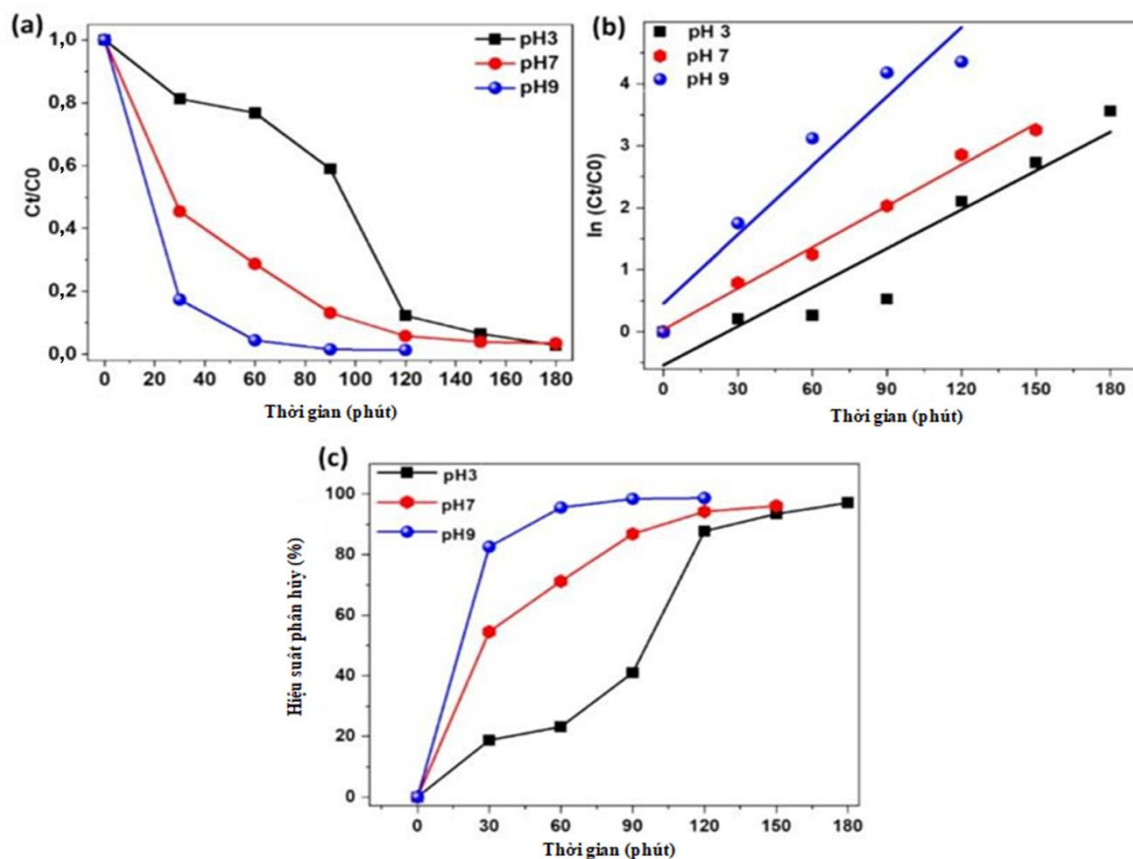
3.3.2.3. Đánh giá khả năng xúc tác quang của bùn thải mạ đối với xử lý MB

a) Khả năng xúc tác quang của các mẫu bùn thải mạ đối với xử lý MB dưới ánh sáng

Thí nghiệm hoạt động xúc tác quang của UB15, UB35 và UB50 xử lý MB dưới bức xạ ánh sáng Xenon. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý MB tăng lên khi bùn được ủ nhiệt độ, trong đó UB50 có hiệu suất xử lý cao nhất sau 120 phút dưới bức xạ đèn Xenon (Hình 3.24, Hình 3.25). 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 do sự khử nước của hydroxit kim loại, bốc hơi của các nguồn cacbon dư 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.



Hình. 3.24. Xử lý MB dưới bức xạ ánh sáng Xenon bởi UB15, UB35 và B50 (nồng độ ban đầu 20 mg/L, pH = 7): nồng độ (a) và mô hình động học (b)



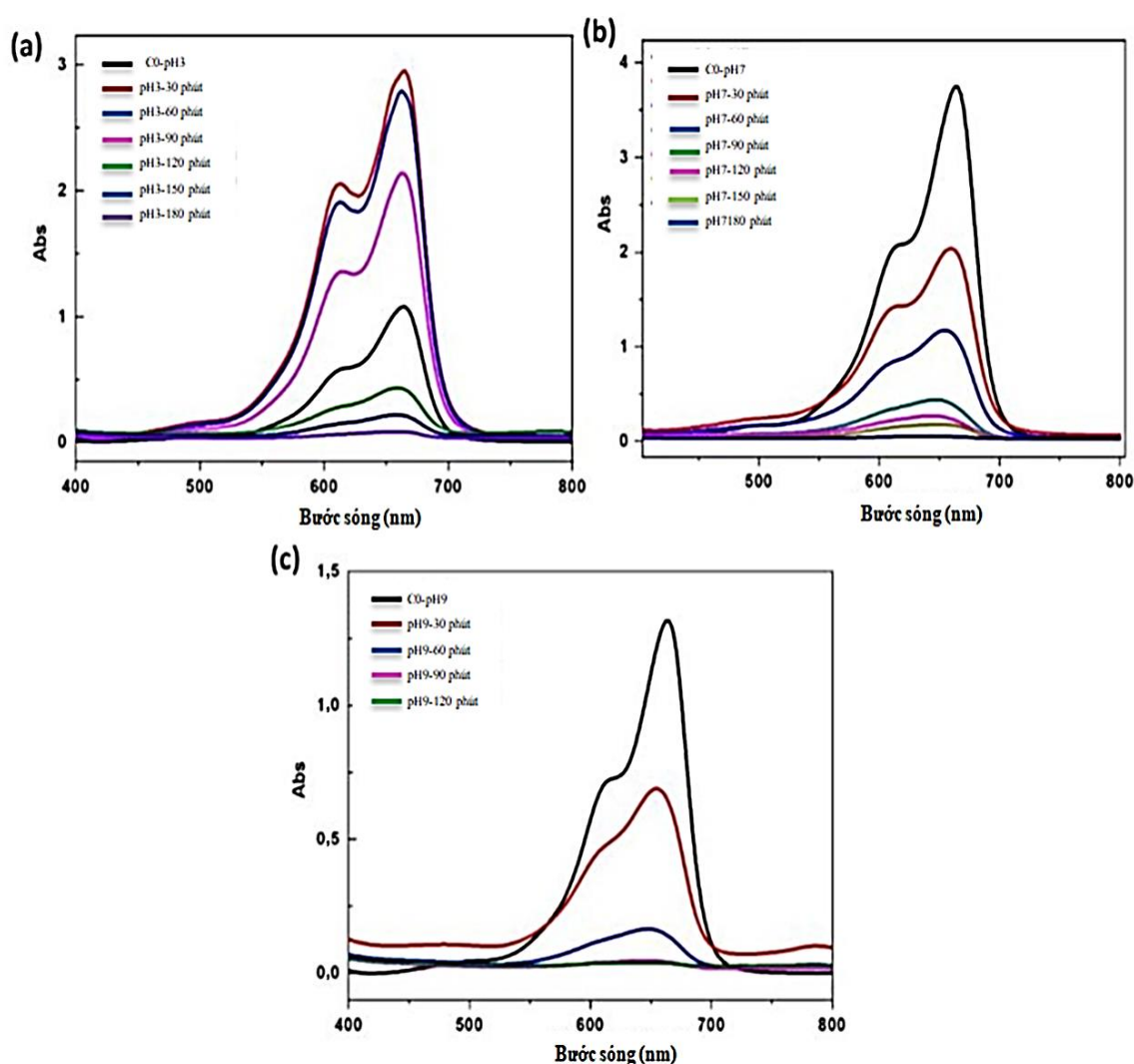
Hình 3.25. Xử lý MB theo thời gian với sự xúc tác quang của UB50 dưới ánh sáng chiếu xạ Xenon

