

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT  
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



**ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP  
NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU HIỆU QUẢ KHỬ MÀU BẰNG VẬT LIỆU  
XÚC TÁC QUANG KẾT HỢP GLYEROL DƯỚI ÁNH  
SÁNG MẶT TRỜI**

**GVHD: HOÀNG THỊ TUYẾT NHUNG  
SVTH: NGÔ NGỌC QUANG  
MSSV: 15150121  
SVTH: NGUYỄN TRUNG TÌNH  
MSSV: 15150138**



**Tp. Hồ Chí Minh, tháng 8/2019**





# LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin gửi lời cảm ơn đến T.S Hoàng Thị Tuyết Nhung, người đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ, động viên chúng tôi trong quá trình thực hiện luận văn. Sự tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và động viên của Cô đã giúp đỡ chúng tôi rất nhiều trong việc hoàn thành tốt luận văn này.

Chúng tôi xin cảm ơn các Thầy, Cô giáo Khoa Công nghệ Hoá học và Thực Phẩm – Trường Đại học Sư Phạm Kỹ Thuật Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ và tạo điều kiện thuận lợi cho chúng tôi trong quá trình thực hiện thí nghiệm. Đồng thời, xin gửi lời cảm ơn đến anh Lê Thanh An đã chỉ dẫn và truyền đạt kiến thức nền tảng cho nghiên cứu, các bạn sinh viên khóa 2015, 2016, 2017 đang làm việc tại Phòng thí nghiệm môi trường Bộ môn Công nghệ Kỹ thuật Môi trường – Trường Đại học Sư Phạm Kỹ Thuật Thành phố Hồ Chí Minh đã giúp đỡ chúng tôi trong quá trình thực hiện đồ án tốt nghiệp này.

Chúng tôi cũng gửi lời biết ơn đến gia đình, những người đã cổ vũ và động viên chúng tôi thực hiện tốt Luận văn này. Ngoài ra, chúng tôi xin cảm ơn người thân và bạn bè đã giúp đỡ chúng tôi trong suốt thời gian qua.

Xin chân thành cảm ơn tất cả những gì tốt đẹp mà thầy cô và mọi người đã làm cho chúng tôi không chỉ trong thời gian làm khóa luận mà là suốt bốn năm học tập tại ngôi trường này.

*TP. Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 07 năm 2019*

*Sinh viên thực hiện*

Ngô Ngọc Quang

Nguyễn Trung Tình

# TÓM TẮT

Hiện nay, ô nhiễm môi trường đã để lại những hậu quả tiêu cực cho cuộc sống của con người. Quá trình phân hủy các chất hữu cơ mà gây ảnh hưởng đến sức khỏe của con người, trở thành tâm điểm nghiên cứu của các nhà khoa học trên toàn thế giới. Để giải quyết vấn đề này nhiều phương pháp được áp dụng nhưng ứng dụng phương pháp quang hóa xúc tác, đặc biệt là quang hóa xúc tác sử dụng chất bán dẫn chiếm ưu thế hơn phương pháp oxy hóa thông thường để phân hủy các chất độc hại thành các chất không gây độc. Bởi các chất bán dẫn có ưu điểm như: giá thành rẻ, không độc hại, điện tích bề mặt lớn, phổ hấp thụ rộng với hệ số hấp thụ cao, tính có thể thay đổi khi giảm kích thước, pha tạp, có thể tái sử dụng nhiều lần mà không mất đi hoạt tính xúc tác quang hóa. Hơn nữa, các hạt bán dẫn được có thể cố định lên các vật thể khác trong một lò phản ứng mà vẫn giữ đặc tính xúc tác khi lặp đi lặp lại chu trình xúc tác.

Trong nghiên cứu này, vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  được điều chế bằng phương pháp sol gel sau đó phủ lên hạt kính cường lực bằng phương pháp nhúng. Vật liệu xúc tác quang được đánh giá đặc tính thông qua nhiều phương pháp như xác định hình thái bề mặt vật liệu, xác định cấu trúc tinh thể. Sau đó, hạt kính phủ vật liệu được nhồi vào mô hình đã thiết kế và kết hợp glycerol để đánh giá hiệu quả xử lý độ màu methyl orange dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả cho thấy thời gian lưu nước là 7 phút, hàm lượng glycerol là 0.5 g/L thì đạt hiệu quả xử lý methyl orange (nồng độ nhỏ hơn 0.03 g/L) là trên 60%. Sau đó vật liệu được áp dụng trên mẫu nước thải dệt nhuộm thực tế và mang lại một số kết quả khả quan trong xử lý màu cho thấy tiềm năng ứng dụng cho ngành dệt nhuộm ở Việt Nam.

# LỜI CAM ĐOAN

Chúng tôi tên là Ngô Ngọc Quang và Nguyễn Trung Tình là sinh viên khóa 2015 chuyên ngành Công nghệ Kỹ thuật Môi trường, mã số sinh viên 15150121 và 15150138. Chúng tôi xin cam đoan: đồ án tốt nghiệp này là công trình nghiên cứu khoa học thực sự của bản thân chúng tôi, được thực hiện dưới sự hướng dẫn của T.S Hoàng Thị Tuyết Nhung.

Các thông tin tham khảo trong đề tài này được thu thập từ những nguồn đáng tin cậy, đã được kiểm chứng, được công bố rộng rãi và được chúng tôi trích dẫn nguồn gốc rõ ràng ở phần Danh mục tài liệu tham khảo. Các kết quả nghiên cứu trong đồ án này là do chính chúng tôi thực hiện một cách nghiêm túc, trung thực và không trùng lặp với các đề tài khác.

Chúng tôi xin được lấy danh dự và uy tín của bản thân để đảm bảo cho lời cam đoan này.

*TP.Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 07 năm 2019*

Sinh viên thực hiện

Ngô Ngọc Quang

Nguyễn Trung Tình

# MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	i
TÓM TẮT.....	ii
LỜI CAM ĐOAN.....	iii
MỤC LỤC.....	iv
DANH MỤC BẢNG.....	vii
DANH MỤC HÌNH.....	vii
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT.....	x
<b>MỞ ĐẦU.....</b>	<b>1</b>
1. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI.....	2
2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC.....	3
3. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU.....	4
4. PHƯƠNG PHÁP THỰC HIỆN.....	4
5. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU.....	5
6. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU.....	5
<b>CHƯƠNG 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT.....</b>	<b>7</b>
1.1. TỔNG QUAN VỀ $TiO_2$ .....	7
1.1.1. Cấu trúc pha tinh thể của $TiO_2$ và các tính chất của $TiO_2$ .....	7
1.1.1. <i>Quá trình quang xúc tác của <math>TiO_2</math></i> .....	8
1.2. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU BIẾN TÍNH $TiO_2$ .....	10
1.2.1. <i>Biến tính bằng oxit <math>SiO_2</math></i> .....	11
1.2.2. <i>Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ của vật liệu biến tính <math>TiO_2</math></i> .....	12
1.2.3. <i>Ứng dụng của vật liệu <math>TiO_2</math> biến tính trong xử lý môi trường.</i> .....	13
1.2.3.1. <i>Ứng dụng trong xử lý nước và không khí</i> .....	13
1.2.3.2. <i>Khả năng kháng khuẩn</i> .....	13
1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI TRONG XỬ LÝ NƯỚC.....	14
1.4. GLYCEROL VÀ METYL DA CAM.....	15
1.4.1. <i>Glycerol</i> .....	15

1.4.1.1. Tổng quan glycerol .....	15
1.4.1.2. Ứng dụng trong nghiên cứu khoa học .....	15
1.4.2. Metyl da cam .....	16
1.5. TỔNG QUAN NGUỒN NƯỚC XỬ LÝ.....	17
1.5.1. Vị trí thực hiện thí nghiệm.....	17
1.5.2. Vị trí lấy mẫu .....	17
1.5.3. Định hướng và chiến lược phát triển ngành dệt nhuộm.....	18
<b>CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM.....</b>	<b>21</b>
2.1. ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU TiO <sub>2</sub> – SiO <sub>2</sub> BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL – GEL.....	21
2.1.1. Hóa chất.....	21
2.1.2. Quy trình điều chế vật liệu TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> theo tỉ lệ TiO <sub>2</sub> :SiO <sub>2</sub> = 90:10.....	21
2.2. QUI TRÌNH PHỦ LỚP VẬT LIỆU TIO <sub>2</sub> - SIO <sub>2</sub> LÊN HẠT KÍNH DƯỚI DẠNG LỚP PHIM MỎNG .....	24
2.2.1. Chuẩn bị hạt kính.....	24
2.2.2. Quy trình phủ vật liệu TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> lên hạt kính.....	24
2.3. CHUẨN BỊ THIẾT BỊ XỬ LÝ .....	24
2.4. CÁC THÍ NGHIỆM KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ MÀU CỦA VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG KẾT HỢP GLYCEROL.....	28
2.4.1. Thí nghiệm 1: Khảo sát bước sóng cực đại ( $\lambda_{\max}$ ) của Methyl orange bằng phương pháp UV - Vis.....	28
2.4.2. Thí nghiệm 2: Khảo sát nồng độ tuyến tính, xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Methyl orange bằng phương pháp UV - VIS. ....	28
2.4.3. Thí nghiệm 3: Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý. ....	28
2.4.4. Thí nghiệm 4: Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.....	29
2.4.5. Thí nghiệm 5: Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến hiệu quả xử lý.....	30
2.4.6. Thí nghiệm 6: Khảo sát hiệu quả xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau. ....	31
2.4.7. Thí nghiệm 7: Khảo sát COD của mẫu trước và sau xử lý.....	32
2.4.8. Thí nghiệm 8: Khảo sát ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu quả xử lý.....	33
2.5. THÍ NGHIỆM KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ ĐỐI VỚI MẪU NƯỚC THẢI TỪ CÔNG TY PHONG PHÚ.....	33



2.5.1. Chuẩn bị mẫu:.....	33
2.5.2. Quy trình thực hiện thí nghiệm: .....	34
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.....</b>	<b>37</b>
3.1. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	36
3.2. ĐÁNH GIÁ VẬT LIỆU TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> PHỦ LỚP PHIM MỎNG .....	37
3.3. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ CỦA VẬT LIỆU ĐỐI VỚI MẪU MÀU METHYL ORANGE .....	38
3.3.1. Thí nghiệm 1: Khảo sát bước sóng cực đại ( $\lambda_{\max}$ ) của Methyl orange bằng phương pháp UV - VIS.....	38
3.3.2. Thí nghiệm 2 : Khảo sát nồng độ tuyến tính, xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Methyl orange bằng phương pháp UV-Vis. ....	39
3.3.3. Thí nghiệm 3 : Kkhảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý....	39
3.3.4. Thí nghiệm 4:Kkhảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý. ....	41
3.3.5. Thí nghiệm 5: Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến hiệu quả xử lý. ....	43
3.4.6 Thí nghiệm 6: Khảo sát hiệu quả xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau.	44
3.4.7. Thí nghiệm 7: Khảo sát nồng độ COD (Chemical Oxygen Demand) của mẫu trước và sau xử lý.....	45
3.4.8. Thí nghiệm 8: Khảo sát ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu quả xử lý.....	46
3.4. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ ĐỐI VỚI MẪU NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM TỪ CÔNG TY PHONG PHÚ.....	49
<b>CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>53</b>
4.1. KẾT LUẬN .....	53
4.2. KIẾN NGHỊ.....	53
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>xi</b>
<b>PHỤ LỤC .....</b>	<b>xiv</b>
<i>Phụ lục 1: Thiết bị và dụng cụ.....</i>	<i>xiv</i>
<i>Phụ lục 2: Hoá chất và phương pháp phân tích COD .....</i>	<i>xvi</i>
<i>Phụ lục 3: Số liệu thí nghiệm trên mẫu màu Methyl orange.....</i>	<i>xviii</i>
<i>Phụ lục 4: Hình ảnh trong quá trình chạy thiết bị xử lý mẫu màu Methyl orange.....</i>	<i>vi</i>

# DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Một số tính chất vật lý của $\text{TiO}_2$ dạng anatase và rutile .....	8
Bảng 2.1: Hóa chất điều chế vật liệu $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ bằng phương pháp sol-gel.....	21
Bảng 2.2: Thông số ống thủy tinh chứa vật liệu của thiết bị.....	25
Bảng 2.3: Thông số hiệu chỉnh của thiết bị.....	26
Bảng 3.1: Độ hấp thu của mẫu màu methyl orange ở các nồng độ khác nhau.....	39
Bảng 3.2: Kết quả thí nghiệm xử lý màu nước thải dệt nhuộm từ công ty Phong Phú.....	49

# DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể pha Rutile (a), Anatase (b) và Brookite (c).....	7
Hình 1.2: Cơ chế xúc tác quang trên chất bán dẫn $TiO_2$ .....	9
Hình 1.3. Công thức cấu tạo glycerol.....	15
Hình 1.4. Công thức cấu tạo Metyl orange.....	16
Hình 1.5. Sân khu B đại học Sư phạm Kỹ thuật thành phố Hồ Chí Minh.....	16
Hình 1.6. Vị trí Công ty Phong Phú.....	16
Hình 2.1: Quy trình điều chế vật liệu.....	22
Hình 2.2: Thiết bị phản ứng sol – gel $TiO_2-SiO_2$ .....	23
Hình 2.3: Sản phẩm sau quá trình điều chế.....	23
Hình 2.4: Thiết bị xử lý.....	26
Hình 2.5: Qui trình thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý.....	30
Hình 2.6: Qui trình thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.....	31
Hình 2.7: Qui trình thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến hiệu quả xử lý.....	32
Hình 2.8: Qui trình thực hiện thí nghiệm khảo sát hiệu quả xử lý với các nồng độ Metyl orange khác nhau.....	33
Hình 2.9: Qui trình thực hiện thí nghiệm khảo sát COD của mẫu trước và sau xử lý.....	34
Hình 2.10: Qui trình thực hiện thí nghiệm khảo sát hiệu quả xử lý đối với mẫu nước thải từ công ty Phong Phú.....	35
Hình 3.1: Sản phẩm sau quá trình thủy phân nhiệt.....	36
Hình 3.2: Phổ XRD vật liệu $TiO_2-SiO_2$ tỉ lệ 90:10.....	36
Hình 3.3: 1) Hạt kính sau khi rửa nước; 2) Hạt kính sau khi hoạt hoá bằng axit; 3) Hạt kính sau khi phủ $TiO_2-SiO_2$ .....	37
Hình 3.4: 1) Ảnh chụp SEM hạt kính sau khi rửa nước; 2) Ảnh chụp SEM hạt kính sau khi hoạt hoá bằng axit; 3) Ảnh chụp SEM hạt kính sau khi phủ $TiO_2-SiO_2$ .....	38

Hình 3.5: Bước sóng cực đại của màu Methyl orange.....	38
Hình 3.6: Đường chuẩn của màu Methyl orange.....	39
Hình 3.7: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 10 g/L.....	40
Hình 3.8: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 5 g/L.....	41
Hình 3.9: Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 5 g/L.....	42
Hình 3.10: Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 0.5 g/L.....	42
Hình 3.11: Ảnh hưởng của nồng độ Glycerol tới hiệu quả xử lý.....	43
Hình 3.12: Hiệu suất xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau.....	44
Hình 3.13: COD ban đầu của mẫu khi tăng nồng độ glycerol.....	45
Hình 3.14: COD của mẫu trước và sau khi xử lý.....	46
Hình 3.15: Hiệu suất xử lý theo cường độ UV.....	47
Hình 3.16: Hiệu suất xử lý ở các thời gian lưu khác nhau khi cường độ UV < 1.2 (mW/cm <sup>2</sup> ).....	47
Hình 3.17: Hiệu suất xử lý ở các thời gian lưu khác nhau khi cường độ UV > 1.2 (mW/cm <sup>2</sup> ).....	48
Hình 3.18: Hiệu suất xử lý màu dệt nhuộm có nồng độ màu ban đầu là 109 Pt-Co.....	49
Hình 3.19: Hiệu suất xử lý màu dệt nhuộm có nồng độ màu ban đầu là 41 Pt-Co.....	50
Hình 3.20: COD của mẫu nước thải trước và sau khi xử lý.....	50

# DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
COD	Chemical oxygen demand	Nhu cầu oxy hoá học
<i>Gly</i>	Glycerol	-
HRT	Hydraulic retention time	Thời gian lưu
h+VB	Hole (valence bands)	Lỗ trống quang sinh
MO	Methyl orange	Methyl da cam
PL	Photoluminescence	Phổ quang phát quang
PAOPs	Photochemical Advanced Oxidation Processes	Quá trình quang oxi hóa bậc cao
$P_{zc}$	Point of zero charge	Điểm điện tích không
pHzpc	Zero point of charge	Điểm điện tích bằng không
TTIP	Tetra Isopropyl Titanate	-
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	-
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TTIP	Tetra Isopropyl Titanate	-
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	-
UV	Ultraviolet radiation	Tia cực tím
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ kế quang điện tử tia X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ kế quang điện tử tia X
XRD	X-Ray Diffractometer	Phương pháp nhiễu xạ tia X
BXMT	-	Bức xạ mặt trời
NLMT	-	Năng lượng mặt trời

# MỞ ĐẦU

# MỞ ĐẦU

## 1. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Hiện nay, ô nhiễm môi trường đã để lại những hậu quả tiêu cực cho cuộc sống của con người. Quá trình phân hủy các chất hữu cơ gây ảnh hưởng đến sức khỏe, trở thành tâm điểm nghiên cứu của các nhà khoa học trên toàn thế giới. Các chất ô nhiễm được thải ra từ các nguồn khác nhau ảnh hưởng đến hệ sinh thái vì các chất ô nhiễm này khi thải ra môi trường được phân hủy sinh học rất chậm mang lại hậu quả xấu và không tương thích với môi trường. Để giải quyết vấn đề này có nhiều phương pháp, nhiều mô hình đã được nghiên cứu và phát triển mà nổi bật là các nghiên cứu về phương pháp quang hóa xúc tác, đặc biệt là quang hóa xúc tác sử dụng chất bán dẫn. Bởi vì các chất bán dẫn có ưu điểm như: giá thành rẻ, không độc hại, diện tích bề mặt lớn, phổ hấp thụ rộng với hệ số hấp thụ cao, tính có thể thay đổi khi giảm kích thước, pha tạp, ..., có thể tái sử dụng nhiều lần mà không mất đi hoạt tính xúc tác quang hóa. Hơn nữa, các hạt bán dẫn được cố định lên các vật thể khác trong một lò phản ứng mà vẫn giữ đặc tính xúc tác khi lặp đi lặp lại chu trình xúc tác [1-5].

Sử dụng quang xúc tác bán dẫn là một trong những nghiên cứu hứa hẹn cung cấp năng lượng sạch và phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ bền và loại bỏ các kim loại độc hại. Đặc điểm của loại xúc tác này là dưới tác dụng của ánh sáng sẽ sinh ra cặp electron ( $e^-$ ) và lỗ trống ( $H^+$ ) có khả năng tác dụng với oxy ( $O_2$ ) và nước ( $H_2O$ ) để tạo ra gốc hydroxin ( $HO^*$ ) phân hủy chất hữu cơ hoặc chuyển hóa các kim loại độc hại thành những chất “sạch” với môi trường [6-12]. Mặc dù có nhiều chất quang xúc tác bán dẫn nhưng  $TiO_2$  vẫn là một trong những chất quang xúc tác phổ biến nhất vì giá thành rẻ, bền hóa học, không độc hại, dễ điều chế. Do đó  $TiO_2$  là chất thích hợp ứng dụng trong công nghệ xử lý môi trường. Ngoài ra việc sử dụng  $TiO_2$  làm chất xúc tác quang hóa xử lý các chất hữu cơ độc hại, kim loại nặng trong nước thải công nghiệp (dệt nhuộm...)  $TiO_2$  còn được sử dụng để làm sạch không khí, chống nấm mốc, diệt khuẩn, hay phân hủy các chất của thuốc trừ sâu [13]. Vì  $TiO_2$  có năng lượng vùng cấm  $\sim 3,2$  eV nên chỉ có một phần nhỏ ánh sáng mặt trời, khoảng 5% trong vùng UV có thể được sử dụng [7-11]. Do vậy, đã có nhiều nhiều nghiên cứu trong việc điều chế quang xúc tác  $TiO_2$  có khả năng sử dụng hiệu quả trong vùng ánh sáng khả kiến. Đến nay, đã có nhiều nghiên cứu biến tính  $TiO_2$  bởi các cation kim loại và phi kim chuyển tiếp đã cho thấy kết quả tốt, tăng cường tính quang xúc tác trong vùng khả kiến. Ngoài ra việc biến tính  $TiO_2$  với các halogen cũng tăng cường hoạt tính của  $TiO_2$  trong

vùng ánh sáng khả kiến. Gần đây, việc biến tính đồng thời cả kim loại và phi kim vào  $\text{TiO}_2$  đã thu hút nhiều sự quan tâm, vì nó có thể làm tăng mạnh hoạt tính quang xúc tác so với việc biến tính chỉ bởi riêng kim loại hoặc phi kim [7].

