



BÁO CÁO TỐT NGHIỆP

Xử lý nước thải ngành dệt may

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường nói chung, ô nhiễm môi trường nước nói riêng đang là một vấn đề toàn cầu. Nguồn gốc ô nhiễm môi trường nước chủ yếu là do các nguồn nước thải không được xử lý thải trực tiếp ra môi trường bao gồm từ: các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, sinh hoạt, vui chơi giải trí.... Trong đó, nước thải từ các hoạt động công nghiệp có ảnh hưởng nhiều nhất đến môi trường do tính đa dạng và phức tạp. Trong nước thải công nghiệp, thành phần khó xử lý nhất là chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Với bản chất khó phân hủy bởi vi sinh, tồn tại bền vững trong môi trường, chất hữu cơ khó phân hủy sinh học sẽ là mối nguy hại lâu dài tới sức khỏe con người và môi trường.

Trong giới hạn luận văn này, chúng tôi đã chọn xử lý nước thải ngành dệt may, cụ thể là nước thải dệt nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính, một nguồn thải tương đối phổ biến ở Việt Nam hiện nay và đang có xu hướng tăng lên do nhu cầu của thị trường và vì thuốc nhuộm hoạt tính là một chất hữu cơ mang màu khó phân hủy sinh học, khi được thải vào môi trường, nó sẽ làm cản trở khả năng xuyên qua của ánh sáng mặt trời, giảm nồng độ hoà tan oxy trong nước. Nhiều chất màu là chất độc đối với các loài sinh vật, thực vật trong nước, dẫn đến ô nhiễm môi trường, mất cân bằng sinh thái. Hiện nay, ở Việt Nam chưa có một phương pháp nào xử lý nước thải dệt nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính thực sự hiệu quả và kinh tế. Nhiều phương pháp xử lý đã được nghiên cứu trên thế giới như hấp phụ, keo tụ-tạo bông kết hợp lọc, oxi hoá hoá học, phương pháp điện hoá, phương pháp vi sinh, các phương pháp oxi hoá tiên tiến... Do các chất màu đa dạng về thành phần cấu tạo và tương đối bền vững nên việc áp dụng các phương pháp thông thường như hấp phụ, keo tụ-tạo bông, xử lý vi sinh thường không đạt hiệu quả cao.

Trên cơ sở tổng quan tài liệu về các phương pháp oxi hoá tiên tiến, chúng tôi thấy rằng phương pháp oxi hoá pha lỏng có xúc tác là một phương pháp xử lý chất màu hữu cơ có nhiều tiềm năng ứng dụng nhờ có tốc độ khử màu cao, hoạt động ổn định. Phương pháp này có ưu thế về khả năng xử lý chất hữu cơ, chất màu bền vi

sinh và có nồng độ cao bởi tác nhân oxi hóa là O_2 không khí, chuyển chúng thành những chất dễ phân hủy sinh học hoặc CO_2 mà không tạo sản phẩm ô nhiễm thứ cấp. Xúc tác oxi hóa là các kim loại quý (như Pd, Pt, Rd) đã được biết đến từ lâu về hoạt tính cao của nó, song đây là loại xúc tác rất dễ nhiễm độc và rất đắt cho xử lý môi trường. Nhóm xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp được chú ý đến nhiều hơn ở khía cạnh này. Tuy nhiên, một trong những hạn chế cho việc áp dụng công nghệ này là sử dụng xúc tác. Việc nhập khẩu xúc tác tốn nhiều tiền, trong khi đó nguồn xúc tác sản xuất trong nước chưa có. Xúc tác được sử dụng trong quá trình này chủ yếu là các oxit kim loại nặng như oxit của Mn, Fe, Mg, Cu, Ce, Pt, Ni, Ag ...

Việt Nam là một trong những quốc gia giàu khoáng sản. Các quặng này thường bao gồm một vài oxit kim loại quý và oxit kim loại chuyển tiếp. Do vậy, các loại quặng có thể có hoạt tính xúc tác cho các phản ứng oxi hoá pha lỏng. Như vậy, việc sử dụng các loại quặng thiên nhiên làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa pha lỏng sẽ mở ra khả năng ứng dụng phương pháp này vào xử lý nước thải dệt nhuộm nói riêng, nước thải chứa chất hữu cơ khó phân hủy sinh học nói chung.