Ngoài ra, các giá trị hằng số tốc độ k của UB15, UB35 và UB50 được ước tính lần lượt là 0,0041; 0,0071 và 0,198 phút⁻¹. Nhiệt độ ủ cao hơn có thể dẫn đến hiệu suất xử lý cao hơn và hằng số tăng lên. Do đó, vật liệu UB60 được chuẩn bị để xác nhận giả thuyết trên. Đáng chú ý, giá trị hằng số tốc độ k của UB60 được tìm thấy là 0,0084 phút⁻¹, thấp hơn đáng kể so với UB50. Điều này có thể do nhiệt độ cao dẫn đến biến dạng và biến hình cấu trúc nên làm giảm diện tích bề mặt BET. Do đó, UB50 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

b) Ảnh hưởng của pH dung dịch

Giá trị pH của dung dịch là một trong những yếu tố quan trọng nhất trong các phản ứng xúc tác quang vì nó ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của các chất xúc tác quang. Kết quả tại Hình 3.26a cho thấy, hiệu suất xử lý cao nhất đạt được ở pH = 9, thể hiện bằng kết quả đo phổ UV-Vis. Tại pH = 9, hiệu suất xử lý MB được tìm

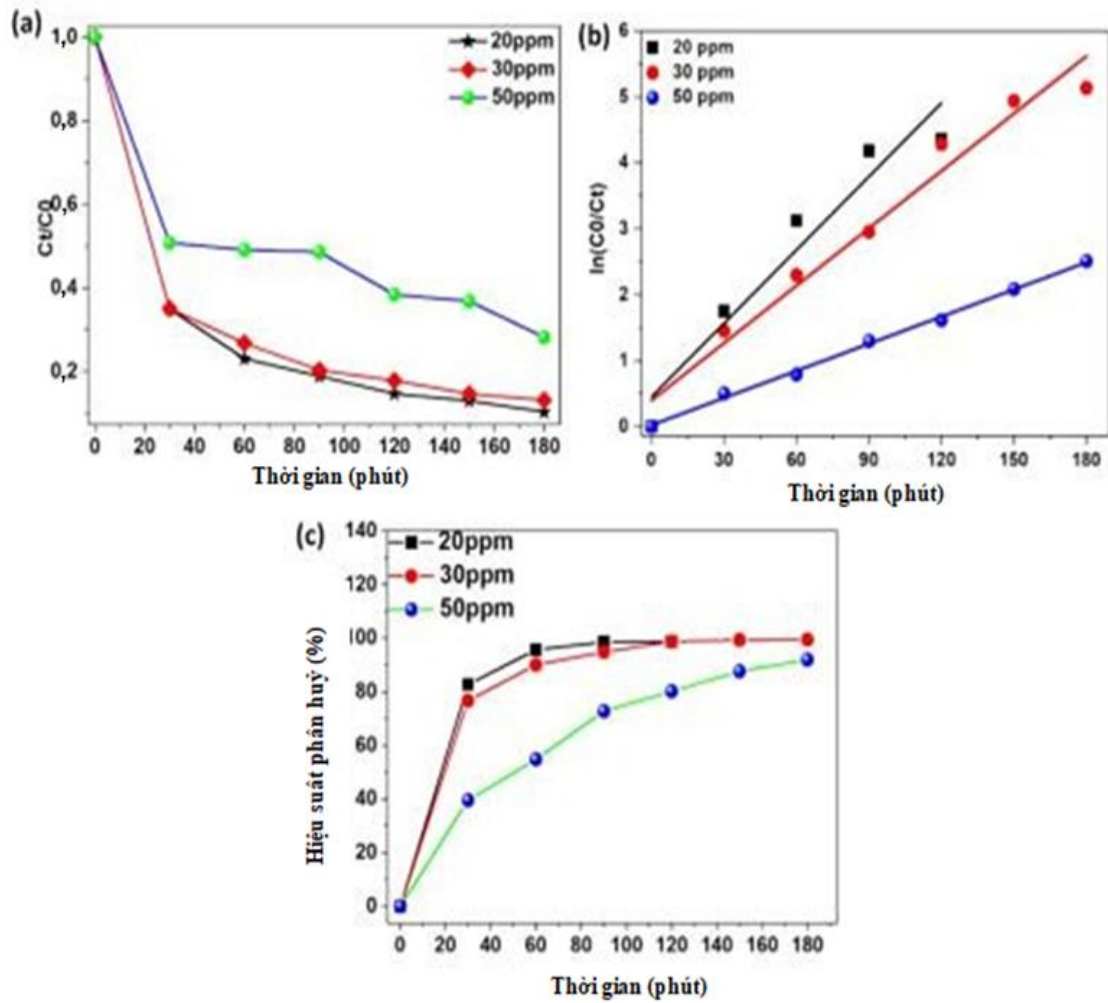
thấy khoảng 90 % trong vòng 30 phút, sau đó đạt 98 % sau thời gian chiếu xạ cân bằng 90 phút (Hình 3.26c). Trong khi đó, hiệu suất xử lý MB ở pH = 3 thấp do oxit kim loại kém hòa tan trong điều kiện pH thấp. Mặt khác, ở các giá trị pH cao, có nhiều ion hydroxit có sẵn trong dung dịch, do đó tạo điều kiện cho việc phát sinh các gốc hydroxyl [34]. Các tỷ lệ hằng số xử lý MB ở pH = 3, pH = 7 và pH = 9 được tính toán lần lượt là 0,0209; 0,0221 và 0,0371 phút⁻¹ tương ứng (Hình 3.26b). Do đó, pH = 9 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



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)

c) Ảnh hưởng bởi nồng độ MB ban đầu, liều lượng xúc tác đến hiệu suất xử lý MB

Chuẩn bị dung dịch MB ở các nồng độ khác nhau từ 10 đến 50 mg/L. Kết quả trong Hình 3.27 cho thấy, dung dịch MB với nồng độ thấp (20 và 30 mg/L) đã bị xử lý nhanh chóng với nồng độ MB dư thấp nhất. Sự gia tăng nồng độ MB dẫn đến hiệu suất xử lý thấp hơn do màu xanh quá đậm của MB cản trở sự kích thích electron trong các chất xúc tác quang. Cụ thể, hiệu suất xử lý MB được tìm thấy là 95,0 % với nồng độ MB là 10 và 30 mg/L dưới 120 phút chiếu sáng. Với nồng độ MB là 50 mg/L, hiệu suất xử lý tốt nhất đạt được sau 180 phút. Kết quả tại Bảng 3.17, Hình 3.27 cho thấy ảnh hưởng của liều lượng chất xúc tác quang đến xử lý MB, trong đó liều lượng chất xúc tác quang ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất xử lý MB trong khoảng được nghiên cứu. Kết quả này có thể do liều 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 cản trở ánh sáng xuyên qua. Do đó, trong thí nghiệm tiếp theo đã chọn liều lượng chất xúc tác quang là 200 mg.



Hình 3.27. Biểu đồ (C_t/C_0) so với thời gian chiếu xạ (a), $\ln(C_0/C_t)$ so với thời gian chiếu xạ (b) và hiệu quả xử lý (c) của UB50 ở các nồng độ MB khác nhau

Bảng 3.17. Hiệu suất xử lý MB của UB50 với các nồng độ MB
ban đầu khác nhau

TT	Nồng độ MB (mg/L)	Hằng số tốc độ k (phút ⁻¹)	R ²
1	20	0,0371	0,911
2	30	0,0290	0,964
3	50	0,0137	0,996

d) Ứng dụng trong xử lý nước thải thực tế

Mẫu nước thải trước khi đưa vào hệ thống xử lý 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); 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 xử lý nước thải tại Bảng 3.18 cho thấy: TOC giảm từ 81,9 xuống 56,3 mg/L, và COD giảm từ 239,5 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). Kết quả này cho thấy U50 có thể xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải, phù hợp với các kết quả với các mẫu thử trong phòng thí nghiệm.

Bảng 3.18. Giá trị của COD và TOC trong mẫu nước thải thực tế
trước và sau khi xử lý bằng UB50

TT	Thông số	Giá trị (mg/L)		QCVN 13-MT: 2015/ BTNMT (Cột B)
		Trước xử lý	Sau xử lý	
1	COD	240	151	150
2	TOC	82	56	-

Ghi chú: “-” Thông số không quy định trong QCVN 13-MT:2015/BTNMT (Cột B).

Từ những kết quả nghiên cứu trên cho thấy, bùn thải sau quá trình mạ và phế phẩm sau xay sát vỏ trấu đã được tận dụng để chế tạo được vật liệu hấp phụ dạng tổ hợp có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn (175,22 m²/g). Vật liệu có chứa các

nhóm Cu-O, Ni-O của bùn thải mạ và Si-O của than trấu, các yếu tố đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ MB và CIP. Khả năng xử lý MB và CIP đạt cao nhất (99,89 % và 74,96 %) tại pH = 8, nồng độ đầu 2,5 mg/L, thời gian 90 phút và khối lượng vật liệu CR2.1 là 0,05 g.