Khi bổ sung glycerol làm tăng khả năng quang hóa đến vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu cũng là hồ chôn các ion  $\text{H}^+$  làm cho các ion  $\text{H}^+$  không có quay về lỗ trống làm tăng quá trình xúc tác quang [8]. Nó như một chất quang nhạy, có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến và tạo ra điện tử kích thích bởi các photon. Các electron kích thích bởi các photon được tiêm vào dải dẫn  $\text{TiO}_2$  để tạo thành  $\text{Ti}(\text{III})$  và các loại phản ứng cuối cùng làm tăng sự quang hóa của vật liệu [9].

Một vài chất hữu cơ cũng là phụ gia cho quá trình điều chế  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  bằng cách sử dụng formamide, glycerol hoặc axit oxalic làm phụ gia hóa học kiểm soát sấy khô để cải thiện tính chất vật lý của sản phẩm, kiểm soát tốc độ thủy phân và ngưng tụ, cũng như kích thước hạt đồng nhất và phân bố độ xốp. Nó đã được tìm thấy rằng khi sử dụng, thời gian gel hóa lâu hơn mà không có bất kỳ chất phụ gia. [10]

Có nhiều phương pháp điều chế vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  khá phong phú như: sol-gel, phản ứng pha rắn, thủy nhiệt, đông kết, nhiệt phân phun, nghiền, thủy phân. Sự kết hợp của các hạt á kim  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  có thể tăng khả năng quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$  sẽ giãn rộng vùng tử ngoại đến vùng ánh sáng khả kiến.[11-12]

## **2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC**

*Tình hình ngoài nước:*

Có nhiều công trình công bố chế tạo vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  chủ yếu bằng phương pháp sol – gel, thủy nhiệt. Nhưng chỉ có công trình nghiên cứu tổng hợp vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-B}$  và tác nhân pha tạp glycerol bằng phương pháp sol- gel.

Trong nghiên cứu này, các vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  pha trộn axit boron và glycerol hiệu quả cao được tổng hợp trực tiếp thông qua phương pháp gel sol. Các vật liệu thu được được xác định bởi nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), quang phổ quang điện tử tia X (XPS), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), quang phổ phản xạ khuếch tán tia UV (DRS) và quang phổ quang điện tử tia X (PL).

Kết quả chỉ ra rằng boron liên kết một phần vào cấu trúc  $\text{TiO}_2$  xen kẽ hoặc được tích hợp vào mạng  $\text{TiO}_2$  thông qua việc chiếm vị trí của nguyên tử oxy và các chất khác có mặt dưới dạng  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Các vật liệu  $\text{TiO}_2$  đồng pha axit và glycerol cho thấy sự thay đổi màu đỏ



rõ rệt ở các cạnh hấp thụ của chúng và tách lỗ electron hiệu quả do pha tạp glycerol. Nghiên cứu về các hoạt động kháng khuẩn chứng minh rằng vật liệu nano TiO<sub>2</sub> pha tạp có thể vô hiệu hóa vi khuẩn một cách hiệu quả dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy được. Vật liệu nano TiO<sub>2</sub> pha tạp thể hiện hiệu suất kháng khuẩn tuyệt vời hơn vật liệu nano TiO<sub>2</sub> pha tạp B. Được đề cập trong bài báo (He Yanga, Yuzheng Wanga, Xiangxin Xuea. Influences of glycerol as an efficient doping agent on crystal structure and antibacterial activity of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nano materials 122 (2014) 701–708.)

*Tình hình trong nước:*

Có một số công trình công bố về nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> làm chất xúc tác quang hóa bằng phương pháp sol-gel thủy nhiệt, chưa có công bố nghiên cứu về **“Nghiên cứu hiệu quả khử màu bằng vật liệu xúc tác quang kết hợp glycerol dưới ánh sáng mặt trời”**

### 3. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

Điều chế vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> theo tỉ lệ TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> = 90:10 phủ lên hạt kính dưới dạng lớp phim mỏng nhằm giảm sự thất thoát vật liệu.

Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khử màu của mô hình sử dụng vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kết hợp Glycerol dưới ánh sáng mặt trời.

### 4. PHƯƠNG PHÁP THỰC HIỆN

*Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm:*

Điều chế mẫu vật liệu theo tỉ lệ TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> = 90:10 từ Tetra-isopropyl orthotitanate (TTIP) 98% (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>Ti) và Tetra-ethylorthosilicate (TEOS) 98% (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si) bằng phương pháp sol-gel

Thực hiện các phản ứng xúc tác quang hóa phân hủy chất hữu cơ của vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kết hợp glycerol dưới ánh sáng mặt trời.

*Phương pháp nghiên cứu phân tích tổng hợp:*

Phân tích và tổng hợp các dữ liệu phổ XRD, SEM, và điện tích bề mặt riêng để xác định cấu trúc của vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Phân tích các dữ liệu hiệu suất phân hủy quang hóa chất hữu cơ ô nhiễm của vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kết hợp glycerol dưới ánh sáng mặt trời.

## 5. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

### *Đối tượng nghiên cứu*

Vật liệu xúc tác quang theo tỉ lệ  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 90:10$  dạng lớp phim mỏng phủ trên hạt kính.

Mô hình xử lý nước thải bằng vật liệu xúc tác quang  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  kết hợp Glycerol.

Nguồn nước màu giả lập pha mẫu tại phòng thí nghiệm và mẫu nước thải từ nhà máy.

### *Phạm vi nghiên cứu*

Khả năng khử màu bằng vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  khi phủ lên hạt kính cường lực và kết hợp Glycerol dưới ánh sáng mặt trời.

Ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến COD của mẫu.

## 6. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

- Chế tạo vật liệu theo tỉ lệ  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 90:10$  bằng phương pháp sol-gel .
- Đánh giá khả năng khử màu Methyl orange trong nước của vật liệu chế tạo khi kết hợp với Glycerol dưới ánh sáng mặt trời tự nhiên.
- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả khử màu Methyl orange : hàm lượng glycerol, nồng độ methyl da cam ban đầu, pH, thời gian phản ứng, cường độ ánh sáng mặt trời.
- Khảo sát hiệu quả xử lý trên mẫu nước thải dệt nhuộm.

# **CHƯƠNG 1**

## **CƠ SỞ LÝ THUYẾT**

# CHƯƠNG 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT

## 1.1. TỔNG QUAN VỀ $\text{TiO}_2$

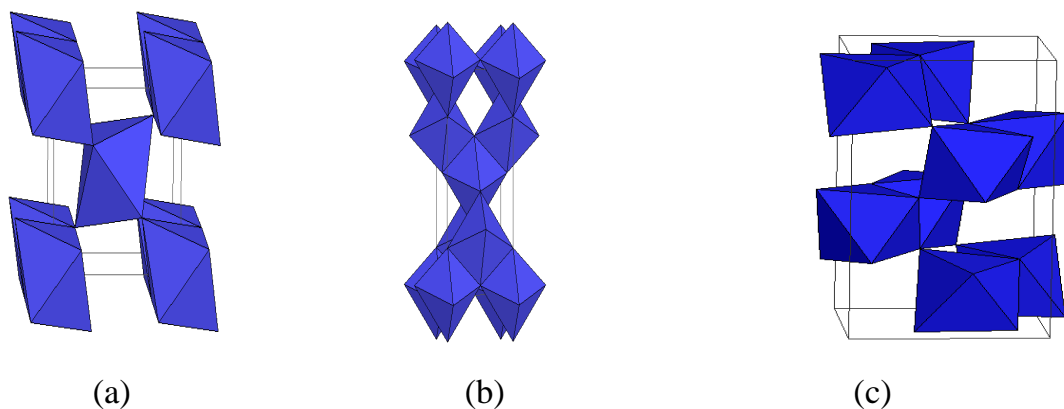
### 1.1.1. Cấu trúc pha tinh thể của $\text{TiO}_2$ và các tính chất của $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  thuộc nhóm oxit kim chuyển tiếp. Trong tự nhiên  $\text{TiO}_2$  tồn tại có bốn dạng thù hình cơ bản: Anatase (mạng tứ phương), brookite (dạng thoi), rutile (mạng tứ phương) và  $\text{TiO}_2$  (B) (đơn tà) [13].

Rutile: có kiểu mạng Bravais tứ phương với các hình bát diện xếp tiếp xúc nhau ở các đỉnh trạng thái tinh thể bên của  $\text{TiO}_2$  ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất. Zhang et al. [14] chứng minh rằng pha anatase và brookites có thể chuyển thành pha rutile khi đạt được một kích thước hạt nhất định, pha rutile trở nên bền hơn pha anatase với kích thước hạt lớn hơn 14nm. pha rutile có hoạt tính cao hay thấp tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp mức năng lượng miền cấm là 3,02 eV

Anatase: Anatase cũng có kiểu mạng Bravais tứ phương như rutile nhưng các hình bát diện xếp tiếp xúc cạnh với nhau và trục của tinh thể bị kéo dài [15]. Là pha có hoạt tính quang hoá mạnh nhất trong 3 pha. Cấu trúc tinh thể của anatase phù hợp hơn cho các ứng dụng pin năng lượng mặt trời vì độ linh động của các electron cao, hằng số điện môi thấp và mật độ electron thấp [13]. Anatase có năng lượng miền cấm là 3,23 eV

Brookite: có hoạt tính quang hoá rất yếu. Brookite có mức năng lượng miền cấm là 2,96 eV. Trong thực tế, pha tinh thể brookite của  $\text{TiO}_2$  rất ít gặp nên thường ít được đề cập trong các nghiên cứu và ứng dụng [16].



Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể pha Rutile (a), Anatase (b) và Brookite (c)

TiO<sub>2</sub> là một chất bán dẫn với vùng hóa trị của TiO<sub>2</sub> gồm orbital 2p của O<sub>2</sub> và orbital 3d của Ti, trong vùng dẫn chỉ gồm orbital 3d của Ti [17].

Thông thường TiO<sub>2</sub> ở dạng bột, có màu trắng, kích thước ở dạng micromet, rất bền hóa học, không tan trong axit, không độc và rẻ tiền. Tuy nhiên, khi đưa TiO<sub>2</sub> về dạng kích thước nanomet, TiO<sub>2</sub> có thể tham gia một số phản ứng với axit và kiềm mạnh.

**Bảng 1.1: Một số tính chất vật lý của TiO<sub>2</sub> dạng anatase và rutile**

STT	Tính chất vật lý	Anatase	Rutile
1	Cấu trúc tinh thể	Tứ phương	Tứ phương
2	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	1800	1850
3	Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	3,84	4,20
4	Độ cứng Mohs	5.5 - 6,0	6,0 – 7,0
5	Chỉ số khúc xạ	2,54	2,75
6	Hằng số điện môi	31	114
7	Nhiệt dung riêng (cal/mol.°C)	12,96	13,3
8	Mức năng lượng vùng cấm (eV)	3,23	3.2

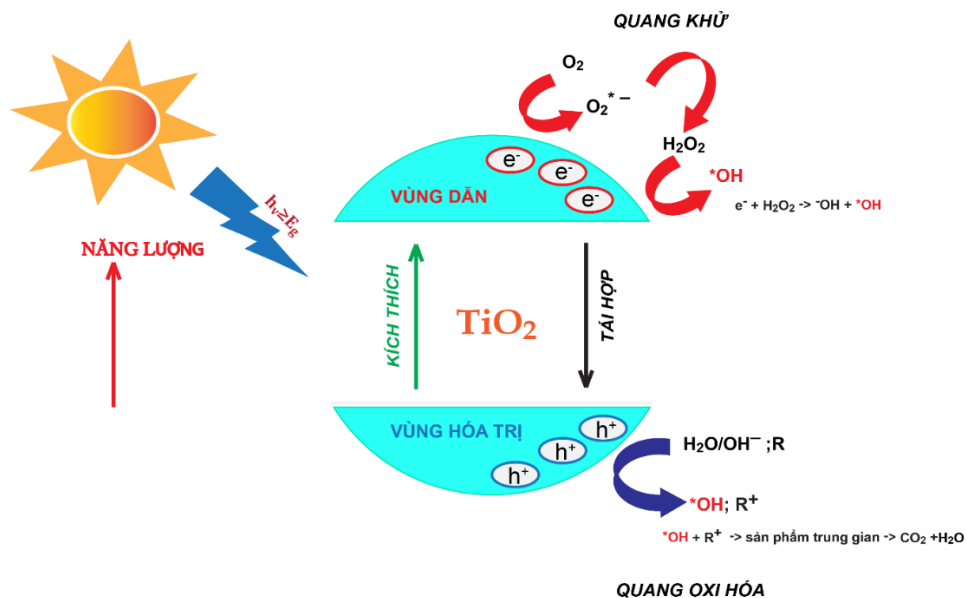
Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) là một chất xúc tác quang đang được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như mỹ phẩm, điện tử, y học, kiến trúc... Đặc biệt, xúc tác quang TiO<sub>2</sub> đang được nghiên cứu ứng dụng trong xử lý môi trường. Trong số các chất quang bán dẫn (ZnO, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...), TiO<sub>2</sub> có tiềm năng thương mại nhất vì đặc tính ổn định quang hóa, nhạy cảm với ánh sáng mặt trời, chống ăn mòn ở môi trường nước, an toàn khi sử dụng và có giá thành thấp hơn so với các vật liệu khác

### 1.1.1. Quá trình quang xúc tác của TiO<sub>2</sub>

Theo lý thuyết vùng, cấu trúc điện tử của kim loại gồm có một vùng gồm những phân tử liên kết được xếp đủ electron, được gọi là vùng hóa trị (Valance Band – VB) và một vùng gồm những obitan phân tử còn trống electron, được gọi là vùng dẫn (conductance Band – CB). Hai vùng này được chia bởi một vùng năng lượng gọi là vùng cấm, đặc trưng bởi năng lượng vùng cấm E<sub>g</sub> (Bandgap Energy), chính độ chênh lệch về năng lượng

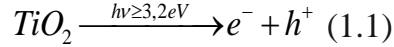
giữa hai vùng nói trên. Sự khác nhau giữa vật dẫn điện, vật liệu cách điện và vật liệu bán dẫn chính là sự khác nhau ở vị trí năng lượng vùng cấm. Đối với vật dẫn điện, vùng hóa trị là vùng dẫn điện nằm che phủ lên nhau và không có vùng cấm nhờ đó những electron chiếm đầy trong các obitan liên kết ở vùng hóa trị có thể dễ dàng nhảy qua các obitan phản liên kết còn trống trong vùng dẫn khi vật liệu được đặt dưới mức điện áp nào đó. Ngược lại, đối với vật liệu cách điện, hai vùng hóa trị và vùng dẫn cách khá xa nhau, năng lượng vùng cấm lớn nên các electron ở vùng hóa trị không thể nào vượt qua vùng cấm để nhảy lên vùng dẫn mặc dù đặt dưới một điện áp lớn. Vật liệu bán dẫn là vật liệu có tính chất trung gian giữa hai vật liệu trên. Nghĩ là những electron trong vùng hóa trị của vật liệu bán dẫn khi có một kích thích đủ lớn vượt qua ngưỡng của vùng cấm  $E_g$  có thể nhảy lên vùng dẫn trở thành chất dẫn có điều kiện. Những chất có năng lượng vùng cấm  $E_g$  thấp hơn 3,5 eV sẽ là những chất bán dẫn.

$TiO_2$  (dạng anatase) có năng lượng vùng cấm là  $E_g = 3,2$  eV nên có thể hấp thụ các bức xạ tử ngoại gần ( $\lambda < 387,5$  nm). Thế oxy hóa khử của vùng hóa trị và vùng dẫn của  $TiO_2$  tương ứng là +3,1 eV và -0,1 eV.

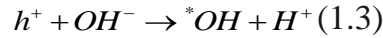
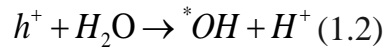


Hình 1.2: Cơ chế xúc tác quang trên chất bán dẫn  $TiO_2$

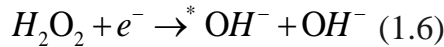
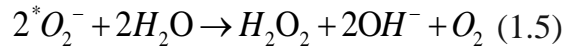
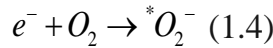
Khi chiếu vào chất xúc tác quang ánh sáng có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng vùng cấm (tương ứng với bức xạ UV-A có bước sóng  $\lambda < 387,5$  nm),  $TiO_2$  sẽ hấp thụ các photon ( $h\nu$ ) và khi đó các điện tử  $e^-$  trong vùng hóa trị sẽ được kích thích nhảy lên vùng dẫn, để lại các lỗ trống  $h^+$  có điện tích dương ở vùng hóa trị.



Các lỗ trống quang sinh mang điện tích dương sẽ di chuyển ra bề mặt của hạt xúc tác. Nếu trong môi trường nước sẽ xảy ra những phản ứng tạo gốc tự do  $*OH$  trên bề mặt chất xúc tác theo phương trình:



Mặt khác, các electron quang sinh trên vùng dẫn cũng di chuyển ra bề mặt chất xúc tác. Nếu có mặt  $O_2$  trên bề mặt chất xúc tác, các phản ứng khử xảy ra tạo gốc superoxit ( $*O_2^-$ ) trên bề mặt và phản ứng tiếp với nước tạo gốc  $*OH$ :



Mặt khác, các electron quang sinh trên vùng dẫn có xu hướng tái kết hợp với các lỗ trống quang sinh trên vùng hóa trị, kèm theo giải phóng nhiệt và ánh sáng. Chính quá trình này làm giảm đáng kể hiệu quả xúc tác quang của vật liệu.

## 1.2. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU BIẾN TÍNH $TiO_2$ .

Mặc dù đã có rất nhiều nghiên cứu tập trung vào cơ chế tổng hợp và hình thành các nano  $TiO_2$  với hình thái hoàn hảo, nhưng ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xúc tác quang hóa của vật liệu này vẫn còn đang bị hạn chế bởi sở hữu năng lượng vùng cấm lớn hơn nhiều so với các hạt  $TiO_2$  (3,87 eV đối với nano ống và 3,84 eV đối với các tấm nano titanate so với 3,2 eV của hạt  $TiO_2$ ). Vì thế, rất nhiều nghiên cứu được tiến hành nhằm mở rộng khả năng hấp thụ ánh sáng về vùng khả kiến và làm giảm tốc độ tái kết hợp cặp điện tử – lỗ trống quang sinh thông qua việc biến tính các nano ống  $TiO_2$ , nâng cao khả năng xúc tác quang hóa của vật liệu này.  $TiO_2$  được biến tính bằng nhiều phương pháp như pha tạp với các kim loại và ion khác, ghép với chất bán dẫn khác (có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn) hay làm cho nhạy quang để mở rộng khả năng hồi đáp với nguồn năng lượng ánh sáng

khả kiến, đã được chứng minh là cách khả thi và hiệu quả để giải quyết 19 mặt tồn tại của  $\text{TiO}_2$  trong xúc tác quang.

Nhiều nghiên cứu cho thấy khi thêm vào cấu trúc  $\text{TiO}_2$  bằng các chất pha tạp (kim loại, phi kim và halogen) giúp biến tính bề mặt là một trong những lựa chọn làm cho  $\text{TiO}_2$  có khả năng nhạy cảm trong vùng ánh sáng khả kiến. Ngoài ra, chất biến tính giúp làm tăng tính chất lý hoá học của  $\text{TiO}_2$  như tăng độ tinh thể hoá (phần trăm của pha anatase cao), diện tích bề mặt cao và kích thước hạt tinh thể nhỏ [18].

Biến tính bằng kim loại đồng kết hợp phi kim có thể ngăn chặn quá trình kết hợp electron và lỗ trống quang sinh. Bằng việc bổ sung chất oxy hóa ở bên ngoài và chất nhận electron vào bên trong chất bán dẫn, hiệu quả quá trình xúc tác quang tăng đáng kể.

### **1.2.1. Biến tính bằng oxit $\text{SiO}_2$**

Một số á kim cũng được dùng để pha tạp, trong đó Si được dùng phổ biến. Pha tạp bằng Si giúp tăng ổn định nhiệt của pha anatase cũng như ngăn chặn sự chuyển đổi giữa pha anatase sang pha rutile [19]. Nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha tạp Si lên  $\text{TiO}_2$  [20] cho kích thước hạt nhỏ hơn, thể tích lỗ rỗng và diện tích bề mặt lớn hơn với phương pháp thủy phân nhiệt. Điều này đồng nghĩa với việc liên kết Ti-O-Si duy trì nồng độ nhóm hydroxyl bề mặt cao nên hoạt tính xúc tác quang của  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  cao. Việc tăng hiệu suất xử lý được lý giải cho việc thêm silicac vào cấu trúc mạng tinh thể của titanium dioxide làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu dẫn đến khả năng hấp phụ acetophenone tăng lên, vì vậy khả năng xử lý cũng tăng lên đáng kể.

