

DOI:10.22144/jvn.2017.004

PHÂN HỦY p-NITROPHENOL BẰNG KỸ THUẬT FENTON ĐIỆN HÓA SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC GRAPHIT DẠNG THANH

Lâm Hoa Hùng¹, Ngô Thanh An¹, Đoàn Văn Hồng Thiện² và Nguyễn Quang Long¹

¹Khoa Kỹ Thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách Khoa

²Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 09/09/2016

Ngày chấp nhận: 28/04/2017

Title:

The removal of p-nitrophenol by an Electro-Fenton process using of graphite rod cathode

Từ khóa:

Xúc tác Electro-Fenton, xử lý nước thải, xử lý p-nitrophenol

Keywords:

Electro-Fenton, graphite cathode, treatment of p-nitrophenol, water treatment

ABSTRACT

The available graphite rod was employed as a cathode for removing p-nitrophenol in a cathode electro-Fenton process using a simple DC power supply. The effects of the operational parameters such as cell potential, electrolytic time and concentration of ferric ion were investigated. The results showed that the reduction of oxygen to H₂O₂ on the graphite cathode was initiated at the cell potential higher than 4.0 V. Additionally, the reduction of ferric ion to ferrous ion was much favorable when the applied cell potential was higher than 1.0 V. Increasing the surface area of the graphite cathode also enhanced the electro-chemical reduction of ferric ion. Removal rate of p-nitrophenol was greater than 90% after 120 minutes at pH 3 using the undivided electrochemical cell. Therefore, the electro-Fenton is a promising process for the treatment of organic pollutants in water without using any harmful chemicals.

TÓM TẮT

Quá trình xử lý p-nitrophenol bằng phương pháp Fenton điện hóa đã được tiến hành nghiên cứu với việc sử dụng catot than chì (graphit) dạng thanh và nguồn điện thế một chiều đơn giản. Ảnh hưởng của các yếu tố như điện thế của nguồn một chiều, thời gian điện phân và nồng độ Fe³⁺ đã được nghiên cứu chi tiết. Các kết quả cho thấy quá trình khử oxy trên điện cực graphite tạo H₂O₂ diễn ra khi hiệu điện thế áp vào của nguồn một chiều lớn hơn 4,0 V. Trong khi đó, quá trình khử Fe³⁺ thành Fe²⁺ diễn ra dễ dàng hơn khi chỉ cần áp hiệu điện thế lớn hơn 1,0 V. Tăng diện tích catot đã làm tăng khả năng của phản ứng khử các ion Fe³⁺. Khi sử dụng mô hình điện phân không màng ngăn với quá trình Fenton điện hóa để phân hủy p-nitrophenol, 90% p-nitrophenol đã được loại bỏ sau 120 phút xử lý. Vì vậy, khả năng sử dụng kỹ thuật Fenton điện hóa trong xử lý các hợp chất phenol khó phân hủy sinh học trong môi trường nước là rất tiềm năng

Trích dẫn: Lâm Hoa Hùng, Ngô Thanh An, Đoàn Văn Hồng Thiện và Nguyễn Quang Long, 2017. Phân hủy p-nitrophenol bằng kỹ thuật Fenton điện hóa sử dụng điện cực graphit dạng thanh. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 49a: 27-33.

1 GIỚI THIỆU

Hiện nay, sự phát triển công nghiệp đã đưa đến một hiện trạng đáng lo ngại về vấn đề ô nhiễm nguồn nước. Trong đó, các chất thải hữu cơ khó

phân hủy sinh học luôn là một vấn đề đáng quan tâm. Để xử lý các chất thải này, người ta thường sử dụng các phương pháp oxy hóa nâng cao như Fenton hóa học, quá trình xử lý bằng ozone, quang hóa xúc tác... (Ganiyu *et al.*, 2015). Đặc điểm

chung của nhóm phương pháp này là tạo ra gốc tự do OH* có hoạt tính oxy hóa cao nhằm phân hủy và vô cơ hóa (khoáng hóa) hoàn toàn các chất hữu cơ khó phân hủy. Việc nghiên cứu và ứng dụng các quá trình này đã đưa đến một hướng giải quyết khá hiệu quả nhưng vẫn còn một vài nhược điểm chính như chi phí xử lý cao, hóa chất độc hại (H₂O₂ và ozone) nếu vẫn còn trong nước thải sẽ làm cho nguồn nước trở nên có độc tính với các loại thủy sinh. Vì vậy, việc nghiên cứu ứng dụng những phương pháp xử lý không sử dụng tới các hóa chất đưa thêm vào mà vẫn tạo ra gốc tự do OH* là điều mà hiện nay rất được quan tâm, đặc biệt là các phương pháp sử dụng kỹ thuật điện hóa.