Bùn thải mạ đã được sử dụng để chế tạo các chất xúc tác quang bằng cách kết hợp giữa rung siêu âm và xử lý nhiệt, tạo điều kiện cho việc ứng dụng của chúng trong xử lý CIP và MB trong nước thải.

Chất xúc tác quang thu được sau khi xử lý, nung ở nhiệt độ 350 °C cho hiệu suất xử lý CIP khoảng 93,87 % dưới ánh sáng UVA trong thời gian 180 phút với pH = 9, $C_0 = 10$ mg/L và liều lượng chất xúc tác là 1,0 g/L. Chất xúc tác quang 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.

Chất xúc tác quang thu được sau khi xử lý, nung ở nhiệt độ 500 °C 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 và liều lượng chất xúc tác 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 để ứng dụng vật bùn thải mạ cho xử lý nước thải chứa kháng sinh, phẩm màu đáp ứng yêu cầu lấy chất thải xử lý chất thải.

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

Căn cứ Thông tư số 02/2022/TT-BTNMT ngày 10/01/2022 của Bộ Tài nguyên và Môi trường (nay là Bộ Nông nghiệp và Môi trường) quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Bảo vệ môi trường, bùn thải mạ là chất thải nguy hại được phân loại thuộc mã 07 01 05. Căn cứ Luật Bảo vệ môi trường năm 2020: khoản 20 Điều 3 quy định, chất thải nguy hại là chất thải chứa yếu tố độc hại, phóng xạ, lây nhiễm, dễ cháy, dễ nổ, gây ăn mòn, gây nhiễm độc hoặc có đặc tính nguy hại khác; điểm a khoản 1 Điều 74 quy định, Chủ nguồn thải chất thải nguy hại có trách nhiệm tái sử dụng, tái chế, xử lý và thu hồi năng lượng từ chất thải hoặc chuyển giao cho cơ sở có chức năng, giấy phép môi trường phù hợp để xử lý; khoản 1 Điều 84 quy định, chất thải nguy hại phải được xử lý bằng công nghệ phù hợp và

đáp ứng quy định của pháp luật về bảo vệ môi trường; khoản 3 Điều 102 quy định, Bộ, cơ quan ngang Bộ ban hành tiêu chuẩn, quy chuẩn kỹ thuật hoặc hướng dẫn kỹ thuật về tái sử dụng, tái chế và sử dụng chất thải làm nguyên liệu, vật liệu cho hoạt động sản xuất, kinh doanh, dịch vụ thuộc phạm vi quản lý sau khi có ý kiến của Bộ Nông nghiệp và Môi trường. Tuy nhiên, đến nay các quy định về tiêu chuẩn, quy chuẩn kỹ thuật hoặc hướng dẫn kỹ thuật còn thiếu, đặc biệt đối với chất thải nguy hại nói chung và bùn thải mạ nói riêng đều chưa được ban hành.

Từ kết quả nghiên cứu của Luận án cho thấy, 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 % (tính theo CuSO_4). Kết quả này hứa hẹn tiềm năng thu hồi tài nguyên từ chất thải là bùn thải mạ, có khả năng là nguồn nguyên liệu có thể thay thế cho các nguồn khoáng sản tự nhiên phục vụ ngành luyện kim.

Với thành phần có chứa hỗn hợp giàu hydroxit, oxit và sunfat của kim loại nặng, cùng với đặc tính lý hóa như diện tích bề mặt, kích thước hạt và độ kết tinh... bùn thải mạ được một số nghiên cứu gần đây xác định là nguyên liệu tiềm năng để sản xuất các vật liệu chức năng như chất hấp phụ và xúc tác quang có giá trị gia tăng để xử lý nước thải. Diện tích bề mặt và khả năng phản ứng cao của các chất hấp phụ tạo ra từ bùn thải mạ cho phép hấp phụ hiệu quả các chất gây ô nhiễm như photphat, thuốc nhuộm và kim loại nặng [98], [99]. Trong một số nghiên cứu khác, bùn thải mạ đã được sử dụng để tổng hợp các vật liệu cải thiện quá trình phân hủy xúc tác quang các chất ô nhiễm hữu cơ [95]. Kết quả nghiên cứu của Luận án này cũng 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 như: 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.

Các kết quả nghiên cứu của Luận án cho thấy có thể tạo ra các vật liệu có giá trị từ các dòng chất thải như bùn thải mạ. Kim loại thu hồi có thể được tái sử dụng trực tiếp trong các hoạt động mạ hoặc các quy trình sản xuất khác, tạo thành chuỗi cung ứng khép vòng kín. Điều này phù hợp với các nguyên tắc của cộng sinh công nghiệp, trong đó chất thải từ một quy trình trở thành đầu vào cho một quy trình khác.

Như một số nghiên cứu khác, kết quả nghiên cứu của Luận án cho thấy việc nâng cao giá trị của bùn thải mạ bằng cách tạo thành vật liệu chức năng mang lại lợi ích kép cho môi trường: giảm chất thải nguy hại và sản xuất vật liệu để kiểm soát ô nhiễm. Tuy nhiên, quá trình nghiên cứu cũng đã nhận thấy một số thách thức đó là:

- Về kỹ thuật, tính không đồng nhất của bùn thải mạ có thể là trở ngại đầu tiên. Bên cạnh đó là độc tính của các dòng sản phẩm phụ tạo ra, điều này đòi hỏi các bước tiền xử lý phù hợp.

- Về kinh tế, khi so sánh với chất hấp phụ hoặc chất xúc tác quang thương mại, vật liệu có nguồn gốc từ bùn thải mạ có hiệu quả xử lý cao hơn. Tuy nhiên, việc mở rộng quy mô đòi hỏi cần phải có nghiên cứu chi tiết hơn.

- 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. Các tính toán về giá trị kinh tế, các vấn đề ô nhiễm thứ cấp cần tiếp tục được nghiên cứu chi tiết để đề xuất mô hình ứng dụng trong thực tiễn phù hợp và hiệu quả, đồng thời cung cấp luận chứng khoa học để hoàn thiện hệ thống pháp luật của Việt Nam trong lĩnh vực tái sử dụng chất thải nói chung và tái sử dụng bùn thải mạ nói riêng hiện còn đang thiếu đồng bộ, thiếu quy định, hướng dẫn cụ thể.

Mặc dù vậy, kết quả nghiên cứu của Luận án này, cùng như một số nghiên cứu khác cho thấy những triển vọng trong việc tích hợp vật liệu có nguồn gốc từ bùn thải mạ vào khuôn khổ KTTH như: kết hợp hấp phụ và xúc tác quang trong xử lý nước thải.

Bùn thải mạ, trước đây chỉ được coi là chất thải nguy hại, là một loại vật chất có giá trị kinh tế và tài nguyên đáng kể trong khuôn khổ của nền KTTH. Với các

công nghệ thu hồi tiên tiến, khuôn khổ pháp lý hỗ trợ, dòng chất thải này ngày càng được chuyển đổi thành một nguồn tài nguyên thứ cấp có giá trị nhưng cùng với đó cần phải đổi mới công nghệ, cải cách pháp lý, hàng rào kỹ thuật và phát triển các mô hình kinh doanh bền vững phù hợp với các mục tiêu về môi trường và kinh tế.

Quá trình chuyển đổi sang nền KTTH yêu cầu phải có sự thay đổi mang tính hệ thống về cách thức sản xuất, tiêu thụ và quản lý vật liệu sau sử dụng. 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 cụ thể sau:

- Cải thiện cách thức phân loại theo quy định: quá trình thu hồi tài nguyên có thể được thúc đẩy bằng cách xem xét lại việc phân loại bùn thải mạ đã được xử lý hoặc dưới điều kiện cụ thể để thay đổi khái niệm từ "chất thải nguy hại" cần phải được xử lý theo quy định thành "nguyên liệu thô thứ cấp có thể thu hồi" để sản xuất vật chất nếu đáp ứng ngưỡng về môi trường và an toàn. Để làm được như vậy, cần xây dựng các yêu cầu kỹ thuật về nguyên liệu thô là bùn thải mạ dựa trên mức độ tinh khiết, thành phần và tiềm năng sử dụng an toàn trên cơ sở tham khảo chỉ thị khung về chất thải của EU (Chỉ thị 2008/98/EC).