Một vài chất hữu cơ cũng là phụ gia cho quá trình điều chế  $\text{SiO}_2$  –  $\text{TiO}_2$  bằng cách sử dụng formamide, glycerol hoặc axit oxalic làm phụ gia hóa học kiểm soát sấy khô để cải thiện tính chất vật lý của sản phẩm, kiểm soát tốc độ thủy phân và ngưng tụ, cũng như kích thước hạt đồng nhất và phân bố độ xốp. Nó đã được tìm thấy rằng khi sử dụng, thời gian gel hóa lâu hơn mà không có bất kỳ chất phụ gia. [21]

$\text{TiO}_2$  pha trộn axit boron và glycerol hiệu quả cao được tổng hợp trực tiếp thông qua phương pháp gel sol. Vật liệu  $\text{TiO}_2$  đồng pha axit và glycerol cho thấy sự thay đổi màu đỏ rõ rệt trong các cạnh hấp thụ của chúng và tách lỗ electron hiệu quả do pha tạp glycerol. Về các hoạt động kháng khuẩn chứng minh rằng vật liệu nano  $\text{TiO}_2$  pha tạp có thể vô hiệu hóa vi khuẩn một cách hiệu quả dưới sự chiếu xạ ánh sáng nhìn thấy được. [22]



### **1.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ của vật liệu biến tính TiO<sub>2</sub>.**

#### **a. Ảnh hưởng của nồng độ chất hữu cơ.**

Nồng độ ban đầu của chất hữu cơ trong phản ứng xúc tác quang hóa là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất quang xúc tác. Nhìn chung hiệu quả phân hủy sẽ giảm khi nồng độ chất hữu cơ tăng nếu hàm lượng chất xúc tác không thay đổi [23]. Bởi vì khi nồng độ chất hữu cơ tăng lên sẽ tăng số phân tử hữu cơ trên bề mặt vật liệu xúc tác, điều này làm giảm lượng photon ánh sáng tiến đến bề mặt tiếp xúc của chất xúc tác và sẽ làm giảm sự hình thành gốc OH\* dẫn đến làm giảm hiệu quả phân hủy chất hữu cơ.

#### **b. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác.**

Hàm lượng xúc tác SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>: Mức độ phân hủy quang hóa ban đầu tăng khi tăng lượng chất xúc tác và sau đó giảm vì chất xúc tác tăng làm cản trở và chắn tia sáng. Khi nghiên cứu hàm lượng SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> từ

#### **c. Ảnh hưởng của pH.**

Điểm đẳng điện ( $p_{zc}$ , là giá trị pH của môi trường mà ở đó điện tích bề mặt của TiO<sub>2</sub> bằng zero) của TiO<sub>2</sub> trong môi trường nước có giá trị nằm trong khoảng từ 5-6 [24]. Khi dung dịch có  $pH > p_{zc}$ , bề mặt TiO<sub>2</sub> có điện tích âm làm giảm khả năng hấp phụ các anion lên bề mặt chất xúc tác theo định luật Culong. Và ngược lại, khi dung dịch có  $pH < p_{zc}$ , bề mặt của TiO<sub>2</sub> tích điện dương làm tăng khả năng hấp phụ các anion lên bề mặt chất xúc tác. Tuy nhiên, sự thay đổi tốc độ quá trình quang xúc tác ở các pH khác nhau thường không vượt quá một bậc [25].

#### **d. Ảnh hưởng của phương pháp điều chế.**

Các phương pháp điều chế vật liệu SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> khá phong phú, từ những phương pháp truyền thống như sol – gel, phản ứng pha rắn, thủy phân, đông kết, các phương pháp đơn giản mà hiệu quả như phương pháp tẩm, nghiền đến các phương pháp hiện đại như thủy nhiệt, nhiệt phân phun. Trong những phương pháp đó, phương pháp sol-gel được sử dụng nhiều nhất do nhiệt độ nung thấp, khả năng tổng hợp dễ dàng, trang thiết bị đơn giản, độ đồng đều và độ tinh khiết khá tốt, chế tạo được màng mỏng và tạo được hạt có kích cỡ nano khá đồng đều [26]. Trong khi đó, phương pháp khử bạc bằng ánh sáng không thể phân bố

ion bạc vào sâu bên dưới bề mặt của hạt  $\text{TiO}_2$ , đặc biệt lực liên kết này rất yếu khi chỉ phủ trên bề mặt.

e. Ảnh hưởng của nguồn sáng.

Nhiều nghiên cứu chứng minh  $\text{TiO}_2$  không có khả năng diệt khuẩn trong điều kiện bóng tối.  $\text{TiO}_2$  chỉ khử khuẩn được khi được chiếu bởi tia cực tím và hình thành các gốc hoạt hoá tự do. Tuy nhiên, bạc có thể làm tăng hoạt tính của  $\text{TiO}_2$  trong điều kiện ánh sáng khả kiến [27].

f. Ảnh hưởng của của dạng lơ lửng và cố định.

Hiệu quả của chất xúc tác dạng lơ lửng cao hơn so với dạng cố định do lượng vật chất chuyển động nhiều khi chất xúc tác ở dạng lơ lửng. Tuy nhiên, giá thành cho việc thu hồi chất xúc tác từ hệ thống bùn thải là không thực tế. Ngược lại, chất xúc tác dạng cố định có thể dễ kiểm soát hơn nhưng giá thành cũng phụ thuộc vào sự tắc nghẽn và mất hoạt tính của chất xúc tác. Ngoài ra, với vật liệu  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  khi cố định dạng lớp .

### **1.2.3. Ứng dụng của vật liệu $\text{TiO}_2$ biến tính trong xử lý môi trường.**

#### **1.2.3.1. Ứng dụng trong xử lý nước và không khí**

Sản phẩm biến tính  $\text{TiO}_2$  có khả năng phân hủy các chất độc hại vì vậy nó được ứng dụng xử lý nước và làm sạch không khí. Có nhiều báo cáo phân tích vật liệu  $\text{TiO}_2$  có khả năng phân hủy các chất độc như lindane và các chất độc từ thuốc trừ sâu dưới ánh sáng khả kiến [28].  $\text{TiO}_2$  biến tính bằng phương pháp sol-gel cho thấy rằng hoạt tính xúc tác quang hóa tốt hơn so với  $\text{TiO}_2$  không biến tính [29].

Trong không khí có các hợp chất hữu cơ bay hơi ( $\text{VOC}_s$ ) gây nên ô nhiễm không khí cần phải loại bỏ. Vật liệu  $\text{TiO}_2$  đồng biến tính bởi N và Pt ( $\text{pt/TiO}_2\text{-xNx}$ ) cho thấy hiệu quả phân hủy bezen và các chất hữu cơ bay hơi khác tồn tại trong không khí dưới ánh sáng khả kiến [30]. Cho thấy khả năng xử lý không khí nhiễm các hợp chất hữu cơ bay hơi ( $\text{VOC}_s$ ) gây nên ô nhiễm không khí hiệu quả trong điều kiện độ ẩm của khí quyển.

#### **1.2.3.2. Khả năng kháng khuẩn**

Vật liệu  $\text{TiO}_2$  biến tính có khả năng diệt khuẩn làm sạch nước. Gần đây có công trình nghiên cứu khả năng diệt khuẩn Gram dương *Micrococcus lylea* bằng  $\text{TiO}_2$  biến tính bởi  $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$  (1% Ag) theo tỉ lệ  $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2 = 90\text{:}10$  với ánh sáng khả kiến kết quả có thấy hiệu quả rất cao [31]

### 1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI TRONG XỬ LÝ NƯỚC.

Năng lượng mặt trời (NLMT) được con người ứng dụng trong hoạt động sản xuất và trên quy mô lớn từ những năm cuối thế kỷ 18 ở những nước có ánh sáng mặt trời lớn hay những vùng sa mạc. Nhưng đến những năm 1968 – 1973 thì năng lượng mặt trời mới đặc biệt quan tâm do cuộc khủng hoảng năng lượng. NLMT được quan tâm ở hai lĩnh vực: quá trình biến đổi năng lượng mặt trời thành năng lượng điện năng nhờ các tế bào quang bán dẫn (gọi là Pin năng lượng mặt trời), sử dụng năng lượng mặt trời dưới dạng nhiệt (thu bức xạ nhiệt và tích trữ dưới dạng nhiệt năng để sử dụng với mục đích mong muốn) [32].

Phổ biến trong việc sử dụng năng lượng mặt trời trong xử lý nước là phương pháp phân hủy chất hữu cơ gây hại. Phương pháp này đang được sử dụng rộng rãi tại các nước đang phát triển, nơi đang chịu ảnh hưởng tiêu cực từ sự phân hủy chất hữu cơ được xem là phương pháp có chi phí thấp và đơn giản để nâng cao chất lượng nguồn nước uống [33]. Tuy nhiên, phương pháp này yêu cầu cần phải có nguồn nước đạt các chỉ tiêu hóa lý trước, đây là một điều rất khó khi nguồn nước ô nhiễm đang ngày càng hủy hoại môi trường và biến đổi khí hậu.

Ngoài vi sinh vật gây bệnh thì các chất hữu cơ bền bỉ hiện diện dưới dạng các chất ô nhiễm trong nước thải từ nhà máy sản xuất, hoạt động nông nghiệp, các hộ gia đình hay các bãi chôn lấp chất thải. Chúng ta có thể dễ dàng tìm thấy chúng trong nước ngầm hay nước mặt. Nhiều giải pháp được đề xuất để loại bỏ hết những chất gây ô nhiễm đó. Trong đó, quá trình quang oxi hóa bậc cao (PAOPs) được chú ý đến như một phương pháp hiệu quả cao, và giảm lượng hóa chất xử lý. Phương pháp giải phóng quang xúc tác được xem xét thay thế để xử lý các chất ô nhiễm trong nước trước những năm 1976 [34]. Từ đó, các nghiên cứu đã tìm ra các chất bán dẫn như:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , iron oxides,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ . Các chất này có chi phí thấp và một vài chất có sẵn trong tự nhiên. Bên cạnh đó, hầu hết các vật liệu này được kích thích bằng ánh sáng có bước sóng trong dải ánh sáng mặt trời ( $\lambda > 310$  nm) nên có thể sử dụng ánh sáng mặt trời để kích thích các chất bán dẫn này.

## 1.4. GLYCEROL VÀ METHYL ORANGE.

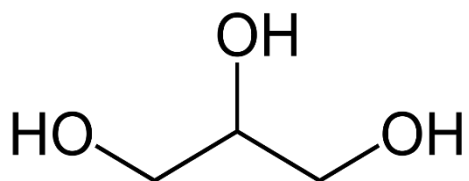
### 1.4.1. Glycerol

#### 1.4.1.1. Tổng quan glycerol

Glycerol hay glyxerol, glycerin, glyxerin là một rượu đa chức, gồm 3 nhóm -OH gắn vào gốc hydrocacbon  $C_3H_5$  (công thức hóa học là  $C_3H_5(OH)_3$  hay  $C_3H_8O_3$ ). Glyxerol là một thành phần quan trọng tạo nên chất béo, thuốc nổ nitroglycerin... Nó có một số tính chất của một rượu đa như phản ứng với  $Cu(OH)_2$  tạo ra dung dịch xanh trong suốt. Đây cũng là phản ứng đặc trưng để nhận biết rượu đa chức có 2 nhóm -OH trở lên gắn liền kề nhau

Khối lượng phân tử là 92,09 g/mol

Công thức cấu tạo của glycerol



Hình 1.3. công thức cấu tạo glycerol

#### 1.4.1.2. Ứng dụng trong nghiên cứu khoa học

Khi bổ sung glycerol làm tăng khả năng quang hóa ở vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu. [8]. Nó là một chất oxi trong quá trình quang hóa, là hố chôn các lỗ trống quang sinh mang điện tích dương cản trở quá trình tái tổ hợp của các electron về lại lỗ trống làm tăng khả năng quang hóa của vật liệu [9].

Nồng độ trung bình của glycerol có thể được sử dụng làm nguồn carbon cho nhiều sinh vật sinh trưởng và phát triển, bằng cách vận chuyển chủ động hoặc vận chuyển thụ động trong điều kiện hiếu khí và kỵ khí [34]. Có hai cách của quá trình trao đổi chất cho quá trình lên men yếm khí của glycerol. [35].

Để đánh giá tác dụng ngắn hạn của việc bổ sung glycerol lên khả năng phân hủy sinh học dễ dàng nhu cầu oxy hóa học (COD) trong chất ảnh hưởng nước thải hạn chế carbon. Sự hiện diện của một phần chất hữu cơ dễ phân hủy cung cấp chất nền phù hợp cho vi sinh vật tạo ra axit béo dễ bay hơi. Tỷ lệ sử dụng oxy đã được sử dụng để đánh giá mức tiêu thụ oxy cho chất nền dễ phân hủy trong nước thải. Nước thải có hàm lượng hữu cơ thấp chứa chất nền dễ phân hủy hạn chế. Và do đó, nguồn carbon bổ sung là cần thiết để cải thiện khả

năng xử lý sinh học. Glycerol là những nguồn carbon phổ biến cho quá trình sinh học đạt hiệu quả lên đến 90% phân hủy sinh học trong điều kiện tối ưu. [36]

#### 1.4.2. *Methyl orange*

Methyl da cam (methyl orange) có công thức phân tử  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , với tên gọi Sodium 4-[(4-dimethylamino) phenyldiazenyl] benzenesulfonate hoặc Sodium 4-[(4-dimethylamino) phenylazo] benzenesulfonate.

Khối lượng phân tử mol 327.33 g/mol.

Khối lượng riêng 1.28 g/cm<sup>3</sup>.

Chất rắn, thường được sản xuất ở dạng bột, màu da cam, nhiệt độ nóng chảy không xác định ở hơn 300°C, ở nhiệt độ cao thì bị phân hủy, tan trong nước nóng.

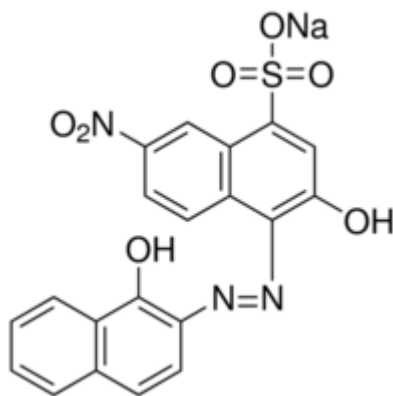
Methyl da cam có độ tinh khiết cao và có khả năng thay đổi màu sắc khi pH của môi trường thay đổi tại một điểm cố định nên được dùng làm chất chuẩn độ. Vì khoảng đổi màu của methyl da cam ở vào khoảng pH của axit trung bình nên nó thường được dùng trong chuẩn độ axit. Khác với các chỉ thị thông thường, methyl da cam không có dải đổi màu xác định nhưng lại có điểm kết chính xác của quá trình đổi màu.

##### *Chuẩn độ màu*

Trong dung dịch có tính axit yếu dần, methyl da cam chuyển dần từ màu đỏ red (pH dưới 3,1) sang cam rồi vàng yellow (pH trên 4,4) và ngược lại. Methyl da cam trong nước có  $pK_a = 3,47$  ở 25°C.

Trong dung dịch xilen xianol (xylene cyanol), methyl da cam chuyển từ màu xám grey sang tím violet (pH dưới 3.2) rồi sang xanh lá green (pH trên 4.2).

Công thức cấu tạo của Metyl da cam.



Hình 1.4. công thức cấu tạo Metyl da cam

## 1.5. TỔNG QUAN NGUỒN NƯỚC XỬ LÝ.

### 1.5.1. Xử lý nước thải dệt nhuộm Công ty cổ phần Phong Phú

#### 1.5.1.1. Vị trí thực hiện thí nghiệm.

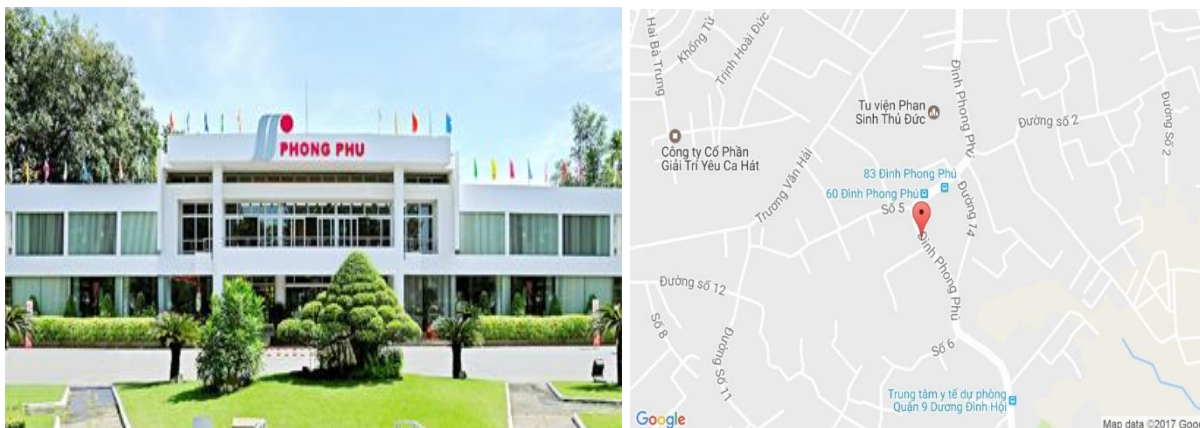
Thiết bị xử lý đặt tại sân khu B, trước phòng thí nghiệm khoa Công nghệ Hóa học và Thực phẩm trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Tp.HCM tọa lạc tại địa chỉ số 1 đường Võ Văn Ngân, quận Thủ Đức.



Hình 1.5. Sân khu B đại học Sư phạm Kỹ thuật thành phố Hồ Chí Minh

#### 1.5.2. Vị trí lấy mẫu

Công ty cổ phần Phong Phú tọa lạc tại 48 đường Tăng Nhơn Phú B, khu phố 3, Tăng Nhơn Phú B, Quận 9, TP. Hồ Chí Minh



Hình 1.6. Vị trí Công ty cổ phần Phong Phú

### 1.5.3. Định hướng và chiến lược phát triển ngành dệt nhuộm

#### a.) Định hướng phát triển

- Đầu tư phát triển theo hướng lấy chuỗi sản xuất, cung ứng “Sợi - Dệt - Nhuộm - May hoàn tất” làm cốt lõi, kết hợp với việc đầu tư phân bổ theo khu vực, theo hướng chuyên môn hóa, hiện đại hóa nhằm đảm bảo tăng trưởng nhanh, bền vững và hiệu quả.

- Trong đầu tư phát triển chú trọng xây dựng mối liên kết hợp tác chặt chẽ giữa các công ty thành viên trong Tổng công ty, đồng thời tăng cường xây dựng mối liên kết hợp tác với các tập đoàn phân phối, bán lẻ lớn và các khách hàng lớn có uy tín trên thế giới nhằm đảm bảo đến đâu có khách hàng đến đó.

- Công tác đầu tư ưu tiên phát triển theo hướng thiết bị hiện đại, công nghệ tiên tiến, công tác quản lý các mặt: lao động, chất đầu tư

lượng, các định mức kinh tế kỹ thuật, bảo vệ môi trường,... theo tiêu chuẩn quốc tế đồng thời đảm bảo công khai minh bạch và thân thiện môi trường, giảm bớt sự phụ thuộc vào số lượng lao động.

- Cạnh tranh về giá ở cấp sản phẩm tốt.

- Tạo ra nhiều mẫu mã mới đẹp làm tiền đề cho đội ngũ bán hàng phát huy.

#### b) chiến lược

Với nhiều giải pháp đã trình bày ở trên để quyết tâm nâng cao khả năng cạnh tranh trong việc dành thị trường xuất khẩu cũng như nội địa, tuy nhiên năm 2019, Phong Phú cần tập trung củng cố các mục tiêu cốt lõi sau:

- Tập trung đổi mới toàn bộ dây chuyền sản xuất vải denim. Dây chuyền đang sản xuất đã được đầu tư từ năm 1999 đến nay đã lạc hậu về công nghệ, cũ về thiết bị, năng suất chất lượng thấp, không đáp ứng được yêu cầu về mẫu mã, màu sắc,... của thị trường. Việc đầu tư đòi hỏi vốn lớn, chuyên gia, kỹ thuật và thợ có tay nghề cao,...

- Đầu tư đổi mới máy dệt khăn. Phần lớn trên 95% máy dệt là secondhand sản xuất trước năm 1995, hai phần ba máy nhuộm là máy có dung tích cao sản xuất trước năm 2009, làm tăng chi phí sản xuất, giá thành cao, khó cạnh tranh.

- Thị trường cạnh tranh khốc liệt. Việc cạnh tranh với các công ty FDI, nội địa, liên doanh,... để giành thị trường nội địa và thị trường xuất khẩu càng khốc liệt hơn đặc biệt về

giá. Vì vậy, Tổng công ty phải tăng cường đội ngũ bán hàng, quảng cáo, quảng bá, chi phí nghiên cứu, khuyến mãi, hạ giá,... làm lợi nhuận giảm.