Các nghiên cứu về phản ứng điện cực cho thấy rằng, H₂O₂ có thể được tạo thành bởi quá trình khử oxy hòa tan trên nền điện cực cacbon như graphit (than chì) và kim cương. Trên cơ sở đó, phương pháp Fenton điện hóa đã được phát hiện và ứng dụng (Brillas *et al.*, 2009). Nếu như Fenton hóa học sử dụng H₂O₂ cung cấp từ hóa chất bên ngoài thì Fenton điện hóa sử dụng quá trình tạo H₂O₂ ngay trong quá trình xử lý từ quá trình khử oxy hòa tan trên bề mặt điện cực cacbon. Sự tương tác của H₂O₂ với Fe²⁺ sẽ tạo ra gốc tự do OH* để cung cấp cho quá trình xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy. Nói cách khác, quá trình Fenton điện hóa sử dụng dòng điện để tạo tác nhân Fenton ngay trong quá trình xử lý. Điều này có ưu điểm hơn so với quá trình Fenton hóa học vì loại bỏ việc sử dụng H₂O₂ ở dạng dung dịch 30% rất kém bền khi bảo quản. Hơn nữa, việc khống chế lượng thừa H₂O₂ trong quá trình xử lý cũng khá dễ dàng bằng cách điều khiển các thông số của quá trình điện phân. Lượng tồn dư H₂O₂ sau xử lý là rất bé và dễ dàng loại trừ bởi sự có mặt của xúc tác là các ion Fe²⁺. Vì thế, quá trình Fenton điện hóa đã được nghiên cứu và ứng dụng trong xử lý các phẩm màu (Yu *et al.*, 2013), các hợp chất phenol (Oturán *et al.*, 2000), các phthalate (Liu *et al.*, 2007), cũng như các loại nước thải thực tế.

Ở Việt Nam, các hướng nghiên cứu về ứng dụng Fenton điện hóa là rất ít. Một số bài báo và luận văn nghiên cứu sinh làm về điện cực cho quá trình Fenton điện hóa nhằm khoáng hóa các chất màu (Nguyễn Thị Lê Hiền và Hoàng Thị Mỹ Hạnh, 2010; Nguyễn Thị Lê Hiền và Trần Thị Tươi, 2012) đã được tiến hành. Dù vậy, các nghiên cứu này chủ yếu làm ở phạm vi chế tạo điện cực với việc sử dụng hệ máy đo điện hóa đa năng khá phức tạp nên chủ yếu mang tính học thuật và khó áp dụng ngoài thực tế xử lý. Việc áp dụng quá trình Fenton điện hóa trong điều kiện thực tế của nước ta đòi hỏi sử dụng các điện cực có sẵn và các nguồn một chiều đơn giản. Do đó, nhóm nghiên cứu thực

hiện việc khảo sát quá trình Fenton điện hóa với nguồn một chiều và các điện cực dễ kiếm là than chì dạng thanh và Pt/Ti.

Đối tượng lựa chọn xử lý là p-nitrophenol, một hợp chất thuộc họ phenol và khó phân hủy sinh học. P-nitrophenol là một trong các chất phenol thường được phát hiện trong môi trường nước do sự ô nhiễm nguồn nước bởi thuốc bảo vệ thực vật như Parathion, Dinoseb vì các chất này khi phân hủy sẽ tạo ra nitrophenol (Michałowicz *et al.*, 2006). Với tình hình sử dụng thuốc trừ sâu tùy tiện và tồn tại một lượng lớn các loại thuốc trừ sâu quá hạn sử dụng như parathion luôn là nguồn nguy cơ lớn gây ra ô nhiễm nitrophenol cho môi trường nước ở nước ta. Vì vậy, việc sử dụng phương pháp Fenton điện hóa sẽ mở ra một hướng xử lý điện hóa mới khá độc đáo và có thể ứng dụng thực tế trong tương lai nhằm loại bỏ các chất hữu cơ độc hại như phenol hay nitrophenol.

2 PHƯƠNG PHÁP VÀ PHƯƠNG TIỆN NGHIÊN CỨU

2.1 Nguyên vật liệu

Catod sử dụng là loại que thỏi than với cấu tạo là thanh graphit với đường kính 9,5 mm (điện trở nhỏ hơn 19μΩm, tỷ trọng > 1,6 g/cm³, tro < 0,5%). Điện cực anod là lưới Pt/Ti (6 cm x 10 cm). Nguồn một chiều DC PS3005 (0-30 V/0-5 A) được sử dụng trong thực nghiệm để tạo điện thế cố định.