- Tiêu chuẩn thu hồi và tái chế: xây dựng và ban hành 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, bao gồm cả tiêu chuẩn phát thải và an toàn cho cơ sở sản xuất có sử dụng bùn thải mạ, phơi nhiễm nghề nghiệp và xả chất thải.

- Nghiên cứu, đổi mới và xây dựng năng lực: hỗ trợ thay đổi công nghệ và năng lực của các liên quan trong việc quản lý bùn thải mạ. Các chương trình nghiên cứu và phát triển công nghệ thu hồi tiên tiến cần phải khuyến khích. Các chương trình đào tạo kỹ thuật cho doanh nghiệp vừa và nhỏ về các hoạt động xử lý và tái chế an toàn cần được tổ chức và duy trì. Các dự án thí điểm và trình diễn công nghệ để mở rộng các mô hình thành công cần được triển khai.

- Hệ thống giám sát và báo cáo tích hợp: đảm bảo tính minh bạch trong suốt vòng đời của bùn thải mạ. Cần thiết lập một hệ thống giám sát kỹ thuật số để tạo ra,

vận hành, xử lý và thu hồi bùn thải mạ. Có thể đánh giá nội dung này qua các chỉ số hiệu suất như tỷ lệ thu hồi kim loại, tỷ lệ chất thải so với tài nguyên và lượng khí thải trong vòng đời... Quy định về vận hành chất thải của EU về theo dõi và báo cáo về hoạt động vận chuyển chất thải xuyên biên giới, có thể được điều chỉnh để phục vụ cho bùn thải mạ.

- Cộng sinh công nghiệp: nhằm thúc đẩy trao đổi vật liệu địa phương và hệ thống công nghiệp khép kín. Các khu công nghiệp sinh thái là nơi bùn thải mạ được xử lý và tái sử dụng bởi các ngành công nghiệp lân cận (ví dụ hoàn thiện kim loại, điện tử...).

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 ≈ 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 trấu (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, $C_0 = 20$ 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 °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./.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt:

1. Bộ Công Thương (2022), *Báo cáo tình hình sản xuất công nghiệp và hoạt động thương mại của Việt Nam năm 2022*.
2. Nguyễn Gia Cường, Lê Văn Giang, Nguyễn Trường Huỳnh (2023), "Thu hồi tài nguyên từ chất thải ngành công nghiệp mạ tại Việt Nam theo hướng kinh tế tuần hoàn và bền vững", *Tạp chí Môi trường* (7/2023), trang 70-73.
3. Phạm Ngọc Hà, Dương Hồng Anh (2015), "Xác định dư lượng kháng sinh Floquinolon trong nước, bùn và tôm tại khu vực nuôi tôm quảng canh Giao An, Giao Thủy, Nam Định", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*. 31(1), pp. 1-7.
4. N T T Hoa, C N Linh, C V Hưng, P T Đức, N T A Hường, P T N Mai, P H Đông (2009), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ sunfua trên vật liệu bùn thải sắt hydroxit", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 24 (số 1)*.
5. Trần Minh Hoàng (2001), "Công nghệ mạ điện", *Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, Hà Nội*.
6. Nguyễn Thị Thu Huyền (2016), *Nghiên cứu thu hồi kim loại đồng từ bùn thải công nghiệp điện tử bằng phương pháp điện hóa*, Luận án tiến sĩ, Viện Đào tạo sau đại học, Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội.
7. Nguyễn Mạnh Khải, P T Thúy, N T Hà, T V Sơn, N X Huân, N T Hạnh, T T H Nga, L T H Oanh, C A Tú (2022), *Nghiên cứu xây dựng mô hình công nghệ khả thi quy mô pilot để xử lý bùn thải công nghiệp giàu kim loại nặng theo hướng tận thu tài nguyên, tiết kiệm năng lượng*, Bộ Khoa học và Công nghệ.
8. Nguyễn Mạnh Khải, Phạm Thị Thúy, Nguyễn Thị Kim Thái (2016), "Quản lý tài nguyên chất thải rắn", *Nhà Xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, trang 42-46*.
9. Nguyễn Thị Mai (2025), *Nghiên cứu tận dụng bùn đỏ để xử lý dư lượng kháng sinh trong môi trường nước*, Luận án tiến sĩ, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
10. Thủ tướng Chính phủ (2014), *Quyết định số 880/QĐ-TTg của Việt Nam về phê duyệt Quy hoạch tổng thể phát triển ngành công nghiệp Việt Nam đến năm 2020, tầm nhìn đến năm 2030*.
11. Thủ tướng Chính phủ (2018), "Quyết định số 27/2018/QĐ-TTg của Việt Nam về ban hành hệ thống ngành kinh tế Việt Nam".

12. Tổng cục Thống kê (2022), "Kết quả hoạt động đầu tư nước ngoài tại Việt Nam giai đoạn 2016 - 2020", *Nhà xuất bản Thống kê, Hà Nội*.
13. Đông Thu Vân (2011), *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải công nghiệp mạ điện tại cụm công nghiệp Phùng, Hà Nội*", Luận văn Thạc sĩ ngành Khoa học Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.

Tiếng Anh

14. Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., Walker, G. M. (2006), "Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies", *Water Res.* 40(14), pp. 2645-58.
15. Alameri, Ameer A, Alfilh, Raed HC, Awad, Sameer A, Zaman, Gaffar Sarwar, Al-Musawi, Tariq J, Joybari, Maryam Masoumi, Balarak, Davoud, McKay, Gordon (2024), "Ciprofloxacin adsorption using magnetic and ZnO nanoparticles supported activated carbon derived from *Azolla filiculoides* biomass", *Biomass Conversion and Biorefinery.* 14(21), pp. 27001-27014.
16. Anh, Hoang Quoc, Le, Thi Phuong Quynh, Da Le, Nhu, Lu, Xi Xi, Duong, Thi Thuy, Garnier, Josette, Rochelle-Newall, Emma, Zhang, Shurong, Oh, Neung-Hwan, et al. (2021), "Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives", *Science of The Total Environment.* 764, pp. 142865.
17. Asiabi, Hamid, Yamini, Yadollah, Shamsayei, Maryam, Tahmasebi, Elham (2017), "Highly selective and efficient removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: A comparative study", *Chemical Engineering Journal.* 323, pp. 212-223.
18. Aslam, Tooba, Masindi, Vhahangwele, Ahmad, Abdulbari A, Chatzisyneon, Efthalia (2023), "Valorization of acid mine drainage into an iron catalyst to initiate the solar photo-Fenton treatment of municipal wastewater", *Environments.* 10(8), pp. 132.
19. Awual, Md Rabiul (2017), "New type mesoporous conjugate material for selective optical copper (II) ions monitoring & removal from polluted waters", *Chemical Engineering Journal.* 307, pp. 85-94.

20. Balarak, D., Mengelizadeh, N., Rajiv, P., Chandrika, K. (2021), "Photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles loaded on graphene oxide", *Environ Sci Pollut Res Int.* 28(36), pp. 49743-49754.
21. Bengtsson-Palme, Johan, Larsson, DG Joakim (2016), "Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation", *Environment international.* 86, pp. 140-149.
22. Bennett, Gary F (2004), "Practical Handbook of Material Flow Analysis: Paul H. Brunner, Helmut Rechberger; Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 2003, 332 pages, US \$119.95, ISBN 1-5667-0604-1", *Journal of Hazardous Materials.* 108(1), pp. 141-141.
23. Bian, Yongning, Yuan, Qian, Zhu, Guocheng, Ren, Bozhi, Hursthouse, Andrew, Zhang, Peng (2018), "Recycling of Waste Sludge: Preparation and Application of Sludge-Based Activated Carbon", *International Journal of Polymer Science.* 2018(1), pp. 8320609.
24. Cao, Zhenbang, Zhang, Jia, Zhou, Jizhi, Ruan, Xiuxiu, Chen, Dan, Liu, Jianyong, Liu, Qiang, Qian, Guangren (2017), "Electroplating sludge derived zinc-ferrite catalyst for the efficient photo-Fenton degradation of dye", *Journal of environmental management.* 193, pp. 146-153.
25. Cargnello, Matteo, Gordon, Thomas R, Murray, Christopher B (2014), "Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals", *Chemical reviews.* 114(19), pp. 9319-9345.
26. Cavallo, Marino, Cencioni, Daniele (2017), "*Circular economy, benefits and good practices*". Edizioni Ambiente.
27. Chakraborty, Rajat, Das, Sujit Kumar, Sarkar, Aritro, Sondhi, Kartik (2022), "Environmental impact assessment of sustainable methyl stearate (biodiesel) synthesis employing fly ash supported tin oxide catalyst", *Cleaner Chemical Engineering.* 4, pp. 100077.
28. Chen, Yangwen, Wu, Yue, Zhang, Ying, Huang, Shouqiang, Lv, Hongying, Chen, Jian, Zhai, Yongheng, Cheng, Jiehong, Pan, Junli (2022), "Cu-based heterostructure photocatalysts derived from Cu sludge and municipal sewage sludge for efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol", *Chemical Engineering Journal.* 429, pp. 132140.