- Chi phí cho người lao động: Lương, bảo hiểm, phúc lợi,... ngày càng tăng, cạnh tranh quyết liệt về nhân sự có năng lực; chi phí điện, nước, xử lý nước thải, vận chuyển đều tăng hàng năm.

- Dịch chuyển ngành dệt nhuộm ra các tỉnh để có điều kiện xây dựng mới hệ thống xử lý nước thải và nước cấp ngay từ đầu nhằm đảm bảo sản xuất thân thiện môi trường, đáp ứng tiêu chuẩn môi trường và bảo vệ môi trường. Việc dịch chuyển làm tăng chi phí sản xuất, do đầu tư, đào tạo, chi phí chuyên viên, khấu hao,...



# **CHƯƠNG 2**

## **CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM**

## CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 2.1 ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL – GEL

#### 2.1.1. Hóa chất.

Bảng 2.1: Hóa chất điều chế vật liệu TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel.

Tên hóa chất	CTPT	KLPT (g/mol)	KLR (kg/l)	Hãng sản xuất
Tetra-isopropyl orthotitanate (TTIP) 98%	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> Ti	284,25	0,96	Merck – Đức
Tetra-ethylorthosilicate (TEOS) 98%	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Si	79,867	0,967	Merck – Đức
Ethanol 99,9%	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	46,07	0,790	Prolabo – Pháp
n-propanol 99,9%	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -OH	60,01	0,801	Prolabo – Pháp
Nitric acid 65%	HNO <sub>3</sub>	63,01	1,00317	Merck – Đức
Polyethylenglycol 20000 (PEG)	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> H	20000	8,189	Merck – Đức

#### 2.1.2. Quy trình điều chế vật liệu TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> theo tỉ lệ TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> = 90:10.

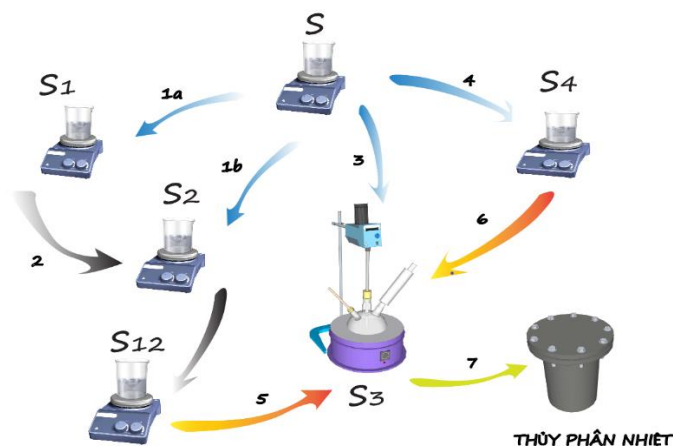
Dung môi S: 130 ml ethanol + 130 ml propan-1-ol.

Dung dịch S1: 60 ml dung môi S + 0,76 ml nước cất + 0,055 ml HNO<sub>3</sub>.

Dung dịch S2: 60 ml dung môi S + 4,84 ml TOES.

Dung dịch S3: 60 ml dung dịch S + 42,2 ml TTIP.

Dung dịch S4: 80 ml dung dịch S + 11 ml nước cất + 0,055 ml HNO<sub>3</sub>



Hình 2.1: Quy trình điều chế vật liệu.

Thuyết minh quy trình điều chế:

Dung môi S ban đầu được khuấy trộn bằng máy khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 30 phút.

1a – 1b: Sau đó lấy dung môi S pha dung dịch S1 và S2 beaker 250 ml. Khuấy S1 và S2 với tốc độ 500 vòng/phút trong 30 phút

2: Trộn S1 vào S2 được dung dịch S12 và tiếp tục khuấy S12 với tốc độ 500 vòng/phút trong 30 phút.

3: Chuẩn bị S3 từ dung môi S. Dung dịch S3 được cho vào bình 3 cổ và khuấy trộn với tốc độ 200 vòng/phút trong 30 phút.

4: S4 được pha từ dung môi S vào erlen 250 ml và khuấy đều với tốc độ 500 vòng/phút cho đến khi  $\text{AgNO}_3$  tan hoàn toàn.

5: Sau khi khuấy xong, S12 được cho vào S3. Hỗn hợp được khuấy với tốc độ 200 vòng/phút bằng máy khuấy đũa và được gia nhiệt bằng bếp.

6: Khi nhiệt độ trong bình phản ứng từ  $80^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}$ , bắt đầu cho từ từ S4 vào với lưu lượng 8 ml/10 phút cho đến hết. Tốc độ khuấy tăng dần từ 200 – 250 – 500 – 750 – 1000 vòng/phút.

Trong quá trình phản ứng cần kiểm tra nhiệt độ bằng nhiệt kế. Kết thúc quá trình điều chế, ta được sản phẩm có dạng sóng sánh, trong suốt giống rau câu.

7: Sol - gel được tạo thành từ quá trình điều chế sẽ được thực hiện công đoạn thủy phân nhiệt. Thiết bị thủy phân nhiệt có hình trụ, thể tích 2 lít; gồm 2 lớp: lớp bên ngoài bằng thép CT3 dày 1 cm và lớp bên trong bằng teflon dày 1 cm, được tự chế tạo để phục vụ thí nghiệm. Sol - gel được cho vào thiết bị thủy phân nhiệt và đậy kín bằng nắp thép CT3 - teflon. Toàn bộ thiết bị phản ứng được đặt trong lò sấy duy trì ở nhiệt độ 150°C trong 10 giờ. Ở điều kiện nhiệt độ này, áp suất trong thiết bị có thể đạt đến 10 atm, tạo điều kiện cho sự hình thành cấu trúc tinh thể của vật liệu tốt hơn.



Hình 2.2: Thiết bị phản ứng sol – gel  $TiO_2-SiO_2$ .



Hình 2.3: Sản phẩm sau quá trình điều chế.

## **2.2 QUI TRÌNH PHỦ LỚP VẬT LIỆU $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ LÊN HẠT KÍNH DƯỚI DẠNG LỚP PHIM MỎNG**

### **2.2.1. Chuẩn bị hạt kính**

Hạt kính là vật liệu có độ trong suốt và độ bền cao nên thích hợp cho nghiên cứu này. Bởi vì vật liệu cần năng lượng ánh sáng mặt trời để diễn ra phản ứng xúc tác quang, hạt kính dễ dàng cho ánh sáng xuyên qua, đảm bảo hiệu quả xúc tác quang cao.

- Chuẩn bị hạt kính: Hạt kính được thu gom kính vỡ từ các cửa hàng sửa xe ô tô, tiệm phế liệu... Kính sau khi mang về, dùng búa đập vụn ra và rây để được kích thước hạt từ 0,45 – 0,9 mm.
- Làm sạch: sau khi có đủ lượng hạt kính cần thiết ta mang rửa sạch rồi sấy khô ở  $105^\circ\text{C}$ . Hạt kính tiếp tục được rửa bằng axit  $\text{HNO}_3$  10% và sấy khô ở  $105^\circ\text{C}$ .

### **2.2.2. Quy trình phủ vật liệu $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ lên hạt kính**

- Bắt đầu phủ: Khuấy vật liệu  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  bằng máy khuấy từ trong 30 phút để chuẩn bị cho quá trình phủ. Lấy hạt kính cho vào beaker 250 ml sao cho thể tích bằng 120 ml. Lấy 15 ml dung dịch  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  được điều chế sol-gel và 15 ml ethanol vào ống đong; chuyển ống đong vào máy đồng hóa siêu âm, bật máy cho siêu âm tan vật liệu rồi đổ vào erlen chứa kính. Tiếp tục lấy thêm thêm 60 ml ethanol cho vào erlen chứa hạt kính. Sau đó mang erlen lắc bằng máy lắc với tốc độ 400 vòng/phút trong 60 phút.
- Đem đi sấy: mang erlen chứa hạt kính phủ sấy ở  $105^\circ\text{C}$  trong 2 giờ để bay hơi dung môi và tăng độ bám dính vật liệu  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  vào hạt kính rồi lại tiếp tục phủ lặp 2 lần nữa. Sau đó đổ hạt kính vào tô sứ đem nung ở  $550^\circ\text{C}$  trong 2 giờ (quá trình này giúp ổn định cấu trúc tinh thể, chuyển  $\text{TiO}_2$  về cấu trúc anatase có hiệu quả xúc tác quang cao nhất). Tiếp theo cho hạt kính phủ vật liệu sau khi nung ra và để nguội, sau đó hạt kính phủ vật liệu được đem đi rửa sạch lại bằng nước. Hạt kính tiếp tục được đem cho đi sấy ở nhiệt độ  $105^\circ\text{C}$  cho đến khi khô hoàn toàn nước.

## **2.3. CHUẨN BỊ MÔ HÌNH THÍ NGHIỆM**

Mô hình thí nghiệm bao gồm các bộ phận chính sau đây:

- Khung thiết bị bằng vật liệu thép.
- Ống thủy tinh chứa vật liệu hạt kính phủ lớp  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$ .
- Máng parapol.

- Giá đỡ can chứa mẫu.
- Van khóa nước từ thùng chứa mẫu chảy xuống mô hình.
- Khớp nối tách rời giá đỡ can chứa mẫu và khung thiết bị.
- Van chỉnh lưu lượng sau ống vật liệu.

**Bảng 2.2: Thông số ống thủy tinh chứa vật liệu của thiết bị**

TT	Thông số	Đặc tính
1	Vật liệu	Thủy tinh
2	Đường kính	20 mm
3	Chiều dày	1 mm
4	Chiều dài	800 mm
5	Khối lượng hạt kính/ống	272 g
6	Lượng mẫu/ống	100 mL



*Hình 2.4: Mô hình xử lý*

### *Mô tả quy trình vận hành mô hình*

Chuẩn bị nước xử lý: Nước máy từ phòng thí nghiệm khu B được lấy hàng ngày để pha mẫu màu cho quá trình chạy mô hình.

Nước sau khi pha màu được lấy cho vào bình chứa.

Tiến hành xả vòi để không còn bọt khí trong đường ống.

Nối vòi với bộ phận xử lý bằng xúc tác quang.

Điều chỉnh vận tốc tại các vòi bằng ống đong và đồng hồ bấm giờ.

Thời gian vận hành thiết bị từ 10 giờ đến 15 giờ.

Tiến hành cài đặt vận tốc mỗi ống (**Bảng 2.3**) trước mỗi lần chạy. Tiến hành lấy mẫu theo thời gian và mang phân tích.

**Bảng 2.3: Thông số hiệu chỉnh của thiết bị**

<b>Ống xử lý</b>	<b>Vận tốc (cm/phút)</b>	<b>Thời gian lưu nước (phút)</b>	<b>Lưu lượng (ml/phút)</b>
<b>1</b>	26.6	3	33.2
<b>2</b>	16.0	5	20.0
<b>3</b>	11.4	7	14.3
<b>4</b>	8.0	10	10.0
<b>5</b>	5.3	15	6.6

*Lấy mẫu và xác định hiệu quả xử lý của thiết bị xử lý.*

<b>Bước 1</b>	<p>Cài đặt vận tốc mỗi ống xử lý</p> <p>Sử dụng ống đong cài đặt vận tốc mỗi ống thông qua lưu lượng như <b>Bảng 2.3</b></p> <p>Chạy thiết bị liên tục từ 10 giờ đến 15.</p> <p>Kiểm tra vận tốc mỗi ống trước khi lấy mẫu.</p>
<b>Bước 2</b>	<p>Chuẩn bị dụng cụ lấy mẫu</p> <p>Chuẩn bị 2 ống nghiệm lấy 10 ml mỗi lần lấy mẫu. Ống phải được rửa sạch qua nước cất.</p> <p>Chuẩn bị bàn lấy mẫu.</p>
<b>Bước 3</b>	<p>Lấy mẫu và phân tích</p> <p>Tiến hành lấy mẫu ở các thời điểm (phút): 30; 45; 60; 75; 90; 105; 120.</p> <p>Lượng mẫu mỗi lần lấy cho mỗi ống là 10 ml.</p>
<b>Bước 4</b>	<p>Phân tích mẫu</p> <p>Tiến hành phân tích mẫu vào chiều ngày làm thí nghiệm.</p> <p>Sử dụng phương pháp đo Abs bằng máy Hitachi U-2910, máy đo pH cầm tay và chuẩn độ COD.</p>

Một số lưu ý khi lấy mẫu:

- Người lấy mẫu cần mang khẩu trang y tế và găng tay khi lấy mẫu.
- Sử dụng micropipet để hút khi pha loãng và chuẩn độ COD



## **2.4. THÍ NGHIỆM KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ MÀU CỦA VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG KẾT HỢP GLYCEROL**

Các hoá chất và thiết bị phục vụ cho các thí nghiệm khảo sát được trình bày ở *phụ lục 2*.

### **2.4.1. Thí nghiệm 1: Khảo sát bước sóng cực đại ( $\lambda_{\max}$ ) của Methyl orange bằng phương pháp UV - VIS.**

- + Mục đích: xác định bước sóng cực đại ( $\lambda_{\max}$ )
- + Phương pháp thực hiện: Mẫu thuốc nhuộm được chuẩn bị bằng cách cân lượng thuốc nhuộm phù hợp bằng cân phân tích. Sau đó, cho lượng thuốc nhuộm vào bình định mức 1000 mL rồi dùng nước cất pha ra nồng độ 0.01g/L. Đo độ hấp thu Abs của mẫu trên ở khoảng bước sóng từ 300 nm ÷ 800 nm.

### **2.4.2. Thí nghiệm 2: Khảo sát nồng độ tuyến tính, xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Methyl orange bằng phương pháp UV - VIS.**

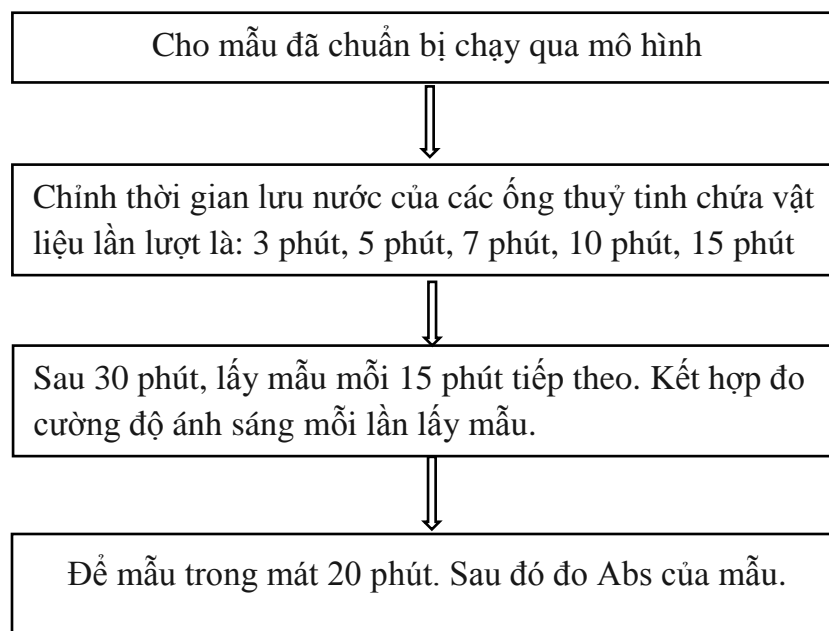
- + Mục đích: xác định khoảng nồng độ tuyến tính tuân theo định luật Lambert – Beer.
- + Phương pháp thực hiện: Chuẩn bị một dãy dung dịch methyl orange có nồng độ lần lượt là 0 mg/L; 1 mg/L; 2 mg/L; 4 mg/L; 6 mg/L; 8 mg/L; 10 mg/L; 12 mg/L; 14 mg/L. Tiến hành đo UV – Vis của các dung dịch trên ở bước sóng cực đại ( $\lambda_{\max}$ ) được xác định ở thí nghiệm 1. Từ kết quả đo Abs thu được, lập đường chuẩn của Methyl orange bằng phần mềm Excel.

### **2.4.3. Thí nghiệm 3: Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý.**

- + Mục đích: xác định được ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý.
- + Phương pháp thực hiện:  
Chạy mô hình xử lý với các thời gian lưu mẫu 3 phút, 5 phút, 7 phút, 10 phút, 15 phút trong cùng điều kiện ban đầu là:
  - Nồng độ màu Methyl orange ban đầu: 0.01g/L
  - Nồng độ Glycerol : 5 g/L
  - pH: 7

Mẫu sau xử lý được đem đi đo Abs bằng máy Hitachi U-2910

+ Quy trình thực hiện thí nghiệm:



Hình 2.5: Quy trình thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý.

#### 2.4.4. Thí nghiệm 4: Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.

+ Mục đích: xác định được ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.

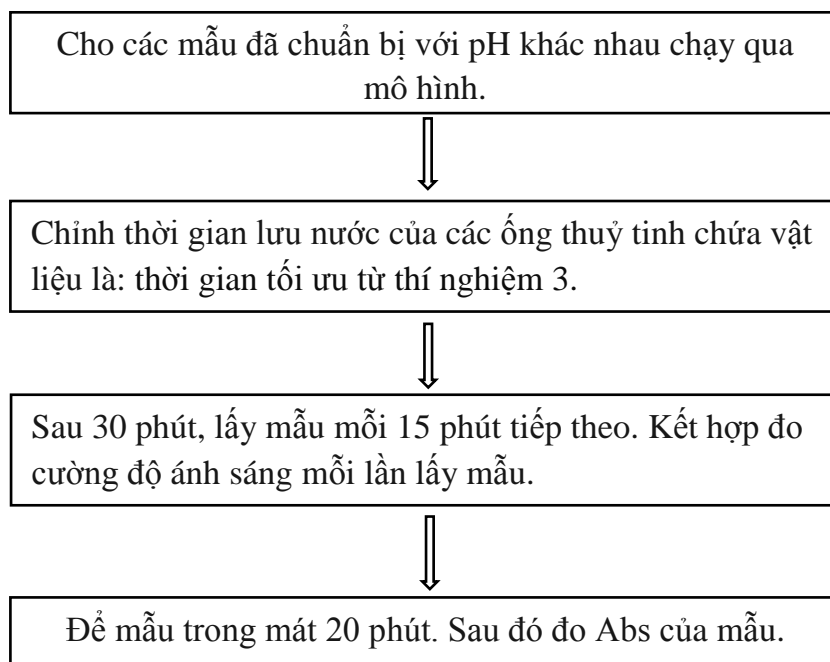
+ Phương pháp thực hiện:

Chạy mô hình xử lý với các pH lần lượt là: 4, 5, 6, 7, 8, 9 trong cùng điều kiện:

- Nồng độ màu: 0.01 g/L
- Thời gian lưu mẫu: thời gian tối ưu từ thí nghiệm 3
- Nồng độ Glycerol: 5 g/L

Mẫu sau xử lý được đem đi đo Abs bằng máy Hitachi U-2910.

+ Quy trình thực hiện thí nghiệm:



Hình 2.6: Quy trình thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.

#### 2.4.5. Thí nghiệm 5: Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến hiệu quả xử lý.

+ Mục đích: xác định được ảnh hưởng của Glycerol đến hiệu quả xử lý.

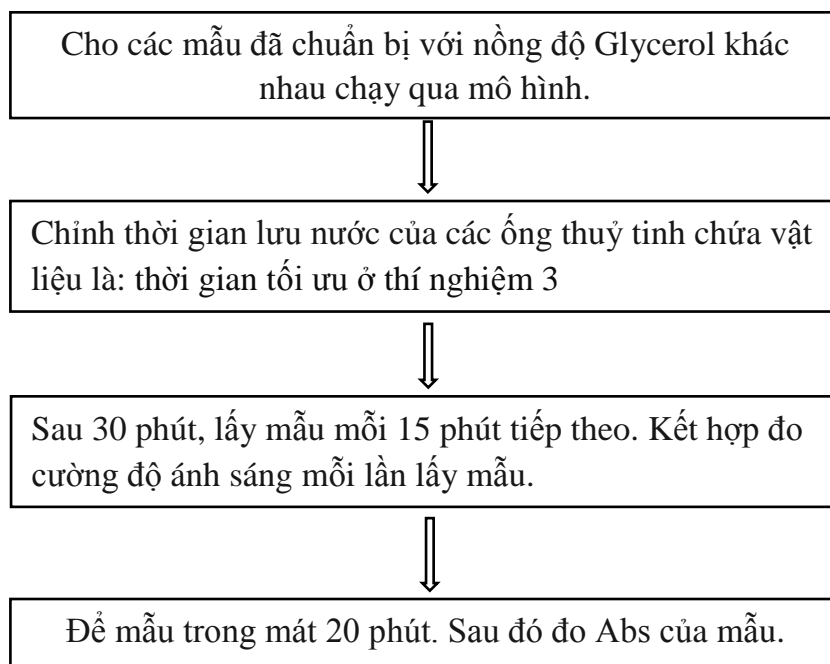
+ Phương pháp thực hiện:

Chạy mô hình xử lý với các nồng độ Glycerol lần lượt là 0 g/L, 0.05 g/L, 0.1 g/L, 0.5 g/L, 5 g/L trong cùng điều kiện:

- Nồng độ màu: 0.01 g/L
- Thời gian lưu mẫu: thời gian tối ưu ở thí nghiệm 3
- pH: pH tối ưu ở thí nghiệm 4

Mẫu sau xử lý được đem đi đo Abs bằng máy Hitachi U-2910.