Các hóa chất p-nitrophenol (Merck, 99%), 1,10 – phenanthroline monohydrate (Merck – 99%), acid citric (Merck – 99%), titanyl sulfate (Himedia - Ấn Độ), KF.2H₂O, HCl, H₂SO₄, Fe₂(SO₄)₃.xH₂O, NaCl, Na₂SO₄, HNO₃, NaOH xuất xứ từ Trung Quốc được sử dụng đều là hóa chất hạng tinh khiết phân tích không cần tinh chế lại. Các dung dịch chuẩn gốc p – nitrophenol 1000 mg/L được pha từ lượng cân chính xác. Dung dịch chuẩn này được chỉnh tới pH 3 và bảo quản lạnh ở 4°C để đảm bảo dung dịch bền. Các dung dịch p-nitrophenol nồng độ thấp được pha ngay trước khi tiến hành thực nghiệm bằng cách pha loãng chính xác từ dung dịch chuẩn gốc 1000 mg/L.

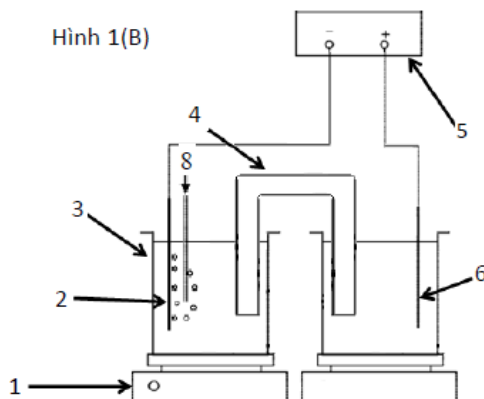
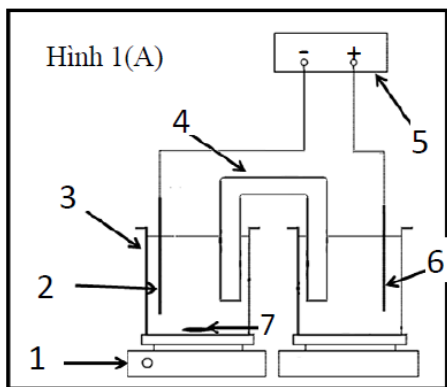
2.2 Cách tiến hành

2.2.1 Khảo sát các quá trình khử Fe³⁺ và khử oxy tạo H₂O₂ trên điện cực graphit

Mô hình thí nghiệm được thể hiện trong Hình 1. Các thực nghiệm khảo sát về thông số các quá trình khử trên điện cực than chì được tiến hành theo mô hình điện phân có ngăn cách bằng cầu muối Na₂SO₄ 1,0 M nhằm loại trừ ảnh hưởng của anod lên các sản phẩm của quá trình khử. Hai quá trình khảo sát trên catod là quá trình khử Fe³⁺ tạo Fe²⁺ và quá trình khử oxy tạo H₂O₂. Khi khảo sát

quá trình khử Fe^{3+} thì dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ 0,001 M cùng chất điện ly trợ Na_2SO_4 0,05 M được cho vào cốc chứa catod. Khi nghiên cứu quá trình khử oxy tạo H_2O_2 , dung dịch chứa chất điện ly trợ Na_2SO_4 0,05 M được cho tiếp xúc catod và oxy không khí được sục qua liên tục nhằm đảm bảo điều kiện bão

hòa O_2 . Các yếu tố khảo sát là hiệu điện thế áp DC áp vào, diện tích điện cực graphit và nồng độ của Fe^{2+} và H_2O_2 tạo thành theo thời gian áp đặt thế. Fe^{2+} tạo thành từ phản ứng điện cực được phân tích bằng phương pháp 1,10 – phenanthroline còn H_2O_2 được phân tích theo phương pháp titan sunphat.

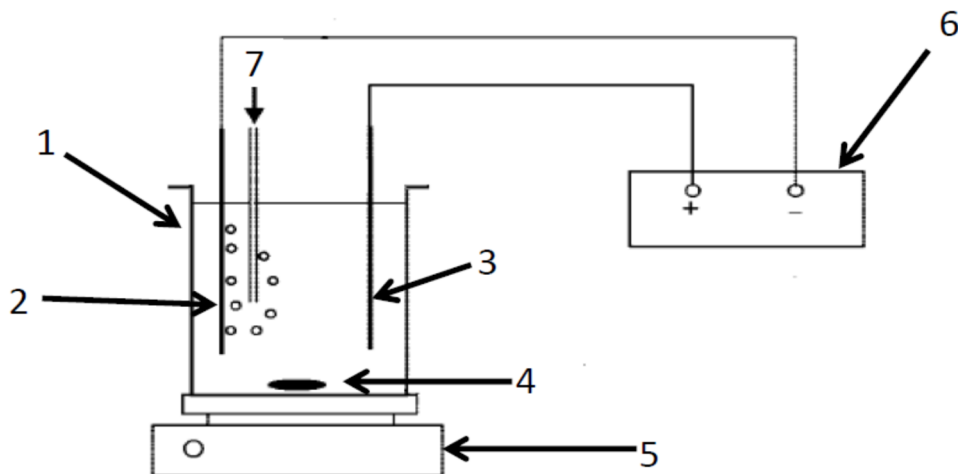


Hình 1: Mô hình thí nghiệm khử Fe^{3+} (A) và khử oxy (B) trên điện cực graphit: (1) Máy khuấy từ, (2) Catod (điện cực graphit), (3) Cốc chứa dung dịch, (4) Cầu muối, (5) Nguồn, (6) Anod (điện cực Pt/Ti), (7) cá từ, (8) ống sục không khí