29. Chen, Ying-Liang, Chang, Juu-En, Lai, Yi-Chieh, Ko, Ming-Sheng (2012), "Effects of sintering atmosphere on cement clinkers produced from chromium-bearing sludge", *Journal of the Air & Waste Management Association*. 62(5), pp. 597-583.
30. Chiou, Cary T (2003), "*Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*". John Wiley & Sons.
31. Creswell, John W (2003), "*Research design: Qualitative, quantitative and mixed methods approaches*". Sage publications.
32. Dada, MA, Majemite, MT, Obaigbena, A, Oliha, JS, Biu, PW (2024), "Zero-waste initiatives and circular economy in the US: A review: Exploring strategies, outcomes, and challenges in moving towards a more sustainable consumption model", *International Journal of Science and Research Archive*. 11(1), pp. 204-221.
33. Dao, Hien Van, Hoang, Trang Minh, Nguyen, Mai Thi, Dang, Thanh Van, Nguyen, Dung Manh, Tran, Huong Thi, Nguyen, Khai M, Tran, Hang TM (2025), "Recycling electroplating sludge as an efficient photocatalyst for degradation of ciprofloxacin in aqueous solution", *Journal of the Air & Waste Management Association*. 75(3), pp. 252-265.
34. Di Mauro, A., Cantarella, M., Nicotra, G., Pellegrino, G., Gulino, A., Brundo, M. V., Privitera, V., Impellizzeri, G. (2017), "Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications", *Sci Rep*. 7, pp. 40895.
35. Eghbali, Paria, Hassani, Aydin, Waławek, Stanisław, Lin, Kun-Yi Andrew, Sayyar, Zahra, Ghanbari, Farshid (2024), "Recent advances in design and engineering of MXene-based catalysts for photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation processes: a state-of-the-art review", *Chemical Engineering Journal*. 480, pp. 147920.
36. El-saied, Hend Al-aidy, El-Fawal, Esraa M (2021), "Green superabsorbent nanocomposite hydrogels for high-efficiency adsorption and photo-degradation/reduction of toxic pollutants from waste water", *Polymer Testing*. 97, pp. 107134.
37. Elez, Loris, Orescanin, Visnja, Sofilic, Tahir, Mikulic, Nenad, Ruk, Damir (2008), "Application of alkaline solid residue of electric arc furnace dust for

- neutralization/purification of electroplating wastewaters", *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 43(12), pp. 1417-1423.
38. Farahmandjou, Majid, Khodadadi, Abolfazl, Yaghoubi, Mojtaba (2020), "Low concentration iron-doped alumina (Fe/Al₂O₃) nanoparticles using co-precipitation method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 33(11), pp. 3425-3432.
 39. Feng, Ningchuan, Guo, Xueyi, Liang, Sha (2009), "Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel", *Journal of Hazardous Materials*. 164(2-3), pp. 1286-1292.
 40. Gauba, Pammi, Saxena, Arushi (2023), "Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation", *CABI Reviews*(2023).
 41. Ghasemi, M, Ghasemi, N, Zahedi, G, Alwi, SR Wan, Goodarzi, M, Javadian, H (2014), "Kinetic and equilibrium study of Ni (II) sorption from aqueous solutions onto Peganum harmala-L", *International Journal of Environmental Science and Technology*. 11(7), pp. 1835-1844.
 42. Hassani, Aydin, Faraji, Masoud, Eghbali, Paria (2020), "Facile fabrication of mpg-C₃N₄/Ag/ZnO nanowires/Zn photocatalyst plates for photodegradation of dye pollutant", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 400, pp. 112665.
 43. He, Qianqian, Xie, Chunsheng, Gan, Dexin, Xiao, Chun (2020), "The efficient degradation of organic pollutants in an aqueous environment under visible light irradiation by persulfate catalytically activated with kaolin-Fe₂O₃", *Rsc Advances*. 10(1), pp. 43-52.
 44. Holkar, Chandrakant R, Jadhav, Ananda J, Pinjari, Dipak V, Mahamuni, Naresh M, Pandit, Aniruddha B (2016), "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches", *Journal of environmental management*. 182, pp. 351-366.
 45. <https://doi.org/10.1002/wer.10781> (2022), "Application of visible light active photocatalysis for water contaminants: A review".
 46. Hu, Huimin, Li, Xuewei, Huang, Pengwu, Zhang, Qiwu, Yuan, Wenyi (2017), "Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate", *Journal of environmental management*. 203, pp. 1-7.

47. Hu. Y., et al (2021), "Sustainable recovery of metals from spent electroplating sludge: A circular economy perspective", pp. *Journal of Cleaner Production* Vol. 278, 123965.
48. Huang, Kaihua, Wang, Lizhangzheng, Wen, Yong, He, Kuang, Zhang, Mingyang, Du, Jianwei, Hu, Xiaoying (2022), "Oxidation leaching of chromium from electroplating sludge: Ultrasonic enhancement and its mechanism", *Frontiers in Chemistry*. 10, pp. 958773.
49. Jiabao, Qin, Zhan, Qu, Hongyu, Chen, Zhihua, Wang, Qi, Han, Yuxin, Zhang, Hong, Zhang, Yidi, Gao, Ying, Zhang, et al. (2023), "Pyrometallurgy treatment of electroplating sludge, emulsion mud and coal ash: ZnAlFeO₄ spinel separation and stabilization in calcium metasilicate glass", *Journal of Environmental Management*. 329, pp. 117101.
50. Jiang, Huating, Li, Xiang, Bai, Junning, Pan, Weiyu, Luo, Zhongyu, Dai, Yingjie (2024), "Removal of ciprofloxacin lactate by phosphoric acid activated biochar: urgent consideration of new antibiotics for human health", *Chemical Engineering Science*. 283, pp. 119403.
51. Jo, Wan-Kuen, Lee, Joon Yeob, Selvam, N Clament Sagaya (2016), "Synthesis of MoS₂ nanosheets loaded ZnO-g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic applications", *Chemical Engineering Journal*. 289, pp. 306-318.
52. K. Hajime 2018 "Plating Tech Brings Innovations", *The government of Japan*, Website: https://www.japan.go.jp/tomodachi/2018/winter2018/plating_tech_brings_Innovations.html .
53. Khan, Idrees, Saeed, Khalid, Zekker, Ivar, Zhang, Baoliang, Hendi, Abdulmajeed H, Ahmad, Ashfaq, Ahmad, Shujaat, Zada, Noor, Ahmad, Hanif, et al. (2022), "Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation", *Water*. 14(2), pp. 242.
54. Kluczek, A., & Olszewski, P. (2017) "'Energy efficiency support in manufacturing enterprises - A survey of Polish firms'", *Energy Policy* Vol. 101, pp 371-385.
55. Koyuncu, Hülya, Kul, Ali Rıza (2014), "An investigation of Cu (II) adsorption by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and