+ Quy trình thực hiện thí nghiệm:



Hình 2.7: Quy trình thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến hiệu quả xử lý.

#### 2.4.6. Thí nghiệm 6: Khảo sát hiệu quả xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau.

+ Mục đích: đánh giá hiệu quả xử lý của vật liệu khi thay đổi nồng độ Methyl orange trong mẫu màu.

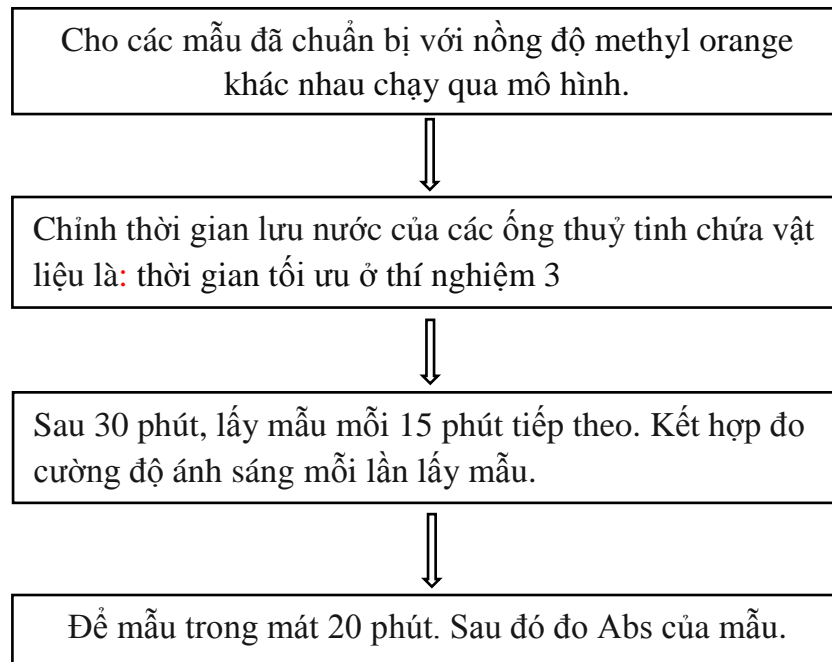
+ Phương pháp thực hiện:

Chạy mô hình xử lý với các nồng độ Methyl orange lần lượt là 0.01 g/L, 0.02 g/L, 0.03 g/L, 0.04 g/L, 0.05 g/L trong cùng điều kiện:

- Thời gian lưu mẫu : thời gian tối ưu ở thí nghiệm 3
- pH: pH tối ưu ở thí nghiệm 4
- Nồng độ Glycerol: nồng độ tối ưu ở thí nghiệm 5

Mẫu sau xử lý được đem đi đo Abs bằng máy Hitachi U-2910.

+ Quy trình thực hiện thí nghiệm:



Hình 2.8: Quy trình thực hiện thí nghiệm khảo sát hiệu quả xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau.

#### 2.4.7. Thí nghiệm 7: Khảo sát COD của mẫu trước và sau xử lý.

+ Mục đích: Đánh giá được sự ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến nồng độ COD (Chemical Oxygen Demand) của mẫu màu trước và sau khi xử lý.

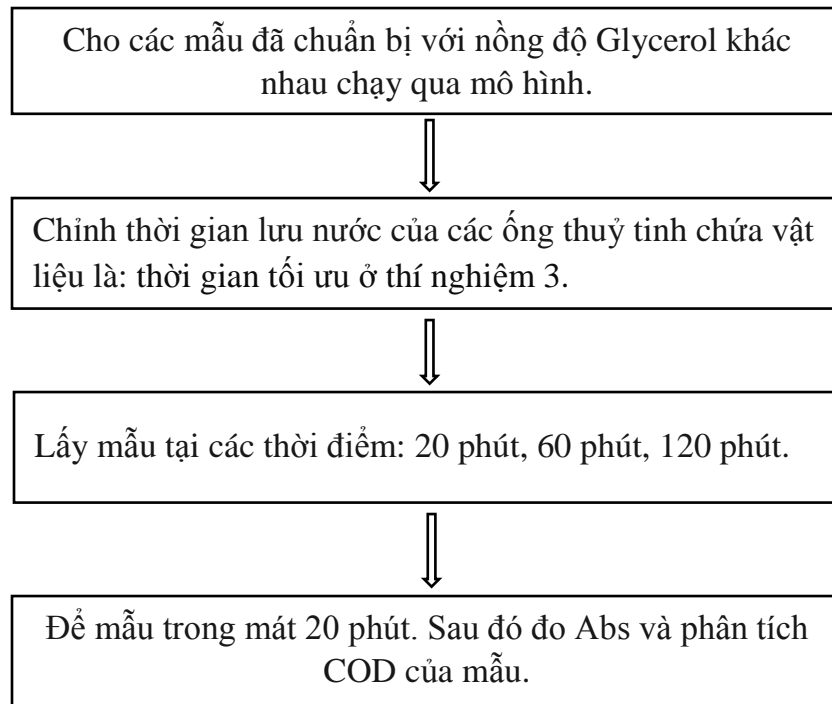
+ Phương pháp thực hiện:

Chạy thiết bị xử lý với các nồng độ Glycerol lần lượt là: 0.05 g/L, 0.1 g/L, 0.5 g/L, 2 g/L trong điều kiện các thông số còn lại là thông số tối ưu:

- Thời gian lưu mẫu: thời gian tối ưu từ thí nghiệm 3
- pH: pH tối ưu từ thí nghiệm 4
- Nồng độ glycerol: nồng độ tối ưu từ thí nghiệm 5
- Nồng độ màu Methyl orange: nồng độ tối ưu từ thí nghiệm 6

Mẫu trước và sau xử lý được đem đi đo Abs và chuẩn độ COD.

+ Quy trình thực hiện thí nghiệm:



Hình 2.9: Quy trình thực hiện thí nghiệm khảo sát COD của mẫu trước và sau xử lý.

#### 2.4.8. Thí nghiệm 8: Khảo sát ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu quả xử lý.

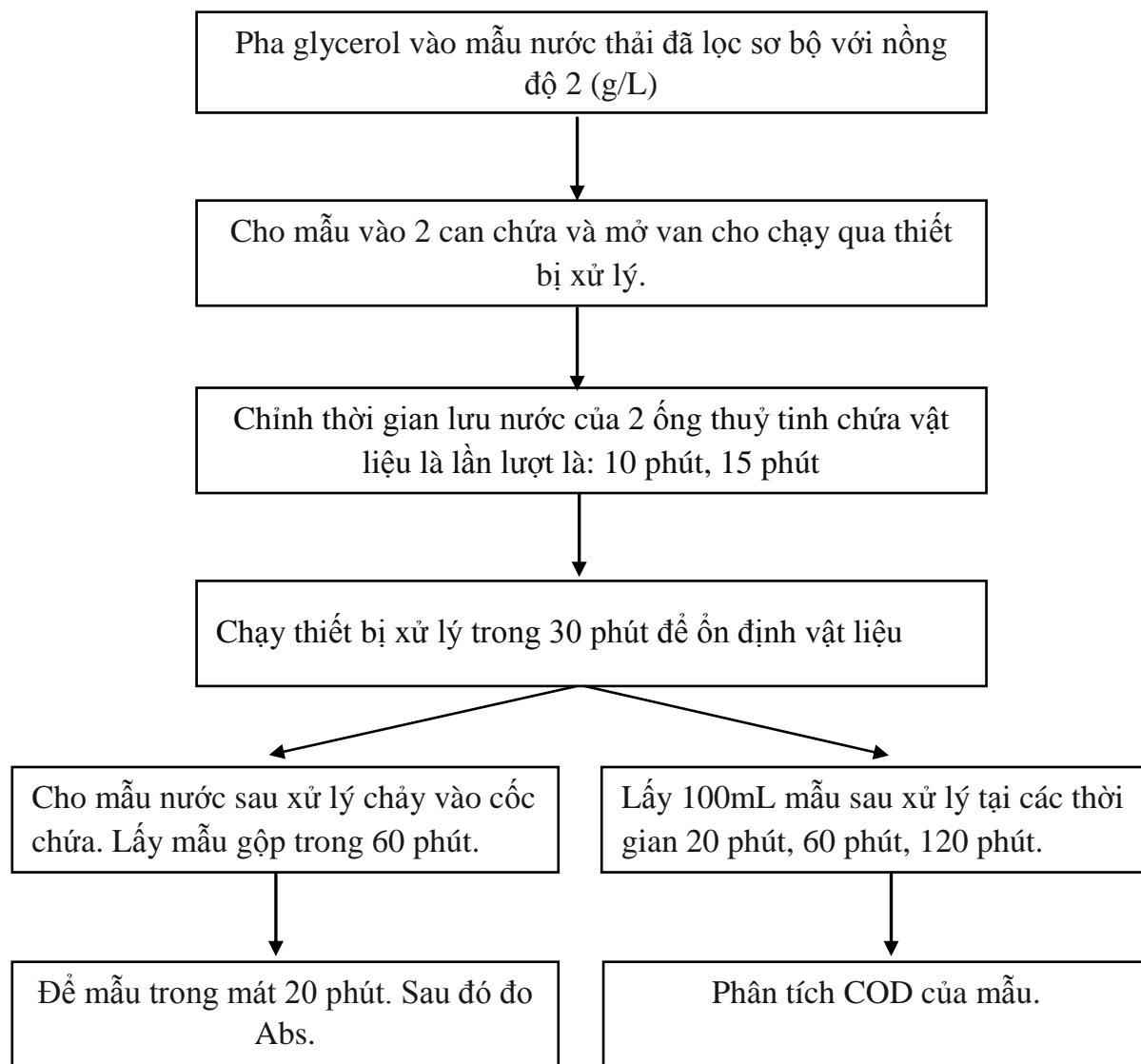
- + Mục đích: xác định được ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu quả xử lý.
- + Phương pháp thực hiện: tổng hợp số liệu cường độ ánh sáng mặt trời trong các lần lấy mẫu ở những thí nghiệm trước. Từ những số liệu có được, ta vẽ biểu đồ thể hiện ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu quả xử lý.

### 2.5. THÍ NGHIỆM KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ ĐỐI VỚI MẪU NƯỚC THẢI TỪ CÔNG TY PHONG PHÚ.

#### 2.5.1. Chuẩn bị mẫu:

- Mẫu được lấy từ hệ thống xử lý nước thải của công ty Phong Phú.
- Mẫu nước thải đem về còn nhiều cặn nên cho chảy qua cột lọc cát để xử lý sơ bộ.

### 2.5.2. Quy trình thực hiện thí nghiệm:



Hình 2.10: Quy trình thực hiện thí nghiệm khảo sát hiệu quả xử lý đối với mẫu nước thải từ công ty Phong Phú.

# **CHƯƠNG 3**

## **KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN**



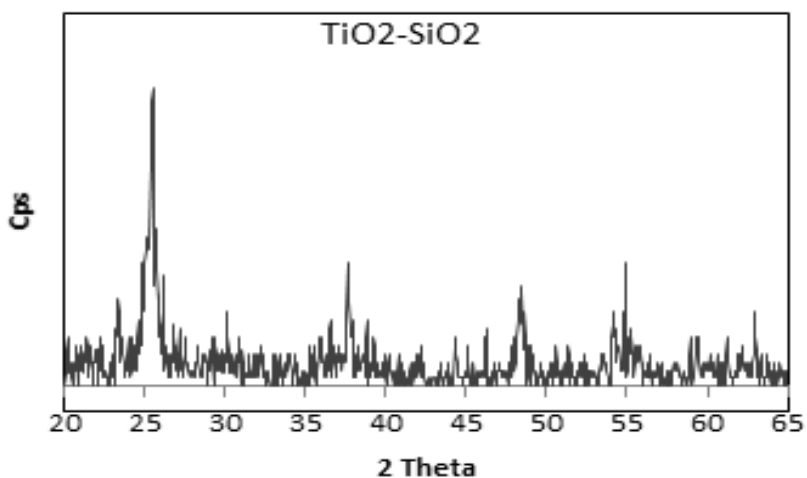
## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 3.1. ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



Hình 3.1: Sản phẩm sau quá trình thủy phân nhiệt.

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sau khi được sấy trong bình teflon ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$ , vật liệu kết tinh lại thành bánh màu trắng đục, xung quanh là dung môi.



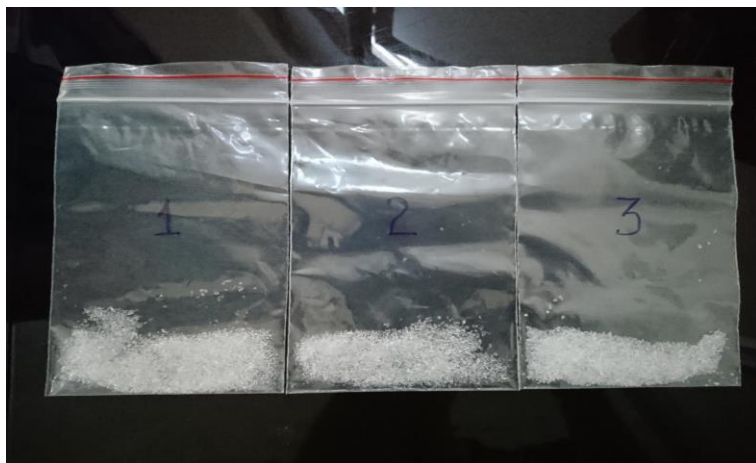
Hình 3.2: Phổ XRD vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  tỉ lệ 90:10

Để xác định thành phần của vật liệu, phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) đã được sử dụng.

Dựa vào kết quả trên hình 3.1 cho thấy phổ XRD của mẫu có pha tạp anatase và rutile. Các peak ở các góc  $25,3^{\circ}$ ;  $37,8^{\circ}$ ;  $48,12^{\circ}$ ;  $53,94^{\circ}$ ;  $55,04^{\circ}$ ;  $62,74^{\circ}$  tương ứng với (101); (004); (200); (105); (211); (204). Cấu trúc anatase được xem là cấu trúc tốt nhất của quá trình xúc tác quang. Mặt khác, kết quả phân tích phổ XRD cho thấy có tồn tại đỉnh  $\text{SiO}_2$ . Mẫu  $\text{TiO}_2$  pha tạp với hàm lượng  $\text{SiO}_2$  không thấy sự thay đổi về vị trí các đỉnh đại diện cho pha anatase và rutile so với  $\text{TiO}_2$ . Chứng tỏ cấu trúc của  $\text{TiO}_2$  không bị thay đổi khi thực hiện phương pháp sol-gel. Với mẫu vật liệu  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  tỉ lệ 90:10 thì trên phổ XRD xuất hiện các peak của  $\text{SiO}_2$ .

### 3.2. ĐÁNH GIÁ VẬT LIỆU $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ PHỦ LỚP PHIM MỎNG

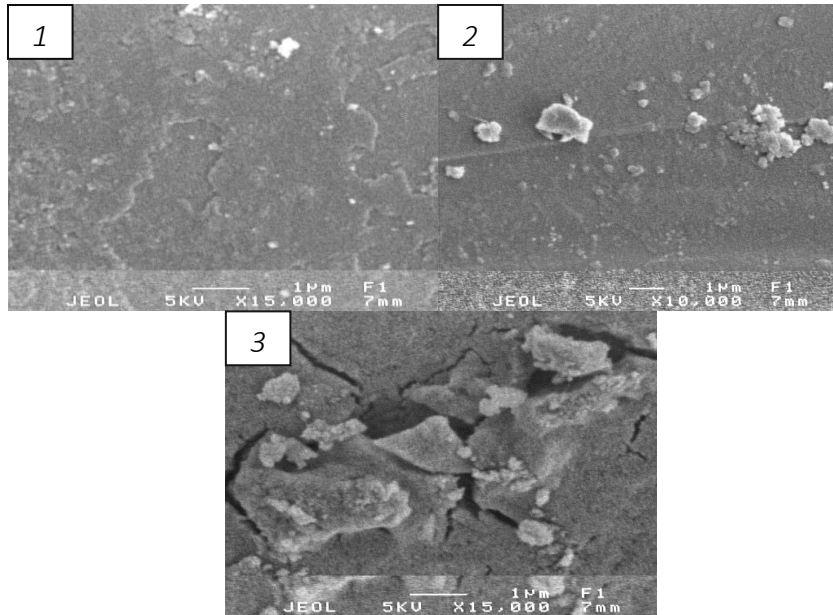
Sau khi phủ bằng phương pháp nhúng hạt kính cường lực vào vật liệu  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , ta thấy màu hạt kính chuyển sang trắng đục hơn so với ban đầu (Hình 3.3). Chứng tỏ trên bề mặt hạt kính đã có một lớp vật liệu bám vào.



Hình 3.3: 1) Hạt kính sau khi rửa nước; 2) Hạt kính sau khi hoạt hoá bằng axit;

3) Hạt kính sau khi phủ  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$

Kết quả chụp SEM (Hình 3.3.1) thấy được bề mặt hạt kính được làm sạch bằng máy đồng hoá siêu âm có nhiều gò gề nhưng không cao và nhiều mảng kính bị bóc ra khỏi bề mặt, điều này làm tăng độ dính bám của vật liệu. Hạt kính sau khi hoạt hoá bằng axit thì bề mặt không còn gò gề nhiều sẽ tăng tính đồng nhất bề dày lớp vật liệu phủ lên kính. Hạt kính sau khi phủ sần sùi và có nhiều vết nứt gãy chứng tỏ vật liệu bám dính lên bề mặt hạt kính (Hình 3.4).

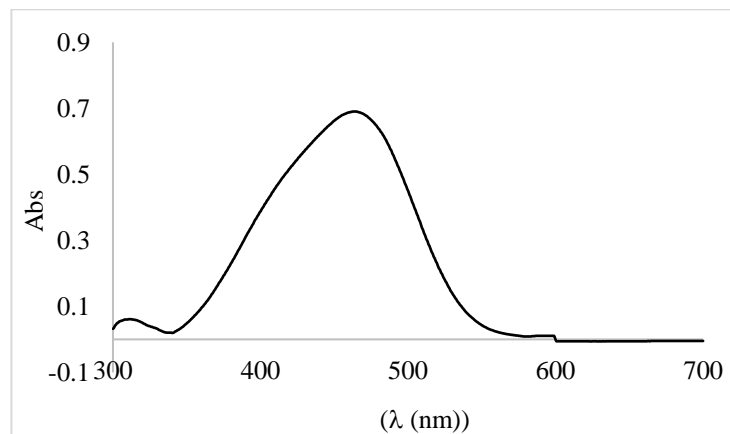


Hình 3.4: 1) Ảnh chụp SEM hạt kính sau khi rửa nước; 2) Ảnh chụp SEM hạt kính sau khi hoạt hoá bằng axit; 3) Ảnh chụp SEM hạt kính sau khi phủ  $TiO_2-SiO_2$

### 3.3. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ CỦA VẬT LIỆU ĐỐI VỚI MẪU MÀU METHYL ORANGE

#### 3.3.1. Thí nghiệm 1: Khảo sát bước sóng cực đại ( $\lambda_{max}$ ) của Methyl orange bằng phương pháp UV - VIS.

Khảo sát bằng máy UV-VIS Hitachi U2910, xác định được bước sóng cực đại ( $\lambda_{max}$ ) là : 463nm.



Hình 3.5: Bước sóng cực đại của màu Methyl orange.

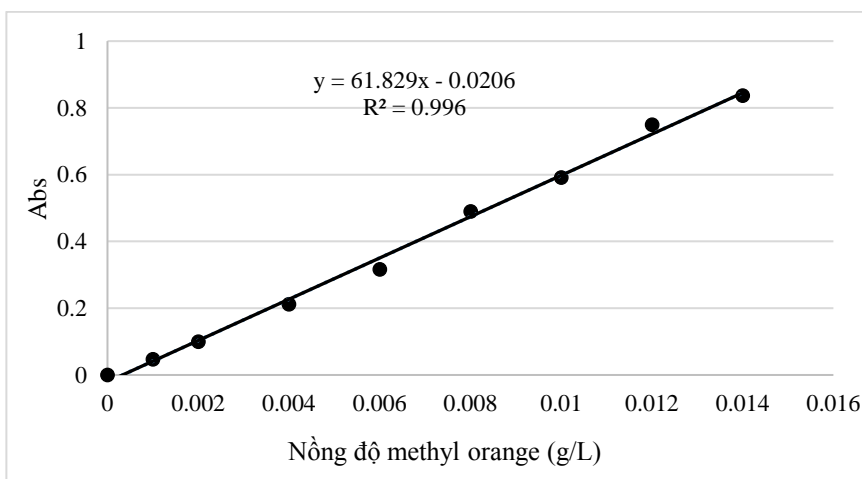
### 3.3.2. Thí nghiệm 2 : Khảo sát nồng độ tuyến tính, xây dựng đường chuẩn nồng độ Methyl orange bằng phương pháp UV-Vis.