2.2.2 Thực nghiệm phân hủy p-nitrophenol bằng phương pháp Fenton điện hóa

Quá trình phân hủy p-nitrophenol bằng Fenton điện hóa được tiến hành theo mô hình điện phân không màng ngăn như trong Hình 2. Theo đó, dung dịch p-nitrophenol có nồng độ 5,0 mg/L và Na_2SO_4 0,05 M ở pH khảo sát (pH 1 tới 4) được cho vào cốc chứa cả anod và catod. Áp điện thế từ nguồn một chiều 7,0 V để đảm bảo quá trình tạo H_2O_2 . Trước khi điện phân, một lượng chính xác

$Fe_2(SO_4)_3$ được cho vào để đạt nồng độ cần khảo sát ($[Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-4} M - 4 \times 10^{-3} M$). Khi áp điện thế một chiều vào thì Fe^{2+} và H_2O_2 tạo thành đồng thời trên catod sẽ tương tác với nhau theo quá trình Fenton tạo OH^* để phân hủy p-nitrophenol. Hàm lượng p – nitrophenol còn lại được phân tích theo phương pháp quang phổ UV – Vis trong môi trường kiềm ở bước sóng 410 nm. Các yếu tố khảo sát trong phân phân hủy này là nồng độ Fe^{3+} và pH của dung dịch p-nitrophenol.

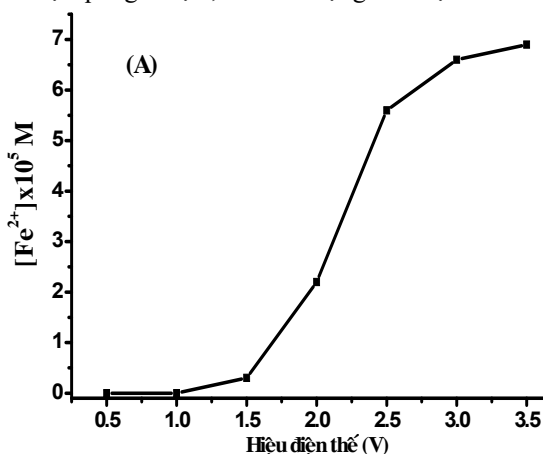


Hình 2: Mô hình bể điện phân không ngăn cách nhằm phân hủy p – nitrophenol: (1) Cốc chứa dung dịch, (2) Catod (điện cực graphit), (3) Anod (điện cực Pt/Ti), (4) Cá từ, (5) Máy khuấy từ, (6) nguồn điện một chiều, (7) ống sục không khí

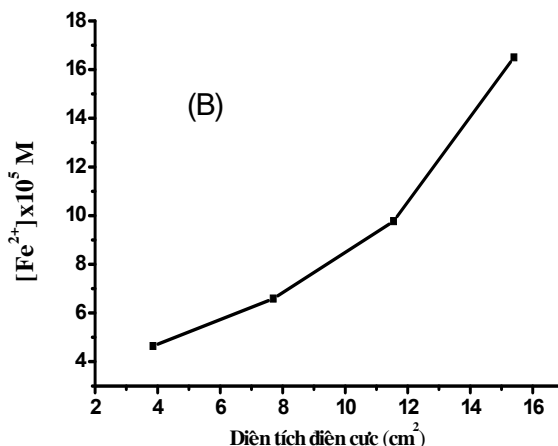
3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Quá trình khử Fe³⁺ trên điện cực graphite