- thermodynamic study", *Journal of environmental chemical engineering*. 2(3), pp. 1722-1730.
56. Langford, Bradley J, Soucy, Jean-Paul R, Leung, Valerie, So, Miranda, Kwan, Angela TH, Portnoff, Jacob S, Bertagnolio, Silvia, Raybardhan, Sumit, MacFadden, Derek R, et al. (2023), "Antibiotic resistance associated with the COVID-19 pandemic: a systematic review and meta-analysis", *Clinical Microbiology and Infection*. 29(3), pp. 302-309.
 57. Leyva-Hernández, Sandra Nelly, Arango-Ramírez, Paola Miriam, Gaviria-Marin, Magaly (2024), "Analysis green consumption concept from a bibliometric", *Cogent Business & Management*. 11(1), pp. 2422168.
 58. Li, Meng, Ji, Dengyu, Pamudji, Malvin Subroto, Lui, Ka Hei, Zhao, Yayi, Zhao, Gaoshen, Zhou, Shao-Qi, Mo, Ce-Hui, Han, Wei, et al. (2023), "Occurrence, risk, and treatment of ciprofloxacin and clarithromycin in drainage", *Chemical Engineering Journal*. 466, pp. 142968.
 59. Li, Y. Zhou and S. (1989), ""The research on the nature of the artificially modified bentonite products and their applications"", *the 2nd World Congress on Non-metallic Minerals, Beijing, China*. .
 60. Li, Yingliu, Zhu, Jianzhong, Yang, Ruihong, Shao, Min (2018), "Facile synthesis of Bi decorated 2D and 3D BiOBr micro-nanostructures with enhanced photocatalytic activity", *Micro & Nano Letters*. 13(7), pp. 1040-1045.
 61. Lim, Jihyun, Kang, Hee-Man, Kim, Lee-Hyung, Ko, Seok-Oh (2008), "Removal of heavy metals by sawdust adsorption: equilibrium and kinetic studies", *Environmental Engineering Research*. 13(2), pp. 79-84.
 62. Liu, Boning, Reckhow, David A (2015), "Disparity in disinfection byproducts concentration between hot and cold tap water", *Water Research*. 70, pp. 196-204.
 63. Liu, Xixiang, Wang, Hengyi, Wang, Chenxu, Zhao, Liyang, Pan, Honghui, Liu, Yan, Liang, Liying, Zhao, Chuanqi, Huang, Shiyong (2024), "Self-endowed magnetic photocatalysts derived from iron-rich sludge and its recycling in photocatalytic process for tetracycline degradation", *Bioresource Technology*. 395, pp. 130357.
 64. Liu, Xu, Liu, Hui-Lai, Cui, Kang-Ping, Dai, Zheng-Liang, Wang, Bei, Chen, Xing (2022), "Heterogeneous photo-Fenton removal of methyl orange using

- the sludge generated in dyeing wastewater as catalysts", *Water*. 14(4), pp. 629.
65. Liu, Yanwen, Khan, Asghar, Wang, Zhihua, Chen, Yu, Zhu, Suiyi, Sun, Tong, Liang, Dongxu, Yu, Hongbin (2020), "Upcycling of electroplating sludge to prepare erdite-bearing nanorods for the adsorption of heavy metals from electroplating wastewater effluent", *Water*. 12(4), pp. 1027.
 66. Long Le, Hoang, Jeong, Jinki, Lee, Jae-Chun, Pandey, Banshi D, Yoo, Jae-Min, Huyunh, Trung Hai (2011), "Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs)", *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*. 32(2), pp. 90-104.
 67. Lu, Chuchu, Bao, Zhimin, Qin, Chuanxiang, Dai, Lixing, Zhu, Aiping (2016), "Facile fabrication of heterostructured cubic-CuFe₂O₄/ZnO nanofibers (c-CFZs) with enhanced visible-light photocatalytic activity and magnetic separation", *RSC Advances*. 6(111), pp. 110155-110163.
 68. Mai, Nguyen Thi, Van Thanh, Dang, Huy, Nguyen Nhat, Bich, Do Danh, Hang, Tran Thi Minh, Hao, Ngo Huu, Khai, Nguyen Manh (2025), "Red mud supported on rice husk biochar as sono-photo-Fenton catalysts for degradation of ciprofloxacin in water", *Separation and Purification Technology*. 354, pp. 129039.
 69. Manojkumar, P, Pranav, S, Premchand, C, Lokeshkumar, E, Rameshbabu, N (2022), "Development of surface-modified galvanised steel as an immobilised photocatalyst for textile wastewater treatment", *Inorganic Chemistry Communications*. 145, pp. 110056.
 70. Medine, Gavin M, Zaikovskii, Vladimir, Klabunde, Kenneth J (2004), "Synthesis and adsorption properties of intimately intermingled mixed metal oxide nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*. 14(4), pp. 757-763.
 71. Meng, Xiangchao, Li, Zizhen, Zhang, Zisheng (2017), "Pd-nanoparticle-decorated peanut-shaped BiVO₄ with improved visible light-driven photocatalytic activity comparable to that of TiO₂ under UV light", *Journal of Catalysis*. 356, pp. 53-64.
 72. Mian, Md Manik, Liu, Guijian, Fu, Biao (2019), "Conversion of sewage sludge into environmental catalyst and microbial fuel cell electrode material: A review", *Science of The Total Environment*. 666, pp. 525-539.

73. Murray, Christopher JL, Ikuta, Kevin Shunji, Sharara, Fablina, Swetschinski, Lucien, Aguilar, Gisela Robles, Gray, Authia, Han, Chieh, Bisignano, Catherine, Rao, Puja, et al. (2022), "Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis", *The lancet*. 399(10325), pp. 629-655.
74. Nateq, Mohammad Hossein, Ceccato, Riccardo (2019), "Sol-gel synthesis of TiO₂ nanocrystalline particles with enhanced surface area through the reverse micelle approach", *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019(1), pp. 1567824.
75. Nguyen, Manh Dung, Nguyen, Thanh Binh, Thamilselvan, Annadurai, Nguyen, Thuy Giang, Kuncoro, Eko Prasetyo, Doong, Ruey-an (2022), "Fabrication of visible-light-driven tubular F, P-codoped graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 10(1), pp. 106905.
76. Nguyen, Manh Dung, Nguyen, Thanh Binh, Tran, Linh Hai, Nguyen, Thuy Giang, Fatimah, Is, Kuncoro, Eko Prasetyo, Doong, Ruey-An (2023), "Z-scheme S, B co-doped g-C₃N₄ nanotube@ MnO₂ heterojunction with visible-light-responsive for enhanced photodegradation of diclofenac by peroxy monosulfate activation", *Chemical Engineering Journal*. 452, pp. 139249.
77. Nguyen, Thuy Giang, Nguyen, Manh Dung, Do, Thi Lan, Dang, Van Thanh, Nguyen, Thanh-Binh, Huong, Vu Hoang (2024), "Efficient photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using in situ synthesized porous tubular boron-doped graphitic carbon nitride", *Surfaces and Interfaces*. 54, pp. 105009.
78. Obodo, Raphael M, Mbam, Sylvester M, Iwueke, David C, Ramzan, Muhamed, Ijeh, Rufus, Ahmad, Ishaq, Maaza, Maalik, Ezema, Fabian I (2022), "Annealing optimization of graphitized Co₃O₄@ CuO@ NiO composite electrodes for supercapacitor applications", *Energy Storage*. 4(5), pp. e347.
79. Orescanin, Visnja, Kollar, Robert, Mikelic, Ivanka Lovrencic, Nad, Karlo (2013), "Electroplating wastewater treatment by the combined electrochemical and ozonation methods", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 48(11), pp. 1450-1455.

80. Orescanin, Visnja, Mikelic, Luka, Lulic, Stipe, Nad, Karlo, Mikulic, Nenad, Rubcic, Mirta, Pavlovic, Gordana (2004), "Purification of electroplating wastewaters utilizing waste by-product ferrous sulfate and wood fly ash", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 39(9), pp. 2437-2446.
81. Palacio, Daniel A, Rivas, Bernabe L, Urbano, Bruno F (2018), "Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems", *Chemical Engineering Journal*. 351, pp. 85-93.
82. Pascariu, Petronela, Airinei, Anton, Olaru, Nicolae, Olaru, Liliana, Nica, Valentin (2016), "Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO–SnO₂ electrospun ceramic nanofibers", *Ceramics International*. 42(6), pp. 6775-6781.
83. Pearce, David W, Turner, R Kerry (1989), "*Economics of natural resources and the environment*". Johns Hopkins University Press.
84. Petrović, Jelena, Ercegović, Marija, Simić, Marija, Koprivica, Marija, Dimitrijević, Jelena, Jovanović, Aleksandar, Janković Pantić, Jovana (2024), "Hydrothermal carbonization of waste biomass: a review of hydrochar preparation and environmental application", *Processes*. 12(1), pp. 207.
85. Potting, José, Hekkert, Marko P, Worrell, Ernst, Hanemaaijer, Aldert (2017), "Circular economy: measuring innovation in the product chain".
86. Rajoria, Sonal, Vashishtha, Manish, Sangal, Vikas K (2022), "Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques", *Environmental Science and Pollution Research*. 29(48), pp. 72196-72246.
87. Rashed, M Nageeb, Eltahir, MA, Abdou, ANA (2017), "Adsorption and photocatalysis for methyl orange and Cd removal from wastewater using TiO₂/sewage sludge-based activated carbon nanocomposites", *Royal society open science*. 4(12), pp. 170834.
88. Rashed, MN, El Taher, MA, Fadlalla, SMM (2020), "Synthesis and photocatalytic application of drinking water treatment sludge@ TiO₂ composite for degradation of methylene blue Dye", *Pollution*. 6(4), pp. 785-799.
89. Rastgar, Saeedeh, Rezaei, Hassan, Younesi, Habibollah, Abyar, Hajar, Kordrostami, Ali (2024), "Photocatalytic degradation of methylene blue (MB) dye under UV light irradiation by magnetic diesel tank sludge (MDTS)", *Biomass Conversion and Biorefinery*. 14(17), pp. 20451-20462.