Sau khi pha mẫu với các nồng độ khác nhau, tiến hành đo Abs bằng máy UV-Vis Hitachi U-2910, kết quả thu được như **bảng 3.1**.

**Bảng 3.1: Độ hấp thụ của mẫu màu methyl orange ở các nồng độ khác nhau.**

Nồng độ màu (g/L)	0	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01	0.012	0.014
Abs	0	0.0466	0.0989	0.2112	0.316	0.4899	0.5911	0.7492	0.8363

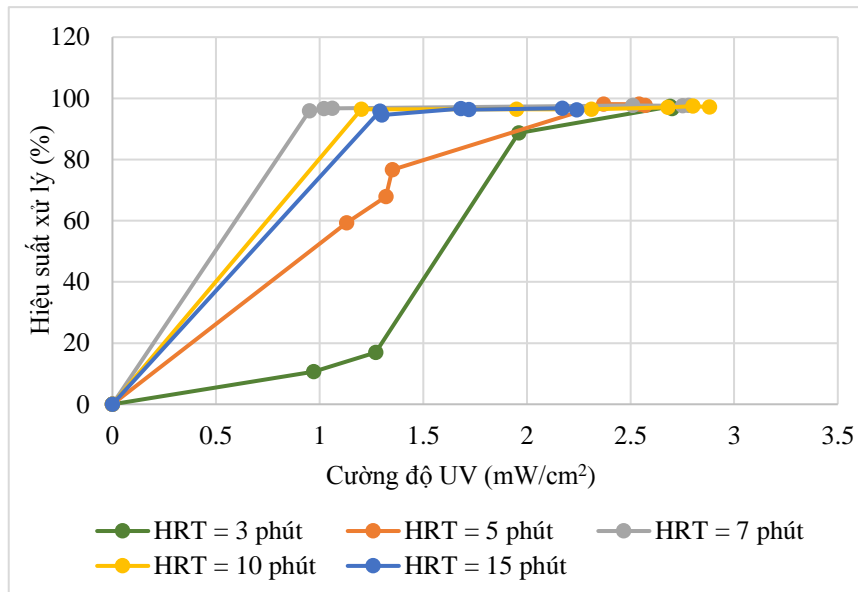
Dựa vào số liệu ở **bảng 3.1**, ta vẽ được đường chuẩn của màu methyl orange (*Hình 3.6*). Phương trình đường chuẩn là:  $y = 61.829x - 0.0206$



*Hình 3.6: Đường chuẩn của màu Methyl orange.*

### 3.3.3. Thí nghiệm 3 : Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý.

Để thực hiện thí nghiệm này, chọn pha mẫu với nồng độ màu ban đầu là 0.01g/L, nồng độ glycerol là 10g/L. Tiến hành chạy thiết bị xử lý với các vận tốc khác nhau tương ứng với các thời gian lưu như **bảng 2.3**, ta có kết quả như hình 3.7.



Hình 3.7: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 10 g/L.

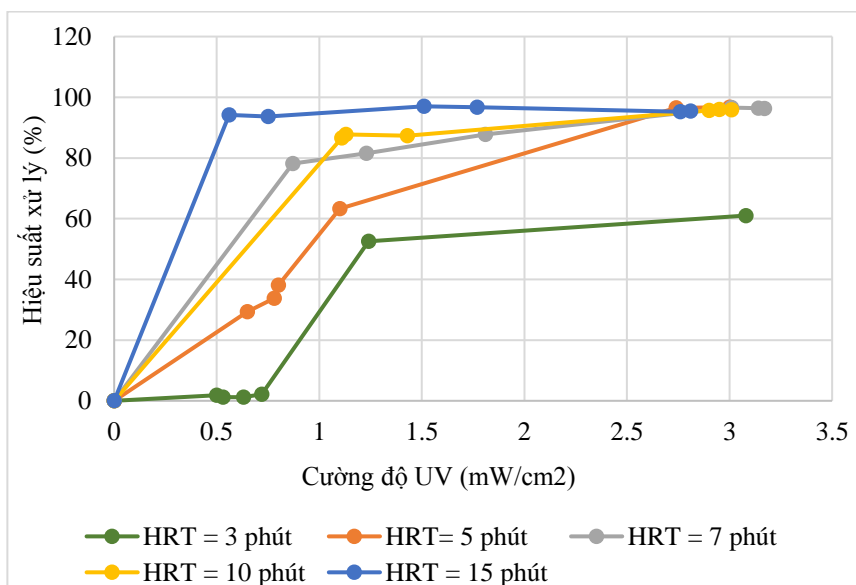
Từ đồ thị trên (hình 3.6) khi tăng thời gian lưu thì hiệu quả xử lý độ màu tăng lên. Khi cường độ năng càng cao thì hiệu suất xử lý càng tốt trong cùng một thời gian lưu.

Tại thời gian lưu là 3 phút, hiệu quả xử lý chỉ đạt khoảng 20% khi cường độ UV < 1.5 mW/cm<sup>2</sup>. Khi cường độ UV > 2 mW/cm<sup>2</sup>, hiệu quả xử lý đạt trên 80%.

Tại thời gian lưu 5 phút, hiệu quả xử lý đạt khoảng 80% khi cường độ UV < 1.5 mW/cm<sup>2</sup>, cao hơn đáng kể so với HRT = 3 phút. Khi cường độ UV > 2 mW/cm<sup>2</sup>, hiệu quả xử lý lên đến trên 95 %.

Tại các thời gian lưu là 7 phút, 10 phút, 15 phút; đều cho hiệu quả xử lý rất cao. Khi cường độ UV > 1.5 mW/cm<sup>2</sup>, hiệu suất xử lý của các thời gian lưu này đều đạt trên 95%. Khi cường độ UV < 1.5 mW/cm<sup>2</sup>, hiệu quả xử lý giữa các thời gian lưu này có sự khác biệt không đáng kể và vẫn đạt hiệu quả cao > 90%.

Nhận thấy rằng, với nồng độ glycerol = 10g/L và thời gian lưu trên 5 phút khó phân biệt được sự ảnh hưởng của thời gian lưu mẫu đến hiệu quả xử lý. Nên tiếp tục chạy lại thí nghiệm tối ưu thời gian lưu với nồng độ glycerol thấp hơn là 5 g/L. Ta có kết quả như hình 3.8.



Hình 3.8: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 5 g/L

Từ đồ thị trên (hình 3.7), tại thời gian lưu 3 phút, khi giảm nồng độ glycerol đi một nửa hiệu quả giảm đi rõ rệt chỉ đạt hiệu quả tối đa 60% khi cường độ UV cao (3 mW/cm<sup>2</sup>).

Đối với thời gian lưu 5 phút, hiệu quả xử lý giảm không nhiều khi giảm nồng độ glycerol xuống còn một nửa so với ban đầu, hiệu quả xử lý cao nhất chỉ đạt 80% khi cường độ UV < 2 mW/cm<sup>2</sup>. Khi cường độ UV > 2 mW/cm<sup>2</sup>, thì hiệu quả xử lý đạt trên 80%.

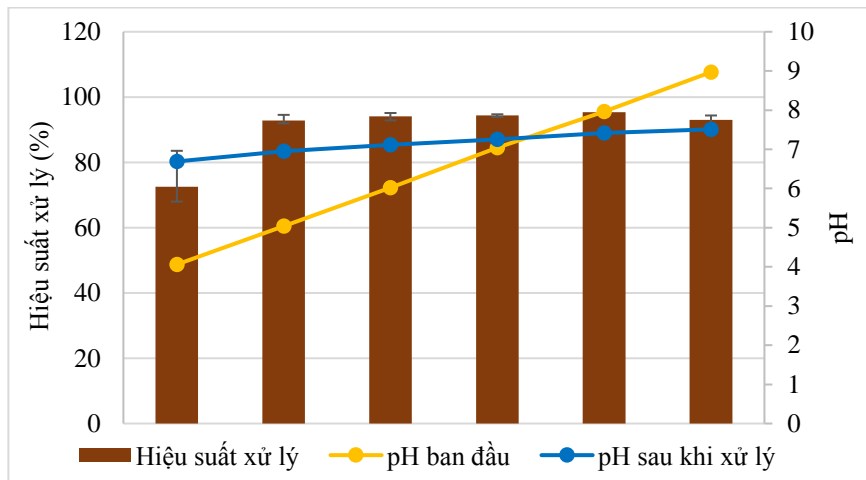
Tại các thời gian lưu 7 phút, 10 phút, 15 phút khi giảm nồng độ glycerol xuống 5g/L hiệu quả xử lý vẫn cao, đạt trên 80% ngay cả khi cường độ UV thấp (1 mW/cm<sup>2</sup>).

Như vậy, để tăng hiệu quả xử lý có thể dùng biện pháp tăng nồng độ glycerol hoặc tăng thời gian lưu. Khi tăng thời gian lưu, có thể tiết kiệm được lượng glycerol cần pha vào mẫu nhưng thời gian xử lý sẽ lâu hơn. Ngược lại, khi tăng nồng độ glycerol, sẽ tốn nhiều hoá chất hơn nhưng thời gian xử lý sẽ nhanh hơn.

Ở thí nghiệm này, nhóm chọn thời gian lưu 7 phút và nồng độ glycerol = 5 g/L là thích hợp. Giúp tiết kiệm lượng hoá chất sử dụng mà vẫn đảm bảo hiệu quả xử lý cao.

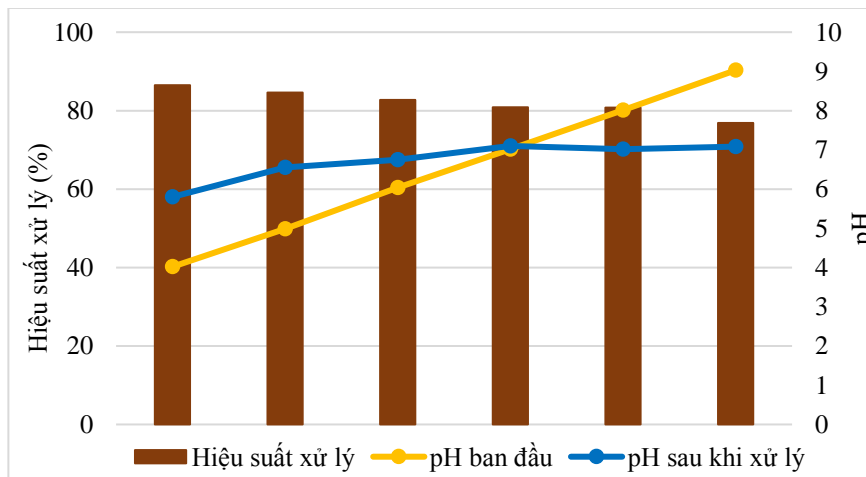
### 3.3.4. Thí nghiệm 4: Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.

Pha 6 mẫu với nồng độ màu ban đầu là 0.01g/L, chỉnh pH lần lượt là 4, 5, 6, 7, 8, 9; thêm glycerol với nồng độ là 5 g/L. Tiến hành chạy thiết bị xử lý các mẫu có pH thay đổi như trên với thời gian lưu là 7 phút, thu được kết quả như hình 3.9.



Hình 3.9: Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 5 g/L.

Thực hiện lại thí nghiệm với nồng độ glycerol giảm còn 0.5 g/L, thu được kết quả như hình 3.10.



Hình 3.10: Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý khi nồng độ Glycerol = 0.5 g/L.

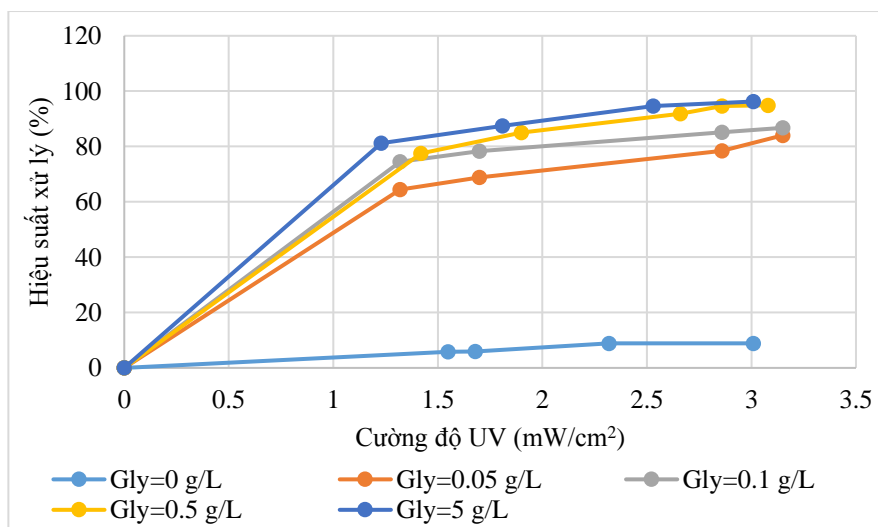
Từ hai đồ thị trên (hình 3.9 và hình 3.10) nhận thấy, hiệu suất xử lý khi thay đổi pH ban đầu từ 4÷9 ở cả hai nồng độ glycerol là 5 g/L và 0.5 g/L nhìn chung có sự thay đổi không đáng kể.

Mặt khác, mẫu nước dùng pha màu từ phòng thí nghiệm khu B có pH nằm trong khoảng 7÷8. Vì vậy, để tiết kiệm hoá chất điều chỉnh pH, chọn pH trong khoảng 7÷8 là tối ưu.

Kết quả đo pH trước và sau khi xử lý cũng cho thấy, biện pháp xử lý màu bằng vật liệu xúc tác quang TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> kết hợp glycerol có xu hướng đưa pH của mẫu tiến gần về pH trung tính (pH=7). Mẫu có pH 4 sau quá trình xử lý đã nâng lên 5.8 khi nồng độ glycerol 0.5 g/L và 6.69 khi nồng độ glycerol 5 g/L. Mẫu có pH 9 sau khi xử lý đã giảm xuống còn 7.08 khi nồng độ glycerol 0.5 g/L và 7.51 khi nồng độ glycerol là 5 g/L.

### 3.3.5. Thí nghiệm 5: Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Glycerol đến hiệu quả xử lý.

Pha 5 mẫu với nồng độ màu là 0.01g/L, pH = 7÷8, nồng độ glycerol lần lượt là 0g/L, 0.05g/L, 0.1g/L, 0.5g/L, 5g/L. Chạy thiết bị xử lý với các nồng độ glycerol thay đổi như trên và thời gian lưu là 7 phút. Thu được kết quả như hình 3.11.



Hình 3.11: Ảnh hưởng của nồng độ Glycerol tới hiệu quả xử lý.

Hình 3.11 cho thấy, khi tăng nồng độ glycerol thì hiệu quả xử lý tăng theo. Đồng thời hiệu quả xử lý cũng tăng khi cường độ UV tăng.

Khi không có glycerol hiệu quả xử lý chỉ đạt tối đa 9% tại cường độ UV cao (3mW/cm<sup>2</sup>). Khi nồng độ glycerol là 0.05 g/L, hiệu quả xử lý đã tăng đáng kể, đạt 65% tại cường độ UV = 1.32 mW/cm<sup>2</sup> và lên đến 84% tại cường độ UV = 3.15 (mW/cm<sup>2</sup>).



Với nồng độ glycerol cao hơn lần lượt là 0.1 (g/L) và 0.5 (g/L), khi cường độ UV < 2 (mW/cm<sup>2</sup>) thì hiệu suất xử lý giữa 2 nồng độ glycerol này không có sự chênh lệch nhiều. Tuy nhiên, khi cường độ UV > 2 (mW/cm<sup>2</sup>) mẫu màu có nồng độ glycerol 0.5 (g/L) cho hiệu quả cao hơn đáng kể so với mẫu màu có nồng độ glycerol 0.1 (g/L). Cụ thể, tại cường độ UV ≈ 3.1 (mW/cm<sup>2</sup>), mẫu glycerol 0.5 (g/L) đạt hiệu quả xử lý lên đến 94% trong khi đó mẫu glycerol 0.1 (g/L) đạt 86%.

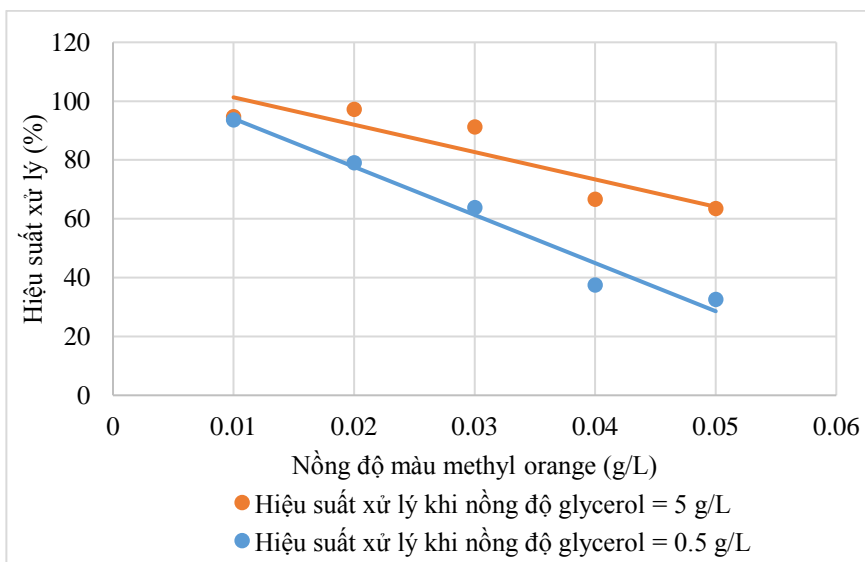
Với nồng độ glycerol rất cao là 5 (g/L), gấp 10 lần nồng độ 0.5 (g/L) nhưng lại có hiệu quả xử lý cao hơn không đáng kể. Chỉ cho hiệu suất xử lý cao hơn mẫu glycerol 0.5 (g/L) từ 2÷5% trong cùng điều kiện xử lý. Vì vậy, chọn nồng độ glycerol tối ưu là 0.5 (g/L).

### 3.4.6. Thí nghiệm 6: Khảo sát hiệu quả xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau.

Tiến hành chạy thiết bị xử lý với nồng độ methyl orange thay đổi lần lượt là 0.01g/L, 0.02g/L, 0.03g/L, 0.04g/L, 0.05g/L. Các thông số còn lại là thông số tối ưu từ các thí nghiệm trước:

- + Nồng độ glycerol: 0.5g/L
- + Thời gian lưu: 7 phút
- + pH: 7÷8

Thu được kết quả như hình 3.12.



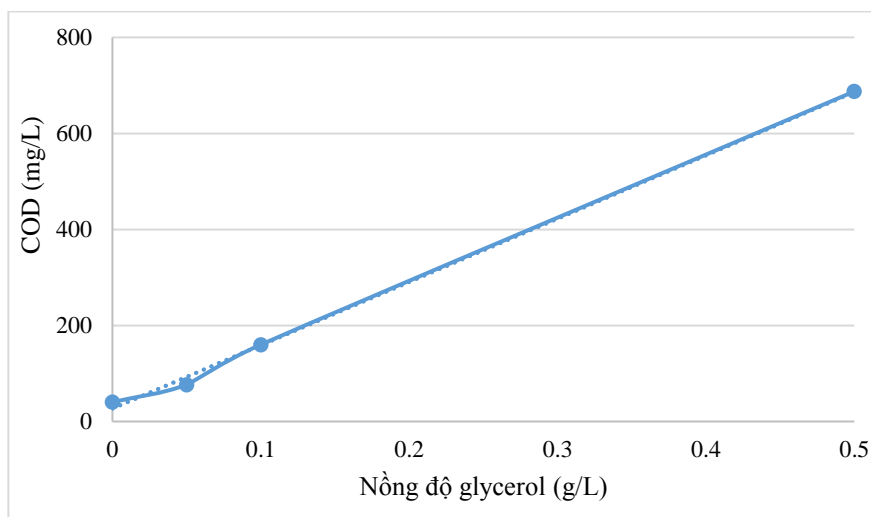
Hình 3.12: Hiệu suất xử lý với các nồng độ Methyl orange khác nhau.

Hình 3.12 cho thấy, khi sử dụng nồng độ Glycerol là 5g/L, hiệu quả xử lý giảm khi nồng độ dung dịch Methyl orange (MO) tăng. Hiệu quả đạt 94.74% khi nồng độ màu MO 0.01 mg/L, khi nồng độ màu tăng lên (từ 0.01 – 0.05 g/L) thì hiệu suất giảm xuống còn 63.52%. Khi giảm nồng độ Glycerol 10 lần (còn 0.5 g/L) thì hiệu suất giảm xuống thấp hơn nhiều (32.6%) ở nồng độ MO =0.05 g/L, thấp hơn khi sử dụng Glycerol 5 g/L.