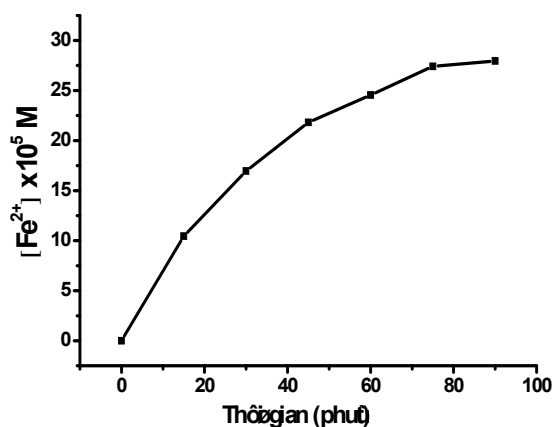
Quá trình khử Fe³⁺ trên điện cực graphite là khá dễ dàng. Theo kết quả Hình 3a, có thể thấy rằng, khi hiệu điện thế áp (ΔU) vào giữa catod và anod là lớn hơn 1,0 V thì quá trình khử Fe³⁺ bắt đầu xảy ra với tốc độ nhanh đáng kể. Quá thế trên điện cực graphite dạng thanh là nguyên nhân cản trở quá trình khử Fe³⁺ khi thế áp vào nhỏ hơn 1,0 V. Khi ΔU vượt quá giá trị 1,5 V thì lượng Fe²⁺ tạo thành



tăng mạnh chứng tỏ tốc độ phản ứng tăng theo điện thế áp vào. Dù vậy khi ΔU vượt quá 3 V thì tốc độ của phản ứng điện cực đi dần tới giá trị cân bằng. Điều này là do tốc độ của phản ứng điện cực bị giới hạn bởi diện tích bề mặt của điện cực. Khi gia tăng bề mặt điện cực, tốc độ phản ứng khử Fe³⁺ trên điện cực gia tăng tương ứng (Hình 3b). Như vậy, muốn quá trình điện cực được tốt, cần thiết phải gia tăng diện tích bề mặt của điện cực để gia tăng tốc độ phản ứng.



Hình 3: Ảnh hưởng của hiệu điện thế áp vào (Hình 3A) và diện tích catod (Hình 3B) lên quá trình khử Fe³⁺ thành Fe²⁺ (V_{dd} = 200 mL, [Na₂SO₄] = 0,05 M, [Fe³⁺] = 0,001 M, thời gian áp thế 30 phút)



Hình 4: Nồng độ Fe²⁺ tạo thành theo thời gian khi áp thế (V_{dd} = 200 mL, [Na₂SO₄] = 0,050 M, [Fe³⁺] = 0,0010 M, ΔU = 3,0 V, S_{điện cực} = 15,4 cm²)

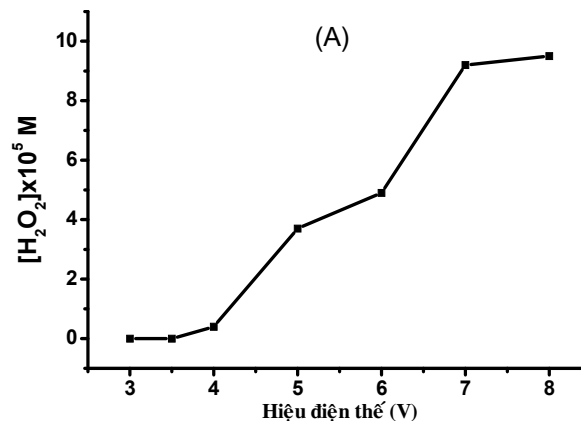
Động học của quá trình khử Fe³⁺ được thể hiện trong Hình 4. Tốc độ phản ứng điện cực giảm dần theo thời gian và sau 75 phút, [Fe²⁺] gần như đạt đến nồng độ ổn định. Sau 90 phút áp thế vào, chỉ có khoảng gần 30% Fe³⁺ bị khử. Điều này cho thấy tốc độ phản ứng chậm dần theo thời gian do phản ứng điện hóa đang tiến hành dưới chế độ đẳng thế.

Khi điện thế không đổi, cường độ dòng qua điện cực giảm dần theo thời gian vì thế cân bằng tại bề mặt điện cực sẽ càng ngày càng giảm (do nồng độ Fe³⁺ giảm dần còn nồng độ Fe²⁺ tăng dần nên theo phương trình Nerst thì thế sẽ giảm dần). Điều đó dẫn tới chênh lệch thế gây ra bởi nguồn và bề mặt điện cực là càng ngày càng nhỏ theo thời gian phản ứng. Điều đó dẫn tới phản ứng gần như dừng lại sau một khoảng thời gian áp đẳng điện thế. Đây là một nhược điểm của quá trình đẳng thế. Dù sao, nồng độ Fe²⁺ tích lũy đạt được sau 15 phút là 1,05x10⁻⁴ M và sau 75 phút là 2,74x10⁻⁴ M. Ngưỡng nồng độ Fe²⁺ này đã đủ để tham gia phản ứng Fenton điện hóa. Thực tế trong thiết bị phản ứng Fenton điện hóa, tốc độ khử Fe³⁺ có thể sẽ không bị ảnh hưởng tiêu cực bởi quá trình đẳng áp vì lượng Fe²⁺ sinh ra luôn tham gia phản ứng với H₂O₂ nên sẽ có một cân bằng động được thiết lập và tốc độ sẽ giữ không đổi trong phản ứng Fenton điện hóa.