90. Shariati, Aref, Noei, Milad, Chegini, Zahra (2023), "Bacteriophages: The promising therapeutic approach for enhancing ciprofloxacin efficacy against bacterial infection", *Journal of Clinical Laboratory Analysis*. 37(9-10), pp. e24932.
91. Shuihab, Aliyah, Khalf, Surour (2018), "*Fabrication and characterization of nickel oxide nanoparticles/silicon NiO NPS/Si*", in *AIP conference proceedings*. of Conference. AIP Publishing LLC.
92. Su, Ruijing, Liang, Bo, Guan, Jie (2016), "Leaching effects of metal from electroplating sludge under phosphate participation in hydrochloric acid medium", *Procedia Environmental Sciences*. 31, pp. 361-365.
93. Sugiura, Erisa, Furukawa, Mai, Tateishi, Ikki, Katsumata, Hideyuki, Kaneco, Satoshi (2022), "Development of Ag/Ag₂O/ZnO photocatalyst and their photocatalytic activity towards dibutyl phthalate decomposition in water", *Journal of the Air & Waste Management Association*. 72(10), pp. 1137-1152.
94. Sun, Mingzhi, Guo, Pengyao, Wang, Min, Ren, Fengyu (2019), "The effect of pH on the photocatalytic performance of BiVO₄ for phenol mine sewage degradation under visible light", *Optik*. 179, pp. 672-679.
95. Tang, Yuanyuan, Chan, Siu-Wai, Shih, Kaimin (2014), "Copper stabilization in beneficial use of waterworks sludge and copper-laden electroplating sludge for ceramic materials", *Waste Management*. 34(6), pp. 1085-1091.
96. Toan, Tran Quoc, Ngan, Tran Kim, Huong, Do Tra, Le, Phuoc-Anh, Thuy, Nguyen Thi, Huy, Nguyen Nhat, Thanh, Dang Van, Khai, Nguyen Manh, Thi Mai, Nguyen (2023), "Green and Facile synthesis of porous SiO₂@ C adsorbents from rice husk: preparation, characterization, and their application in removal of reactive Red 120 in aqueous solution", *ACS omega*. 8(11), pp. 9904-9918.
97. Wahyuni, E, Aprilita, Nurul Hidayat, Hatimah, H, Wulandari, AM, Mudasir, M (2015), "Removal of toxic metal ions in water by photocatalytic method", *American Chemical Science Journal*. 5(2), pp. 194-201.
98. Wang, Liya, Qi, Chunyan, Wang, Lidan, Wang, Tingcai, Lei, Yi, Zeng, Xuefang, Liu, Jiafei, Liang, Xuxia, Huang, Lixin, et al. (2020), "Rapid screening and quantification of multi-class multi-residue veterinary drugs in pork by a modified QuEChERS protocol coupled to UPLC-Q-Orbitrap HRMS", *Current Analytical Chemistry*. 16(7), pp. 863-879.

99. Wang, S, Zhang, J, Dou, S, Wang, Y, Xie, Z (2008), "Adsorption of Cu (II) on synthetic Fe, Mn, Al-oxides minerals and its influencing factors", *J. Agron. Environ. Sci.* 27, pp. 937-943.
100. Wang, Xuchao, Ding, Chengyi, Long, Hongming, Peng, Cheng, Xu, Xiaoqing, Wu, Yuxi, Yan, Zhiming, Jiang, Feng, Chang, Rende, et al. (2025), "Dye wastewater treatment through adsorption-photocatalysis using electroplating sludge-derived NiFe₂O₄@ C catalyst", *Separation and Purification Technology.* 354, pp. 128894.
101. Wilkinson, John L, Boxall, Alistair BA, Kolpin, Dana W, Leung, Kenneth MY, Lai, Racliffe WS, Galbán-Malagón, Cristóbal, Adell, Aiko D, Mondon, Julie, Metian, Marc, et al. (2022), "Pharmaceutical pollution of the world's rivers", *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 119(8), pp. e2113947119.
102. Xingxing Chen, Liya Fu, Yin Yu, Changyong Wu, Min Li, Jin Yang, Ying Chen, Xiaoguang Jin, Panxin Wang, (2021), "Recent Development in Sludge Biochar-Based Catalysts for Advanced Oxidation Processes of Wastewater", <https://doi.org/10.3390/catal11111275>.
103. Zhang, Fu-Shen, Itoh, Hideaki (2003), "Adsorbents made from waste ashes and post-consumer PET and their potential utilization in wastewater treatment", *Journal of hazardous materials.* 101(3), pp. 323-337.
104. Zhang, Yangyang, Ram, Manoj K, Stefanakos, Elias K, Goswami, D Yogi (2012), "Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires", *Journal of Nanomaterials.* 2012(1), pp. 624520.
105. Zhou, Zhenxing, Zhang, Lijuan, Yan, Bo, Wu, Jinxiong, Kong, Dehui, Romanovski, Valentin, Ivanets, Andrei, Li, Hongling, Chu, Shasha, et al. (2024), "Removal of chromium from electroplating sludge by roasting-acid leaching and catalytic degradation of antibiotics by its residue", *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 12(1), pp. 111754.
106. Żuromska-Witek, Barbara, Żmudzki, Paweł, Szłószarczyk, Marek, Abram, Michał, Maślanka, Anna, Hubicka, Urszula (2022), "Study of oxidation of ciprofloxacin and pefloxacin by ACVA: identification of degradation products by mass spectrometry and bioautographic evaluation of antibacterial activity", *Processes.* 10(5), pp. 1022.

107. Huong, Thi Mai Pham, Con, Hong Tran, Dung, Thi Tran (2017), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ As (V) trong môi trường nước bằng bã bùn đỏ Tây Nguyên sau tách loại hoàn toàn nhôm và các thành phần tan trong kiềm", *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*. 33(1).
108. Lien, La Thi Quynh, Hoa, Nguyen Quynh, Chuc, Nguyen Thi Kim, Thoa, Nguyen Thi Minh, Phuc, Ho Dang, Diwan, Vishal, Dat, Nguyen Thanh, Tamhankar, Ashok J, Lundborg, Cecilia Stålsby (2016), "Antibiotics in wastewater of a rural and an urban hospital before and after wastewater treatment, and the relationship with antibiotic use—a one year study from Vietnam", *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 13(6), pp. 588. doi.org/10.3390/ijerph13060588.
109. Obodo, Raphael M, Mbam, Sylvester M, Iwueke, David C, Ramzan, Muhamed, Ijeh, Rufus, Ahmad, Ishaq, Maaza, Maalik, Ezema, Fabian I (2022), "Annealing optimization of graphitized Co₃O₄@ CuO@ NiO composite electrodes for supercapacitor applications", *Energy Storage*. 4(5), pp. e347. doi.org/10.1002/est2.347.
110. Qiao, Hongxia, Wei, Zhiqiang, Yang, Hua, Zhu, Lin, Yan, Xiaoyan (2009), "Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method", *Journal of Nanomaterials*. 2009, pp. 1-5.
111. Toan, Tran Quoc, Ngan, Tran Kim, Huong, Do Tra, Le, Phuoc-Anh, Thuy, Nguyen Thi, Huy, Nguyen Nhat, Thanh, Dang Van, Khai, Nguyen Manh, Thi Mai, Nguyen (2023), "Green and Facile Synthesis of Porous SiO₂@ C Adsorbents from Rice Husk: Preparation, Characterization, and Their Application in Removal of Reactive Red 120 in Aqueous Solution", *ACS omega*.
112. Tokoro, Chiharu, Suzuki, Shinya, Haraguchi, Daisuke, Izawa, Sayaka (2014), "Silicate removal in aluminum hydroxide co-precipitation process", *Materials*. 7(2), pp. 1084-1096. doi.org/10.3390/ma7021084.