Theo tính toán, tốc độ giảm hiệu suất xử lý màu khi sử dụng Glycerol 5 g/L là -0,9302 thấp hơn so với khi sử dụng Glycerol 0.5 g/L là -1.6367.

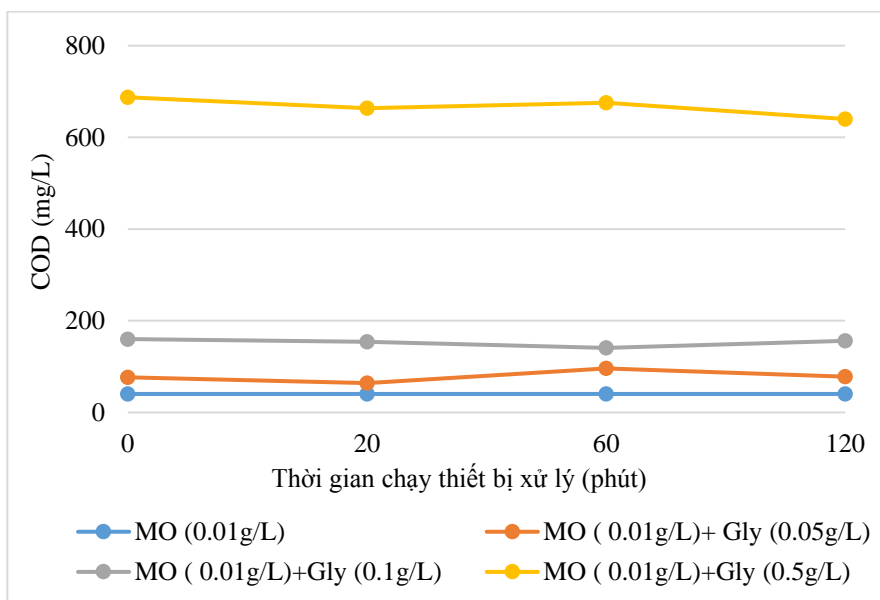
### 3.4.7. Thí nghiệm 7: Khảo sát nồng độ COD (Chemical Oxygen Demand) của mẫu trước và sau xử lý.

Pha mẫu 4 với nồng độ màu 0.01g/L, nồng độ glycerol lần lượt là 0g/L, 0.05g/L, 0.1g/L, 0.5g/L. Chính pH nằm trong khoảng 7÷8. Trích mỗi mẫu 50mL để chuẩn độ COD, thu được COD ban đầu của các mẫu như hình 3.13.



Hình 3.13: COD ban đầu của mẫu khi tăng nồng độ glycerol.

Tiến hành chạy thiết bị xử lý các mẫu màu ở trên với thời gian lưu 7 phút, thu được kết quả như hình 3.14.



Hình 3.14: COD của mẫu trước và sau khi xử lý.

Hình 3.13 cho thấy, glycerol ảnh hưởng đến COD của mẫu. Nồng độ glycerol càng lớn thì COD càng cao và có quan hệ tuyến tính với nhau. COD ban đầu là 40.3 (mg/L) khi không có glycerol và tăng dần khi tăng lượng glycerol pha vào mẫu, lên đến 687.4 (mg/L) khi nồng độ glycerol là 0.5 (g/L).

Theo hình 3.14, cả 4 mẫu màu với nồng độ glycerol khác nhau đều có COD thay đổi không đáng kể tại các thời điểm lấy mẫu là 20 phút, 60 phút, 120 phút.

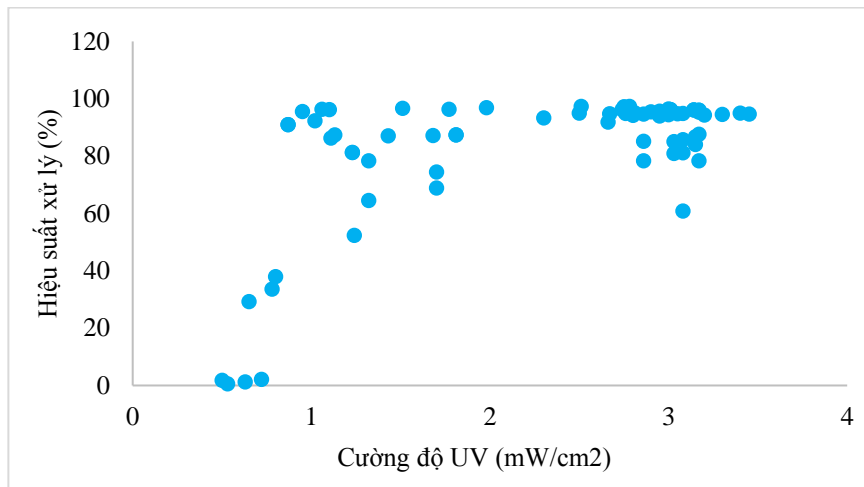
Mẫu màu không có glycerol có COD không đổi theo thời gian là 40.3 (mg/L)

Mẫu glycerol 0.05 (g/L) COD dao động từ 64÷96 (mg/L). Mẫu glycerol 0.1 (g/L) COD dao động từ 141÷160 (mg/L). ). Mẫu glycerol 0.5 (g/L) COD dao động từ 640÷687.4 (mg/L).

Như vậy, phương pháp xử lý màu bằng vật liệu xúc tác quang  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  kết hợp glycerol sẽ làm tăng COD của mẫu và không giảm đi trong quá trình xử lý.

### 3.4.8. Thí nghiệm 8: Khảo sát ảnh hưởng của cường độ ánh sáng mặt trời đến hiệu quả xử lý.

Tổng hợp số liệu cường độ UV và hiệu suất xử lý từ những thí nghiệm trước (trình bày ở phụ lục) . Ta có đồ thị mối quan hệ giữa hiệu suất xử lý và cường độ UV như hình 3.15.

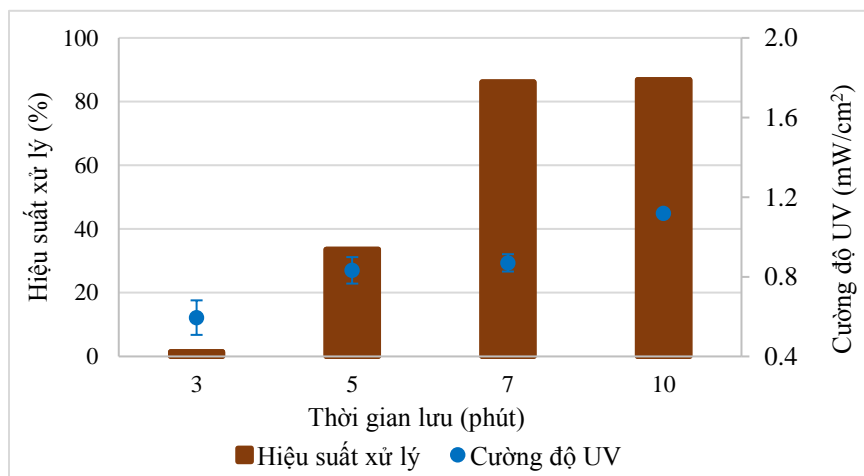


Hình 3.15: Hiệu suất xử lý theo cường độ UV

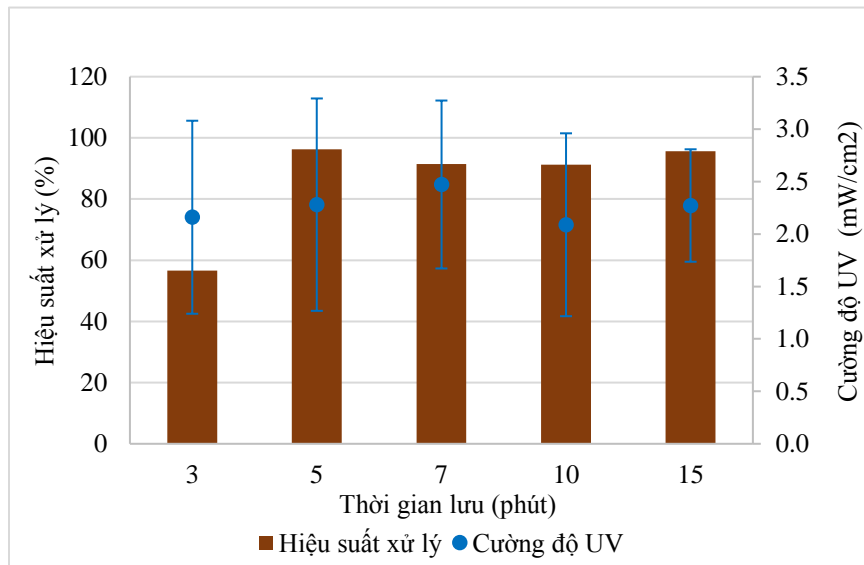
Từ số liệu khi thay đổi thời gian lưu của mẫu có:

- + Thời gian lưu thay đổi lần lượt là: 3 phút, 5 phút, 7 phút, 10 phút, 15 phút.
- + Nồng độ glycerol: 5 g/L
- + Nồng độ màu ban đầu: 0.01 g/L
- + pH 7÷8

Cho thấy, ảnh hưởng của cường độ UV tới hiệu suất xử lý ở các thời gian lưu nước khác nhau như hình 3.16 và hình 3.17.



Hình 3.16: Hiệu suất xử lý ở các thời gian lưu khác nhau khi cường độ UV < 1.2 (mW/cm<sup>2</sup>)



Hình 3.17: Hiệu suất xử lý ở các thời gian lưu khác nhau khi cường độ UV > 1.2 (mW/cm<sup>2</sup>).

Hình 3.15 cho thấy, khi cường độ UV tăng thì hiệu suất xử lý tăng theo. Với cường độ UV > 1 (mW/cm<sup>2</sup>), hiệu quả xử lý thấp nhất là 52.4% và có thể tăng cao lên đến 97.4%. Khi cường độ UV > 2.5 (mW/cm<sup>2</sup>) thì hiệu quả xử lý cao hơn, tập trung ở khoảng trên 80%. Đồng thời, hình 3.15 cũng chỉ ra cường độ UV ở khu vực tiến hành chạy thiết bị xử lý tập trung nhiều ở hai khoảng là 1.2÷1.8 (mW/cm<sup>2</sup>) và 2.7÷3.3 (mW/cm<sup>2</sup>).

So sánh kết quả ở hình 3.16 và hình 3.17 ta thấy, trong cùng điều kiện xử lý mẫu màu thì khi cường độ UV lên cao hiệu quả xử lý đã tăng lên đáng kể, những mẫu có thời gian lưu càng ngắn thì tốc độ tăng hiệu quả xử lý càng nhanh khi cường độ UV tăng.

Tại thời gian lưu 3 phút, hiệu quả xử lý chỉ khoảng 1.5% khi cường độ UV ≈ 0.6 (mW/cm<sup>2</sup>) và tăng cao đến 56.6% khi cường độ UV ≈ 2.2 (mW/cm<sup>2</sup>).

Tại thời gian lưu 5 phút, hiệu quả xử lý đạt gần 34% khi cường độ UV ≈ 0.8 (mW/cm<sup>2</sup>), khi cường độ UV ≈ 2.2 (mW/cm<sup>2</sup>) hiệu quả xử lý tăng lên đến 96%.

Tại các thời gian lưu 7 phút và 10 phút, mặc dù đã có hiệu quả xử lý cao, đạt khoảng 85% khi cường độ UV ≈ 1 (mW/cm<sup>2</sup>), nhưng vẫn tăng lên đến 91% khi cường độ UV ≈ 2.2 (mW/cm<sup>2</sup>).

Tại thời gian lưu 15 phút, vì không có dữ liệu khi cường độ UV < 1.2 (mW/cm<sup>2</sup>) nên không so sánh hiệu quả xử lý khi thay đổi UV. Dù vậy, so sánh hiệu quả của các thời gian lưu thấp hơn đã cho thấy rằng cường độ UV có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý, nhất là ở những mẫu có thời gian lưu ngắn.

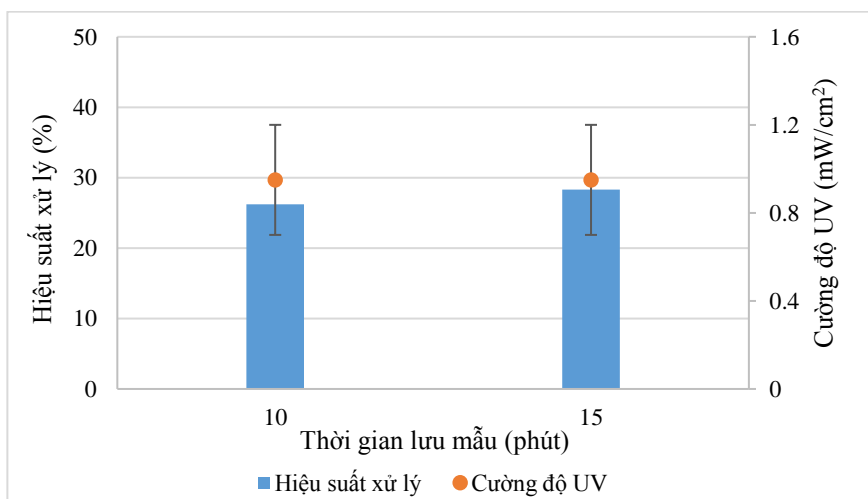
### 3.4. KẾT QUẢ KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ ĐỐI VỚI MẪU NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM TỪ CÔNG TY PHONG PHÚ.

Mẫu nước thải dệt nhuộm sau khi qua lọc sơ bộ, có nồng độ màu ban đầu thấp, chỉ 109 Pt-Co. Sau 1 tuần thì nồng độ màu ban đầu giảm xuống chỉ còn 41 Pt-Co. Số liệu thí nghiệm xử lý màu được thể hiện ở bảng 3.2.

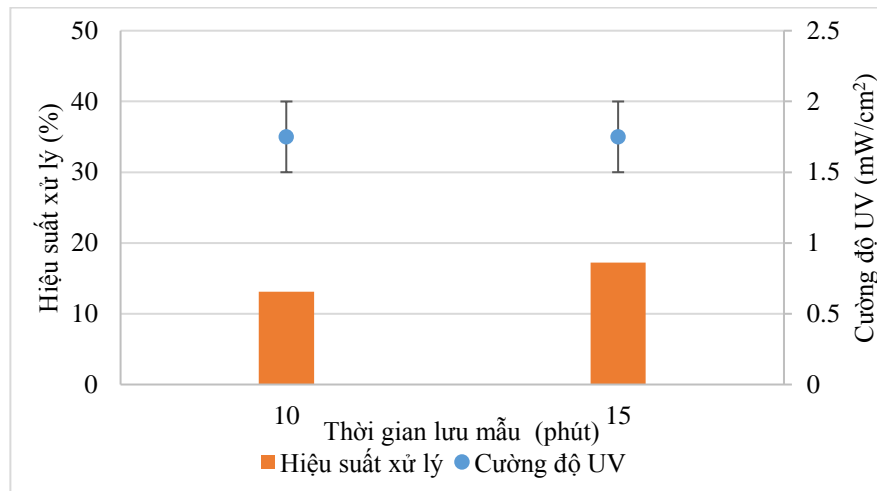
**Bảng 3.2: Kết quả thí nghiệm xử lý màu nước thải dệt nhuộm từ công ty Phong Phú.**

Nồng độ màu ban đầu (Pt-Co)	Nồng độ glycerol (g/L)	Thời gian lưu (phút)	Nồng độ màu sau xử lý (Pt-Co)	Cường độ UV (mW/cm <sup>2</sup> )	Hiệu suất xử lý (%)
109 Pt-Co	2	10	80	0.8÷1.1	26.20
	2	15	78	0.8÷1.1	28.29
41 Pt-co	2	10	35	1.5÷2	13.13
	2	15	34	1.5÷2	17.23

Từ bảng 3.2, ta có biểu đồ hiệu quả xử lý như hình 3.17 và hình 3.18.

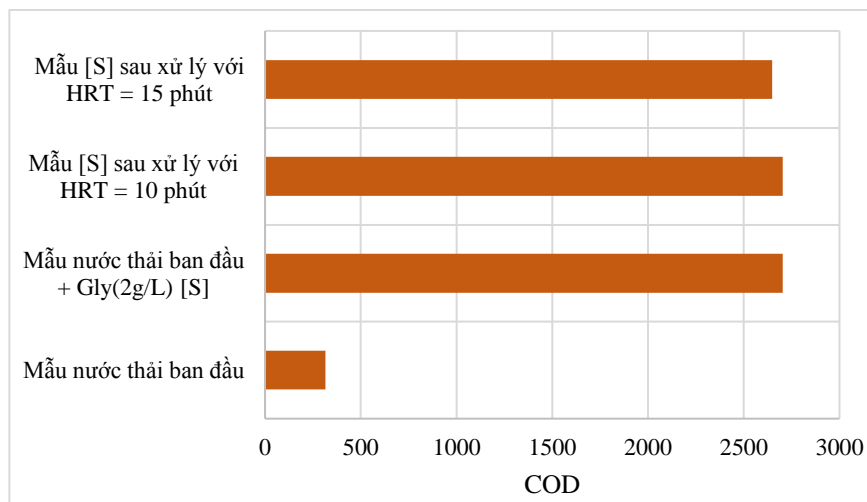


*Hình 3.17: Hiệu suất xử lý màu dệt nhuộm có nồng độ màu ban đầu là 109 Pt-Co.*



Hình 3.18: Hiệu suất xử lý màu dệt nhuộm có nồng độ màu ban đầu là 41 Pt-Co.

Phân tích COD của mẫu nước thải trước và sau khi xử lý, thu được kết quả như hình 3.19.



Hình 3.19: COD của mẫu nước thải trước và sau khi xử lý.

Hình 3.17 cho thấy, với cường độ UV trung bình  $\approx 0.95$  (mW/cm<sup>2</sup>), hiệu quả xử lý ở cả hai thời gian lưu là 10 phút và 15 phút đều không cao. Chỉ đạt 26.20% ở thời gian lưu 10 phút và tăng lên 28.29% ở thời gian lưu 15 phút.

Ở hình 3.18, mặc dù cường độ UV  $\approx 1.75$  (mW/cm<sup>2</sup>), nhưng lại cho hiệu quả xử lý thấp hơn khi cường độ UV trung bình  $\approx 0.95$  (mW/cm<sup>2</sup>). Tại thời gian lưu là 10 phút, hiệu suất xử lý chỉ 13.13% và tăng lên 17.23% khi thời gian lưu là 15 phút.

Từ bảng 3.2 nhận thấy, hiệu suất xử lý bị giảm đi mặc dù cường độ UV tăng là do sự khác biệt ở màu ban đầu. Mẫu nước thải dệt nhuộm sau khi lọc sơ bộ có độ màu thấp (109

Pt-Co ) và độ màu bị giảm đi sau quá trình lưu trữ nhiều ngày. Sau 1 tuần, độ màu chỉ còn 41 Pt-Co là rất nhỏ (đạt tiêu chuẩn nước thải công nghiệp cột A) nên sẽ không cho được hiệu quả xử lý cao bằng mẫu có nồng độ màu 109 Pt-Co.

Hình 3.19 cho thấy, mẫu nước thải ban đầu có COD không quá cao, ở mức 315 (mg/L). Tuy nhiên khi thêm vào lượng glycerol = 2 (g/L), COD của mẫu đã tăng vọt lên 2700 (mg/L) và hầu như không thay đổi trong quá trình xử lý.



**CHƯƠNG 4**  
**KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ**

## CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 4.1. KẾT LUẬN

Trong quá trình nghiên cứu hiệu quả xử lý màu bằng vật liệu xúc tác quang  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  kết hợp glycerol dưới điều kiện ánh sáng mặt trời đã thu được những kết quả đáng chú ý sau:

- Điều chế được vật liệu  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  tỉ lệ 90 : 10 bằng phương pháp sol – gel và phủ thành công lớp phim mỏng lên hạt kính cường lực với kích thước hạt từ 0,45 – 0,9 mm.
- Tiến hành chạy thử nghiệm thiết bị xử lý với mẫu màu Methyl orange và thu được những kết quả sau:
  - Vật liệu xúc tác quang  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sẽ cho hiệu quả xử lý màu cao hơn khi kết hợp với glycerol.
  - Khi tăng nồng độ glycerol pha vào mẫu thì hiệu quả xử lý màu của vật liệu cũng tăng lên đồng thời cũng làm cho COD của mẫu tăng lên đáng kể.
  - Hiệu quả xử lý tăng khi cường độ UV tăng.
- Chạy thiết bị xử lý nước thải dệt nhuộm đem lại những kết quả sơ bộ như sau:
  - Phương pháp xử lý màu bằng vật liệu xúc tác quang  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  kết hợp glycerol có khả năng áp dụng trên mẫu màu nước thải thực tế, tuy nhiên hiệu quả ban đầu là chưa cao.