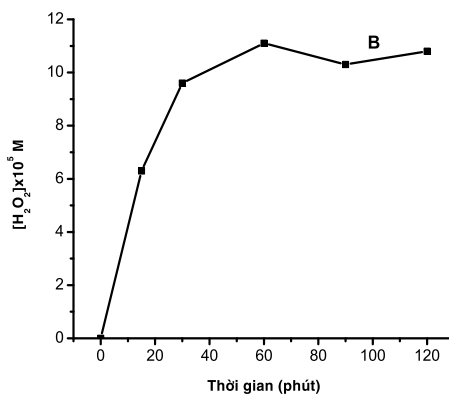
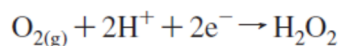
3.2 Quá trình khử oxy tạo H₂O₂ trên điện cực graphite

Khác với quá trình khử Fe³⁺ ở phần trên, quá trình khử oxy tạo H₂O₂ trên graphite xảy ra khó khăn hơn nhiều vì hoạt tính của điện cực graphite là

khá thấp. Hình 5A cho thấy hiệu điện thế có ảnh hưởng rất lớn đến sự tạo thành H₂O₂. Cụ thể, trong khoảng điện áp ΔU dưới 4 V thì lượng H₂O₂ hầu như không được tạo thành. Chỉ khi ΔU > 4 V thì quá trình khử oxy tạo H₂O₂ mới diễn ra một cách đáng kể. Trong khoảng ΔU từ 4 – 7 V thì nồng độ H₂O₂ tạo thành tăng liên tục theo điện thế áp vào. Nhưng sau khi vượt quá 7 V thì lượng H₂O₂ không còn tăng nữa mà hầu như không tăng khi gia tăng

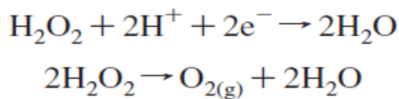


ΔU. Kết quả này khá phù hợp vì theo tài liệu tham khảo (Yu et al., 2013), khi điện thế ΔU áp vào khoảng 5 V thì điện thế tại catot là -0,55 V vs (SCE) và thế này đủ để khử oxy tạo H₂O₂ theo phương trình.



Hình 5: Ảnh hưởng của hiệu điện thế áp vào (Hình 5A) và thời gian (Hình 5B) lên quá trình khử oxy tạo H₂O₂ trên điện cực graphite (V_{dd} = 200 mL, [Na₂SO₄] = 0,050 M, sục không khí liên tục, S_{điện cực} = 15,4 cm², ΔU = 7,0 V)

Hình 5B thể hiện ảnh hưởng của thời gian áp thế lên quá trình hình thành H₂O₂. Kết quả cho thấy nồng độ H₂O₂ dao động trong khoảng 9,5.10⁻⁵ – 11.10⁻⁵ M và ổn định trong khoảng thời gian dài từ 30 – 120 phút. Khi sục không khí liên tục thì H₂O₂ luôn được tạo thành nhưng lượng H₂O₂ tích lũy trong quá trình điện phân lại có thể bị phân hủy dưới tác dụng của dòng điện hay bị phân hủy tự nhiên theo các phản ứng sau đây:

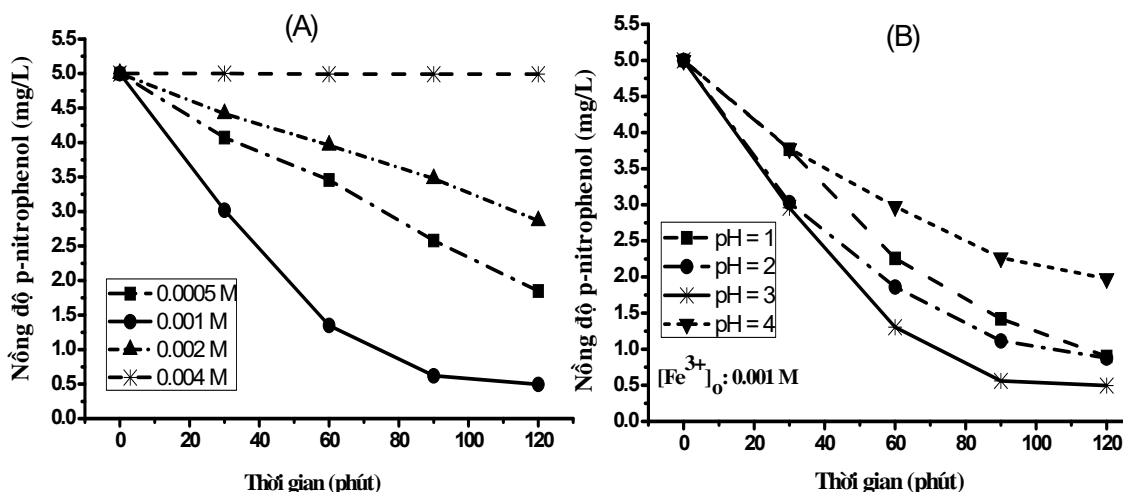


Do đó, cần duy trì sục không khí liên tục để đảm bảo có mặt oxy tại bề mặt điện cực nhằm tránh phản ứng khử tiếp H₂O₂ tạo H₂O. Sự thiếu oxy tại bề mặt điện cực sẽ dẫn đến hàm lượng H₂O₂ giảm dần do quá trình khử sẽ xảy ra trên chính H₂O₂ tạo thành. Ở hiệu điện thế áp vào là 7 V, nồng độ H₂O₂ tạo thành bằng phản ứng khử oxy trên điện cực graphite ổn định ở mức 1.10⁻⁴ M và ngưỡng nồng độ này đủ để xử lý các dung dịch p –

nitrophenol khoảng 5 mg/L. Với 200 ml dung dịch có nồng độ 5 mg/L p-nitrophenol, tính toán lý thuyết cho thấy quá trình fenton ở nồng độ H₂O₂ ở trên có thể vô cơ hóa được khoảng 80% lượng COD và hiệu suất phân hủy p-nitrophenol có thể đạt hơn 90% sau 120 phút xử lý. Tuy nhiên, nếu muốn xử lý các dung dịch có nồng độ cao hơn (20 – 100 mg/L nitrophenol) thì cần nồng độ H₂O₂ cao hơn. Điều này đòi hỏi phải biến tính điện cực để tăng cường hiệu quả quá trình tạo H₂O₂ cho điện cực graphite.

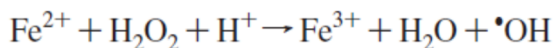
3.3 Xử lý p-nitrophenol bằng Fenton điện hóa

Các kết quả ở phần trên đã khẳng định, quá trình điện phân tại catot graphite tạo ra lượng H₂O₂ đủ để xử lý p-nitrophenol ở nồng độ thấp. Do đó, kỹ thuật Fenton điện hóa catot với mô hình điện phân không màng ngăn được sử dụng để xử lý. Với hiệu điện thế áp vào 7 V và hàm lượng p – nitrophenol 5 mg/L, hiệu suất xử lý phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ Fe³⁺ đưa vào (Hình 6) và yếu tố pH.



Hình 6: Ảnh hưởng của $[Fe^{3+}]$ ban đầu (hình A) và pH (hình B) lên quá trình phân hủy p – nitrophenol bằng Fenton điện hóa ($V_{dd} = 200$ ml p-nitrophenol 5 mg/L, $[Na_2SO_4] = 0,050$ M, sục không khí liên tục, $S_{điện cực} = 15,4$ cm^2 , pH = 3 trong Hình A)

Khi hàm lượng $[Fe^{3+}]$ ban đầu quá cao hay quá thấp thì hiệu suất xử lý đều kém. Điều này là do phản ứng khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} diễn ra dễ dàng hơn so với phản ứng khử điện hóa oxy trên catod nên nếu nồng độ Fe^{3+} quá cao thì Fe^{3+} sẽ ưu tiên phóng điện trước và cản trở hoàn toàn phản ứng khử oxy tạo H_2O_2 trên catod. Ngược lại, nếu $[Fe^{3+}]$ quá thấp thì lượng Fe^{2+} tạo thành quá ít nên không đủ để tạo gốc tự do OH^* theo phương trình:



Điều này cũng dẫn đến hiệu quả xử lý kém. Do vậy, cần có một nồng độ thích hợp Fe^{3+} đủ để tạo ra lượng Fe^{2+} đủ để tương tác với H_2O_2 mà không gây cản trở đáng kể lên quá trình tạo H_2O_2 ở catod. Trong điều kiện thực nghiệm, $[Fe^{3+}]$ ban đầu thích hợp là 0,001 M và được cố định trong thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH.

Mặt khác, ảnh hưởng của yếu tố pH lên quá trình phân hủy p-nitrophenol tương tự như trong quá trình Fenton hóa học. Phản ứng tạo gốc tự do OH^* diễn ra thuận lợi nhất ở pH 3 vì ở pH này phản ứng giữa Fe^{2+} và H_2O_2 là tốt nhất nên các quá trình Fenton hóa học đều có khoảng pH tối ưu là 3 – 4. Kết quả thực nghiệm ở Hình 6B cho thấy quá trình Fenton điện hóa trên graphit cũng diễn ra thuận lợi nhất ở pH 3. Điều này có thể giải thích là nếu ở pH < 3 thì quá trình khử H^+ trên catod sẽ bắt đầu cạnh tranh còn khi pH > 3,5 thì Fe^{3+} bắt đầu kết tủa ở dạng $Fe(OH)_3$. Điều này dẫn đến khoảng phạm vi pH thích hợp nằm trong khoảng 3. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Brillas et al. (2009) và He et al. (2014), khi thực hiện quá trình Fenton điện hóa trên catod là carbon felt.