**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 huỷ ciprofloxacin trong dung dịch nước từ bùn thải mạ điện và chất xúc tác quang phân huỷ 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.

PHỤ LỤC 1: XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CIP

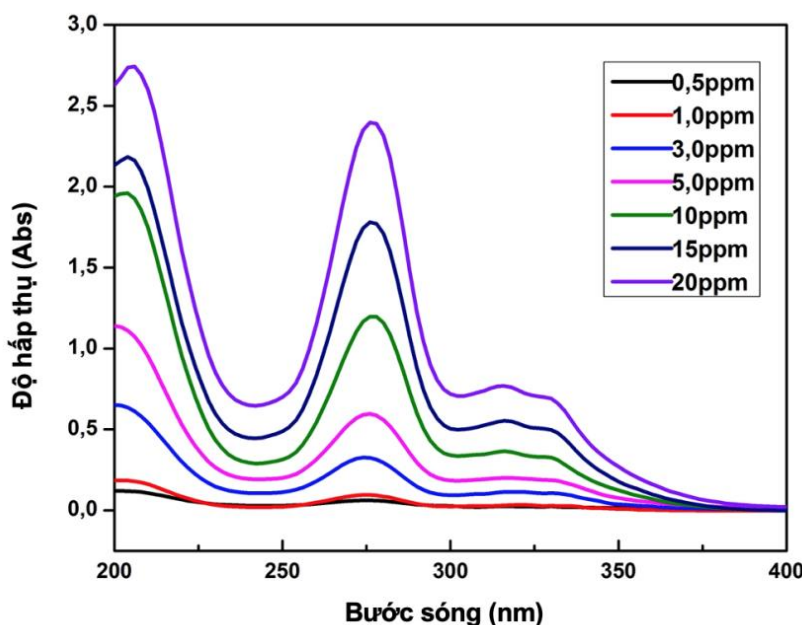
Các bước xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ CIP gồm:

- *Bước 1:* Chuẩn bị một dãy các mẫu CIP với nồng độ: 0,5 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L.

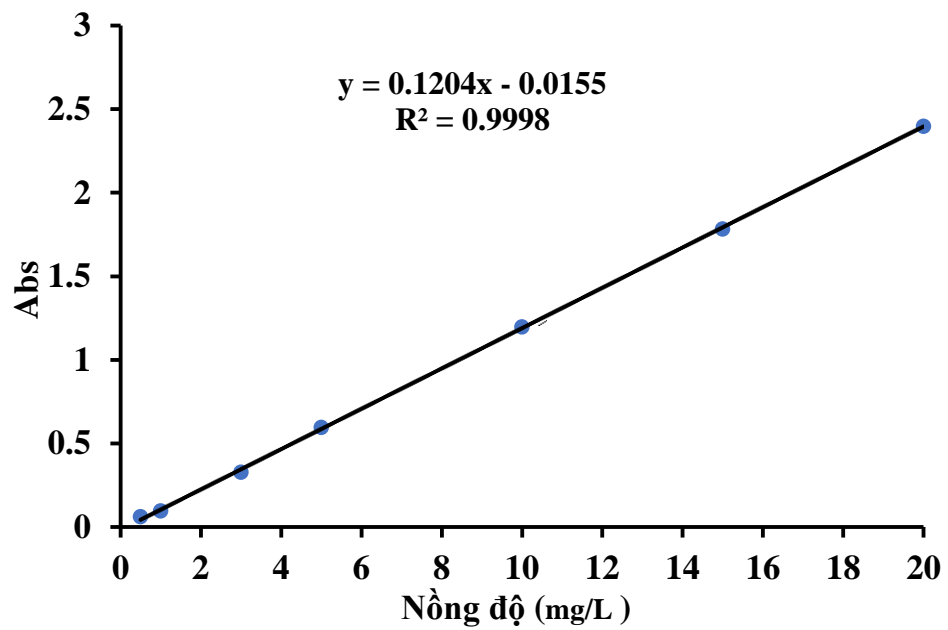
- *Bước 2:* Tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch CIP ở các giá trị nồng độ trên ở bước sóng từ bước sóng 200 - 400 nm nhận giá trị độ hấp thụ (Abs) tại bước sóng $\lambda_{\max} = 270$ nm. Dựa vào các giá trị độ hấp thụ thu được xây dựng được đường chuẩn xác định nồng độ CIP trong dung dịch. Kết quả xây dựng đường chuẩn nồng độ CIP được trình bày trong Bảng 1 và Hình 1, 2.

Bảng 1: Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ CIP

Nồng độ CIP (mg/L)	0,5	1,0	3,0	5,0	10	15	20
Độ hấp thụ (đvty)	0,062	0,095	0,327	0,596	1,197	1,781	2,397



Hình 1. Phổ hấp thụ CIP ở các nồng độ khác nhau



Hình 2. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ CIP

Từ kết quả ở Hình 2 thu được phương trình đường chuẩn $y = 0,1204x - 0,0155$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,9998$ được sử dụng để xác định nồng độ của các dung dịch CIP trong Luận án.

PHỤ LỤC 2:
XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ MB

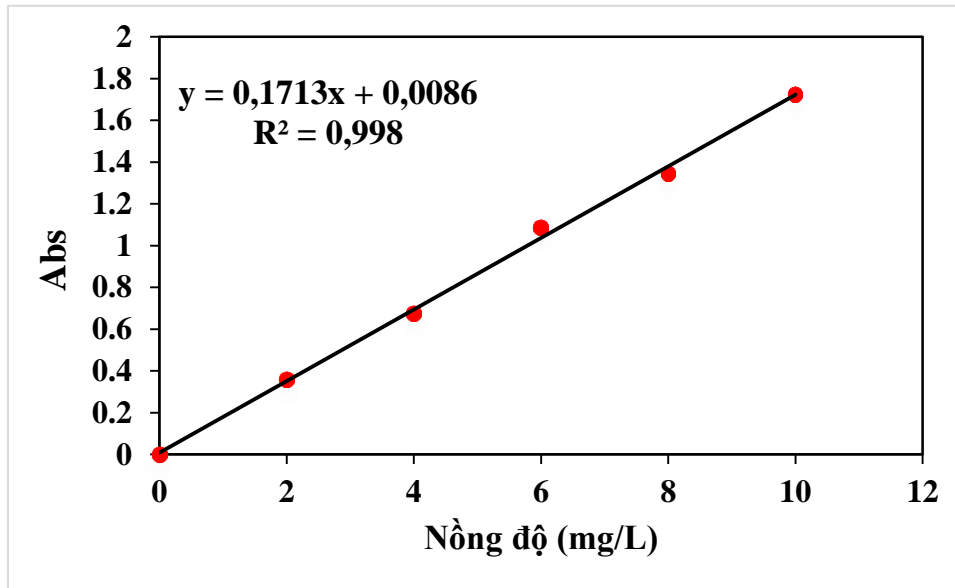
Các bước xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ MB gồm:

- *Bước 1:* Chuẩn bị một dãy các mẫu MB với nồng độ: 2mg/L, 4mg/L, 6mg/L, 8mg/L, 10mg/L.

- *Bước 2:* Tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch MB ở các giá trị nồng độ trên ở bước sóng từ bước sóng 400 – 800 nm, tốc độ quét từ 400 nm/giây, nhận giá trị độ hấp thụ (Abs) tại bước sóng $\lambda_{\max} = 665$ nm. Dựa vào các giá trị độ hấp thụ thu được ta xây dựng được đường chuẩn xác định nồng độ MB trong dung dịch. Kết quả xây dựng đường chuẩn nồng độ MB được trình bày trong Bảng 2 và Hình 3.

Bảng 2. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ MB

Nồng độ MB (mg/L)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Độ hấp thụ (đvty)	0	0,36	0,6774	1,087	1,347	1,724



Hình 3. Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ MB

Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ MB (Hình 3) cho thấy hệ số tương quan $R^2 = 0.998$ của đường chuẩn cho phép ta có thể sử dụng đường chuẩn $y=0,1713+0,0086$ để xác định nồng độ của các dung dịch MB trước và sau khi khảo sát.