### 4.2. KIẾN NGHỊ

Do hạn chế thời gian, đề tài vẫn chưa đi sâu nghiên cứu, khai thác được hết những yếu tố khác, chúng tôi đề xuất một vài ý kiến để mở rộng đề tài cũng như đưa ứng dụng này đến gần với thực tế hơn.

- Kết quả xử lý với mẫu nước thải thực tế vẫn còn ít nên cần chạy thiết bị xử lý thêm với mẫu nước thải có độ màu cao để đánh giá hiệu quả xử lý chính xác hơn và tìm ra những thông số tối ưu .
- Xác định cơ chế hình thành sau quá trình khử màu bằng phổ LC – MS.
- Nghiên cứu phương pháp mới nhằm cố định glycerol lên vật liệu thay vì hoà tan glycerol vào mẫu để tránh làm tăng COD.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A Tryk, Y.(2000), “*Titanium dioxide photo catalysis*”, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem*, pp.1-21.
- [2] D.M Blake, Y.(1999), “*Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*”, *National Technical, Information Service, Springfield*.
- [3] U. Stafford, K.A . gray, P.V. Kamat, “*Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization, and Application*” *Chem. Rev.* 3 (1996) 77-104.
- [4] M.R. Hofmann, S.C. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, (1995) “*Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*”, *Chem. Rev.* 95, pp. 69-96.
- [5] O. Legrini, E. Oliveros, A.M Braun, (1993) “*Photochemical processes for water treatment*”, *Chem. Rev.* 93. 671.
- [6] Muzafar a.Kanjwal, Nasser A.M, Faheem A.Sheikh, Woo-il Beak, Myung Seob Khil and Hak Yong Kim, Y.(2000), “*Effects of Silver Content and Morphology on the Catalytic Activity of Silver- grafted titanium Oxide Nanostructure*”, *Fiber and Polymers*, 11(5), pp. 929-937.
- [7] M.M. Viana, C.C. de paula, D.R.Miquita, Y. (2011), “*Preparation of nano and microcrystals of silver using titania xerogel matrix as template*”, *J Sol-Gel Sci technol*, pp. 19-24.
- [8] Kun-Ming Hung & Wein-Duo Yang (2002): “*Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramics via the sol-gel process by adding organic additives*”, *Materials and Manufacturing Processes*, pp 323-338
- [9] He Yanga, Yuzheng Wanga, Xiangxin Xuea. (2014), “*Influences of glycerol as an efficient doping agent on crystal structure and antibacterial activity of B-TiO<sub>2</sub> nano-materials*” pp. 701-708
- [10] J. Belloni and et al, Y.(1998) “*Radiation-induced synthesis of mono – and multi-metallic clusters and nanocalloids*”, *New J. Chem*, pp.1239 – 1255
- [11] Lizhi Zhang, Jimmy C.Yu, Ho Yin Yip, Quan Li, Kwan Kwong, An-Wu Xu and Po Keung Wong, Y.(2003) “*Ambient Light Reduction Strategy to Synthesize Silver*

*Nanoparticles and Silver-Coated TiO<sub>2</sub> with Enhanced Photocatalytic and Bactericidal Activities*”, *Langmuir*, pp.141 – 145.

[12] Jinwei Li, Xi Chen, Nan Ai, Jumin Hao, Qi Chen, Stefan Strauf, Yong Shi, Y.(2011), “*Silver nanoparticles doped TiO<sub>2</sub> nanofiber dye sensitized solar cells*”, *Chemical Physics Letters* 514, pp.141-145.

[13] Ryohei Mori, Tsutomu Ueta, Kazuo Sakai, Y.(2011), “*Organic solven based TiO<sub>2</sub> dispersion paste for dye-sentitized solar cells prepares by industrial production level procedure*”, *J Mater Sci* 46, pp.1341-1350

[14] Corp O, Huisman C L, Reller A.Y.(2004), “*Photoinduced reactivity of titanium dioxide*”, *Prog in Soil State Chem*, pp.33-117.

[15] Zhang Q, GaoL, Guo J, Y.(2000), “*Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis*”, *Appl Catal B Environ*, pp.207-215.

[16] Mo S, Ching W, Y.(1995), “*Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite*”, *Phys Rev B*, pp.13023-13032

[17] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* 111, y.(2007), pp.69-96.

[18] Paxton A T, Thiên-Nga L, Y.(1998), “*Electronic structure of reduced titanium dioxide*”, *Phys Rev B*, pp.1579-1584.

[19] E. Setiawati, *Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO<sub>2</sub>*, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-296, 2007

[20] A. Kubacka et al., *Ag promotion of TiO<sub>2</sub>-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation*, *Appl. Catal. B Environ*, 87–93, 2008.

[21] R. Jin et al., *Photocatalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> using Si-doped TiO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal method*, *J. Hazard. Mater*, 42–48, 2009.

[22] C.C. Wang, C.K. Lee, M.D. Lyu, Y.(2008), “*Juang, Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO<sub>2</sub> catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters*”, *Dyes and Pigments* 76, pp.817-824

[23] M. Kosmulski, *The pH-dependent surface charging and the points of zero charge*, *J. Colloid Interface Sci.*, 77–87, 2002.

[24] M. A. Fox et al., *Heterogeneous photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 341–357, 1993

- [254] J. Thiel et al., *Antibacterial properties of silver-doped titania*, 799–803, 2007.
- [26] M. K. Seery et al., *Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 258–263, 2007.
- [27] J. Senthinatan and Ligy Philip, (2010) “*Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO<sub>2</sub>*”, *Chemical Engineering Journal*, Vol 161, pp 83-92
- [28] D.V. Sojic, V.N. Despotovic, N.D. Abazovic, M.I. Comor, B.F. Abramovic.(2010), “*Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation*” *J. Hazard. Mater.* Vol 179, pp 49-56
- [29] D. Li, Z. Chen, Y. Chen, W. Li, H. Huang, Y. He, X. Fu.(2008), “*A New Route for Degradation of Volatile Organic Compounds under Visible Light: using the Bifunctional Photocatalyst pt/TiO<sub>2</sub>-<sub>x</sub>N<sub>x</sub> in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Atmosphere*” *Environ. Sci. Technol.* Vol 42, pp 2130-2135
- [30] Hoang Thi Tuyet Nhung et al., *Study on the disinfection of E.coli bacteria using gel-derived Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst under UV-C light*, *Science & Technology Development*, 72-78, 2014.
- [31] Jürg Graf et al., *Health gains from solar water disinfection (SODIS): evaluation of a water quality intervention in Yaounde, Cameroon*, *Journal of Water and Health*, 779-795, 2010.
- [32] J. H. Carey et al., *Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 697–701, 1976.
- [33] Viana. M.B., Freitas, A.V., Leitao, R.C., Pinto, G.A.S., and Santaella, S.T.(2012) “*Anaerobic digestion of crude glycerol a review*”. *Environmental Technology Review*, pp.81-92.
- [34] Yazdani, S.S., and Gonzalez, R., 2007. “*Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry*”. *Current option in biotechnology*, pp,213-219.
- [35] Rawut, Rojina, “*The effect of glycerol on readily biodegradable chemical oxygen demand (RBCOD) in a wastewater stream*” *Electronic Theses and Dissertations*, pp.5332.

# PHỤ LỤC

## *Phụ lục 1: Thiết bị và dụng cụ*

### ❖ Thiết bị sử dụng

STT	Tên thiết bị thí nghiệm	Hãng sản xuất
1	Cân điện tử OHAUS Advanture Pro	OHAUS - USA
2	Tủ nung Carbolite ELF	Carbolite – Anh
3	Bếp gia nhiệt 150°C±1	Xiongmao, TrungQuốc
4	Máy khuấy từ gia nhiệt	Velp Scientific - Đức
5	Máy lắc ống nghiệm	IKA – Đức
6	Máy cất nước	Bibby – Anh
7	Tủ sấy	Memmert – Đức
8	Máy pH Handylab 100	Schott – Đức
9	Máy quang phổ UV-VIS HITACHI- U2910	Hitachi - Nhật
10	Máy đo cường độ ánh sáng HI 97500	Hanna - Rumani
11	Máy đo UV light meter PCE – UV34	PCE - Anh
12	Máy khuấy đĩa	IKA – Đức
13	Bình hút ẩm	Memmert – Đức
14	Máy lắc Vortex ZX <sup>3</sup>	Velp - Italia
15	Cân điện tử phân tích Sartorius BL210S 4 số	Đức
16	Nhiệt kế 0 – 100°C	Việt Nam
17	Bình thủy phân nhiệt, hình trụ, thể tích 2 lít, gồm 2 lớp: lớp bên ngoài bằng thép CT3 dày 1 cm và lớp bên trong bằng teflon dày 1cm	Tự chế tạo

❖ Dụng cụ thí nghiệm.

Dụng cụ	Số lượng
Buret 25mL	1
Ống đong 100mL	1
Pipet 10mL	1
Bóp cao su	1
Bình tia	1
Erlen 125mL	3
Beaker 500mL	1
Micro pipet	2
Khay đựng ống nghiệm	1
Ống COD	21

## ***Phụ lục 2: Hoá chất và phương pháp phân tích COD***

### ***1. Hoá chất***

a. Dung dịch chuẩn  $K_2Cr_2O_7$  0,0167M; hòa tan 4,913g  $K_2Cr_2O_7$  (sấy ở  $105^{\circ}C$  trong 2 giờ) trong 500ml nước cất, thêm vào 167 ml  $H_2SO_4$  đậm đặc và 33,3g  $HgSO_4$  khuấy tan để nguội đến nhiệt độ phòng, định mức thành 1000ml.

b. Dung dịch chuẩn  $K_2Cr_2O_7$  0,00417M; hòa tan 1,2259g  $K_2Cr_2O_7$  (sấy ở  $105^{\circ}C$  trong 2 giờ) trong nước cất và định mức thành 1000ml.

c. Acid sulfuric (sulfuric acid reagent): cân 5,5g  $Ag_2SO_4$  trong 1kg  $H_2SO_4$  đậm đặc (1 lít = 1,84 kg), để khoảng 2 ngày cho hòa tan hoàn toàn  $Ag_2SO_4$ .

d. Chỉ thị màu ferroin: hòa tan 1.485g 1-10 phenanthroline monohydrat và 0.695g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  trong nước cất và định mức thành 100ml.

Dung dịch ferrous ammonium sulfate (FAS) 0,10 M: hòa tan 39,2g  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  trong một ít nước cất thêm vào 20ml  $H_2SO_4$  đậm đặc, làm lạnh và định mức thành 1000ml.

f. Sulfamic acid: sử dụng nếu như ảnh hưởng của nitrite đáng kể.

g. Dung dịch potassium hydrogen phthalate chuẩn (KHP): hòa tan 425 mg potassium hydrogen phthalate ( $HOOC_6H_4COOK$ ) đã sấy khô ở nhiệt độ  $120^{\circ}C$  trong 2 giờ thêm nước cất thành 1.000ml. Dung dịch này (KHP) có  $COD = 1,176 \text{ mgO}_2 / \text{mg}$  hay  $COD = 500 \text{ g O}_2 / \text{ml}$ .

### ***2. Trình tự tiến hành***

- Rửa ống COD và nút vắn bằng dung dịch  $H_2SO_4$  20% trước khi sử dụng.
- Chọn thể tích mẫu và hoá chất theo bảng hướng dẫn sau:



**Bảng 1:** Thể tích mẫu và hoá chất dùng trong phân tích COD

Ống nghiệm (d×l)	V <sub>mẫu</sub> (mL)	V <sub>dd</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> reagent (mL)	V <sub>tổng</sub> (mL)
16×100mm	2,5	1,5	3,5	7,5
20×150mm	5,0	3,0	7,0	30
25×150mm	10	6,0	14	15
Ống chuẩn 10mL	2,5	1,5	3,5	7,5

- Cho vào ống COD: V(ml) mẫu, dung dịch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1N và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagent theo bảng hướng dẫn trên. Lưu ý phản ứng xảy ra mạnh nên cần cho acid cẩn thận, chảy dọc theo thành ống nghiệm. Sau đó lắc mẫu thật đều.
- Làm tương tự 2 mẫu trắng (nước cất).
- Cho ống nghiệm vào tủ sấy, nung ở nhiệt độ 1500C trong 2 giờ (nung kèm theo 1 ống mẫu trắng).
- Để nguội đến nhiệt độ phòng, đổ ra erlen, thêm 2 giọt chỉ thị ferroin và định phân bằng FAS 0.1N. Kết thúc phản ứng khi dung dịch chuyển từ màu xanh lục sang nâu đỏ. Tương tự, định phân mẫu trắng đun và không đun.

**Phụ lục 3: Số liệu thí nghiệm trên mẫu màu Methyl orange**

**❖ Hiệu suất xử lý khi thay đổi pH**

STT	Ngày	Cường độ UV (mW/cm <sup>2</sup> )	pH trước xử lý	pH sau xử lý	Hiệu suất xử lý (%)
1	9/1/2019	2.8	4.030	7.28	73.53
		2.74		6.62	71.06
		2.83		6.49	67.98
		2.51		6.63	69.12
		2.81		6.55	70.15
		2.48		6.74	83.54
		2.82	4.058	6.525	94.06
		2.42		4.44	93.10
		2.25		4.54	93.68
		2.2		4.45	93.44
		2.25		4.65	93.63
		3.2		4.85	94.81
		2.95		4.4	94.11
		2.82		5.044	7.046
2.42	6.85	92.46			
2.25	6.74	91.96			
2.2	7.11	92.54			
2.25	7.06	91.46			

		3.2		6.87	94.55
3	7/3/2019	2.95	6.020		93.12
		2.78			94.66
		2.83			94.28
		2.66			94.54
		2.53			93.98
		2.6			94.01
		2.8			95.12
		2.6			92.84
4	7/3/2019	2.78	7.040		94.15
		2.83			94.13
		2.66			93.88
		2.53			94.21
		2.6			94.72
		2.8			94.70
		2.6			94.70
5	18/3/2019	2.4	7.960	7.52	95.52
		2.2		7.38	95.45
		2.11		7.35	95.22
		2.4	8.970	7.6	91.54
		2.2		7.47	94.36
		2.11		7.47	93.05

❖ *Hiệu suất xử lý khi thay đổi thời gian lưu*

STT	Ngày	Cường độ UV (mW/cm <sup>2</sup> )	Thời gian lưu (HRT)	Abs	Hiệu suất xử lý (%)
1	13/11/2019	0.630	3	0.764	1.24
		0.500			1.81
		0.530			0.51
	20/11/2019	3.080		0.8041	60.82
		1.240			52.36
		0.720			2.10
2	13/11/2019	0.800	5	0.764	37.97
		0.780			33.65
		0.650			29.25
	20/11/2019	3.000		0.8041	96.39
		2.740			96.18
		1.100			96.16
3	13/11/2019	1.230	7	0.764	81.24
		1.810			87.42
		0.870			90.98
	20/11/2019	3.170		0.8041	95.96
		3.140			96.11
		3.010			96.25
4	13/11/2019	1.130	10	0.764	87.39

		1.110			86.27
		1.430			87.00
	20/11/2019	3.010		0.8041	95.58
		2.950			95.64
		2.900			95.37
5	13/11/2019	1.770	15	0.764	96.37
		1.510			96.66
		1.980			96.84
	20/11/2019	2.800		0.8041	94.18
		2.760			94.86
		2.810			95.08

❖ *Hiệu suất xử lý khi thay đổi nồng độ glycerol*

STT	Ngày	Cường độ UV (mW/cm <sup>2</sup> )	Nồng độ glycerol (g/L)	Hiệu quả xử lý (%)
1	8/12/2018	3.01	0	8.88
		2.32		8.88
		1.68		5.99
		1.55		5.79
		1.64		4.71
		2.85		8.84

2	28/3/2019	3	0.01	8.65
		3.08		11.99
		2.86		14.09
		3.05		12.61
		2.3		7.40
		2.66		9.95
		2.5		12.44
3	26/3/2019	3.17	0.05	78.34
		1.7		68.89
		3.15		84.04
		1.32		64.48
		3.08		81.17
		3.03		80.87
		2.86		78.38
4	26/3/2019	3.17	0.1	87.64
		1.7		74.47
		3.15		86.75
		1.32		78.33
		3.08		85.74
		3.03		85.06
		2.86		85.18

5	28/3/2019	3	0.5	94.43	
		3.08		94.91	
		2.86		94.64	
		3.05		94.76	
		2.3		93.26	
		2.66		91.81	
		2.5		94.97	
6	7/1/2019	3.180	2	94.18	
		3.230		91.65	
		3.060		91.87	
7			3.180	4	95.70
			3.230		95.82
			3.060		95.41
8	13/11/2019	1.230	5	81.24	
		1.810		87.42	
		0.870		90.98	
	29/11/2018	3.170		95.96	
		3.140		96.11	
		3.010		96.25	
9	15/11/2018	1.910	6	93.10	
		1.970		93.51	

		1.600		93.82
10	7/1/2019	3.180	8	95.44
		3.230		95.64
		3.060		95.71
11	16/11/2018	1.060	10	96.36
		0.950		95.51
		1.020		92.29
	4/12/2018	2.750		97.25
		2.510		97.30
		2.780		97.36
12	3/12/2018	1.200	15	94.30
		1.260		94.81
		1.230		94.72

❖ *Hiệu suất xử lý khi thay đổi nồng độ Methyl orange*



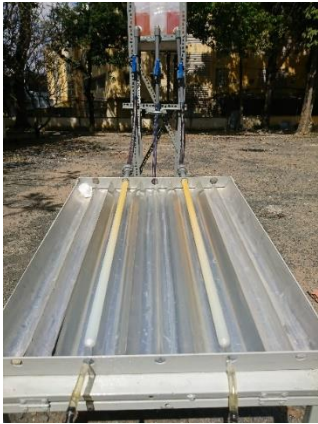
STT	Ngày	Cường độ UV (mW/cm <sup>2</sup> )	Nồng độ Metyl orange (mg/L)	Hiệu suất xử lý (%)
1	20/11/2018	3.170	0.01345	95.96
		3.140		96.11
		3.010		96.25
	10/1/2019	2.9	0.02632	97.49







2		2.81		97.65
		2.27		95.57
		2.79		98.06
		2.76		98.06
		2.45		97.50
3		2.9	0.03932	97.69
		2.81		96.41
		2.27		87.17
		2.79		97.72
		2.76		98.11
		2.45		94.56
		2		84.72
	2.35	88.61		
4	16/1/2019	1.9	0.04958	71.56
		2.35		84.46
5	26/2/2019	2.73	0.04963	84.58
		2.03		56.55
		2.8		85.98
		2.38		78.53
		2.29		78.68
	25/2/2019	2.65	0.04994	52.57

6		2.66		57.08
		2.47		60.65
		2.37		68.43
		2.27		72.17
		2.13		68.31
		2.03		70.50
7	16/1/2019	1.9	0.06134	69.06
		2.35		89.67
8	26/2/2019	2.73	0.06176	82.86
		2.03		61.66
		2.8		88.38
		2.38		82.12
		2.29		82.66
9	25/2/2019	2.65	0.06331	50.73
		2.66		62.62
		2.47		72.70
		2.37		65.15
		2.27		69.64
		2.13		65.30
		2.03		64.95

**Phụ lục 4: Hình ảnh trong quá trình chạy thiết bị xử lý mẫu màu Methyl orange.**

STT	Điều kiện chạy thiết bị xử lý	Yếu tố thay đổi		Hình ảnh
		Ống bên trái	Ống bên phải	
1	Methyl orange: 0.01/L HRT: 7 phút pH: 7÷8 UV: 2.66	Glycerol: 0.5 g/L	Glycerol: 0.01 g/L	
2	Methyl orange: 0.01/L HRT: 7 phút pH: 7÷8 UV: 3.17	Glycerol = 0.5 g/L	Glycerol = 0.01 g/L	
3	Glycerol: 5 g/L HRT: 7 phút pH: 7÷8 UV: 2.81	Methyl orange: 0.02 g/L	Methyl orange: 0.03 g/L	

4	<p>Glycerol: 5 g/L  HRT: 7 phút  pH: 7÷8  UV: 2.38</p>	<p>Methyl orange:  0.04 g/L</p>	<p>Methyl orange:  0.05 g/L</p>	
5	<p>Glycerol: 5 g/L  Methyl orange: 0.01 g/L  HRT: 7 phút  UV: 2.42</p>	<p>pH: 4</p>	<p>pH: 5</p>	
6	<p>Glycerol: 5 g/L  Methyl orange: 0.01 g/L  HRT: 7 phút  UV: 2.60</p>	<p>pH: 6</p>	<p>pH: 7</p>	

6	Glycerol: 5 g/L Methyl orange: 0.01 g/L HRT: 7 phút UV: 2.20	pH: 8	pH: 9	
---	---	-------	-------	---