Xét về hiệu quả xử lý, ở điều kiện tối ưu, quá trình Fenton điện hóa có thể xử lý hơn 90% lượng p-nitrophenol có trong dung dịch. Đường động học phân hủy có dạng biểu kiến bậc 1. Tuy nhiên, việc kiểm tra khả năng khoáng hóa còn chưa được tiến hành do nồng độ p-nitrophenol xử lý còn quá nhỏ nên không thể kiểm tra bằng chỉ tiêu khoáng hóa như COD hay TOC. Dù vậy, các kết quả hiện có cũng chứng tỏ được khả năng xử lý của Fenton điện hóa khi sử dụng các điện cực đơn giản như graphit dạng thanh. Điều này cho thấy khả năng áp dụng vào thực tiễn xử lý nước thải. Dù vậy, vấn đề đặt ra là cần phải cải thiện được hoạt tính điện hóa của điện cực graphit để có thể xử lý được hiệu quả hơn nữa.

4 KẾT LUẬN

Với việc sử dụng điện cực đơn giản và rẻ tiền là graphit dạng thanh và Pt/Ti, nhóm nghiên cứu đã khảo sát khả năng sử dụng quá trình Fenton điện hóa nhằm xử lý p-nitrophenol. Các kết quả thực nghiệm từ mô hình điện phân không màng ngăn khẳng định H_2O_2 được tạo thành trên catod graphit khi hiệu điện thế DC áp vào hai cực lớn hơn 4,0 V còn Fe^{3+} dễ dàng bị khử khi ΔV lớn hơn 1,0 V. Nồng độ H_2O_2 tạo thành ổn định khoảng 10^{-4} M khi áp thế ΔV cố định ở 7,0 V sau 30 phút điện phân. Ngưỡng nồng độ này cho phép áp dụng quá trình Fenton hóa học để xử lý các dung dịch p – nitrophenol ở ngưỡng nồng độ 5 – 10 mg/L. Khi áp dụng xử lý p-nitrophenol ở nồng độ 5 mg/L bằng mô hình không màng ngăn, nồng độ Fe^{3+} ban đầu thích hợp là 0,001 M và pH thích hợp nhất là tại 3. Ở các điều kiện khảo sát, hơn 90% p – nitrophenol bị phân hủy bởi quá trình Fenton điện hóa sau 120

phút điện phân. Triển vọng ứng dụng của phương pháp Fenton điện hóa là khá tốt nhưng cần phải nghiên cứu chi tiết hơn về quá trình khoáng hóa và xử lý ở các nồng độ cao hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM trong khuôn khổ đề tài mã số T- KTHH - 2016-40.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*. 109: 6570-6631.

Ganiyu, S.O., Hullebusch, E.D.V., Cretin, M., Esposito, G., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review. *Separation and Purification Technology*. 156: 891-914.

He, Z., Gao, C., Qian, M., Shi, Y., 2014. Electro-Fenton process catalyzed by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for degradation of CI Reactive Blue 19 in aqueous solution: operating conditions, influence, and mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 53(9): 3435-3447.

Liu, H., Wang, C., Li, Xuan, X., Jiang, J., Cui, H., 2007. A novel electro-Fenton process for water treatment: reaction-controlled pH adjustment and performance assessment. *Environmental science & technology*. 41(8): 2937-2942.

Oturan, M.A., Peiroten, J., Chartrin, P., Acher, A.J., 2000. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Science & Technology*. 34(16): 3474-3479.

Nguyễn Thị Lê Hiền, Hoàng Thị Mỹ Hạnh, 2010. Khoáng hóa metyl da cam bằng hiệu ứng Fenton điện hóa sử dụng catốt composit polypyrrol/oxid. *Tạp chí Khoa học và Công Nghệ (Viện Hàn lâm KH&CN)*. 48(1): 105-112.

Nguyễn Thị Lê Hiền, Trần Thị Tươi, 2012. Khoáng hóa metyl đỏ bằng phương pháp Fenton điện hóa. *Tạp chí Hóa Học*. 47(2): 207 - 212.

Miśkałowicz, J., Duda, W., 2007. Phenols – Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*. 16(3): 347 - 362.

Yu, R.F., Lin, C.H., Chen, H.W., Cheng, W.P., 2013. Possible control approaches of the Electro-Fenton process for textile wastewater treatment using on-line monitoring of DO and ORP. *Chemical engineering journal*. 218: 341-349.