Chính vì vậy, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu nhằm tìm ra loại xúc tác phù hợp với điều kiện Việt Nam cho quá trình oxi hóa pha lỏng để xử lý chất hữu cơ khó phân hủy sinh học là thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm từ các loại quặng chứa oxit kim loại chuyển tiếp có sẵn ở Việt Nam.

CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN

1.1 Chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Nước thải dệt nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính

1.1.1 Chất hữu cơ khó phân hủy sinh học

Chất hữu cơ khó phân hủy sinh học là các hợp chất đa vòng hoặc mạch dài, liên kết bền vững, vi sinh vật phân hủy khó phá vỡ và đồng hóa. Chúng tồn tại bền vững trong môi trường, có khả năng phát tán rộng, tích lũy sinh học trong các hệ sinh thái trên cạn và dưới nước, gây nguy hại nghiêm trọng cho sức khỏe con người và môi trường.

Như đã nói ở trên, Việt Nam đang trong thời kỳ công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước với sự mở rộng sản xuất và phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp. Bên cạnh những lợi ích to lớn mà sản xuất công nghiệp mang lại, không thể phủ nhận những tổn hại môi trường do chất thải công nghiệp gây ra. Với đặc tính tồn tại lâu trong môi trường, không bị vi sinh phân hủy, chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong chất thải công nghiệp là một mối nguy hại lớn. Đặc biệt, ở Việt Nam, một trong những nguồn thải đáng chú ý nhất là nước thải dệt nhuộm, nhất là nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính. Đó là một nguồn thải chứa chất hữu cơ khó phân hủy sinh học phổ biến ở Việt Nam.

Ngành dệt may Việt Nam đã đem lại ngoại tệ nhiều thứ hai cho đất nước sau xuất khẩu dầu mỏ và theo dự đoán trong một tương lai gần giá trị kinh tế mà ngành mang lại sẽ tăng nhanh hơn xuất khẩu dầu mỏ. Vì vậy, việc xử lý nước thải dệt nhuộm với lượng ngày càng tăng có ý nghĩa to lớn: đảm bảo sức khỏe cho cộng đồng, đảm bảo phát triển bền vững ngành dệt may trong môi trường cạnh tranh, đảm bảo luật môi trường của Việt Nam cũng như các cam kết về môi trường của Việt Nam trước thế giới, đồng thời làm tiền đề để tìm ra phương pháp thích hợp xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học khác.

1.1.2 Nước thải dệt nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính

1.1.2.1 Khái quát về thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu dệt trong những điều kiện nhất định (tính gắn màu).

Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay, con người hầu như chỉ sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại thuốc nhuộm là độ bền màu - tính chất không bị phân hủy bởi những điều kiện, tác động khác nhau của môi trường, đây vừa là yêu cầu với thuốc nhuộm lại vừa là vấn đề với xử lý nước thải dệt nhuộm. Màu sắc của thuốc nhuộm có được là do cấu trúc hóa học của nó: một cách chung nhất, cấu trúc thuốc nhuộm bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Nhóm mang màu là những nhóm chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử π linh động như $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$, $-N=N-$... Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử, như $-SOH$, $-COOH$, $-OH$, NH_2 ..., đóng vai trò tăng cường màu của nhóm mang màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử.

Thuốc nhuộm tổng hợp rất đa dạng về thành phần hóa học, màu sắc, phạm vi sử dụng. Tùy thuộc cấu tạo, tính chất và phạm vi sử dụng, thuốc nhuộm được phân chia thành các họ, các loại khác nhau. Có hai cách phân loại thuốc nhuộm phổ biến nhất:

+ Phân loại theo cấu trúc hóa học.

+ Phân loại theo đặc tính áp dụng.

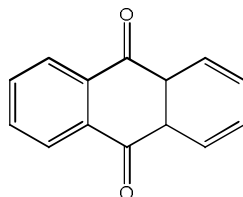
❖ Phân loại theo cấu trúc hóa học

Đây là cách phân loại dựa trên cấu tạo của nhóm mang màu, theo đó thuốc nhuộm được phân thành 20-30 họ thuốc nhuộm khác nhau. Các họ chính là:

- Thuốc nhuộm azo: nhóm mang màu là nhóm azo ($-N=N-$), phân tử thuốc nhuộm có một (monoazo) hay nhiều nhóm azo (diazo, triazo, polyazo). Đây là họ

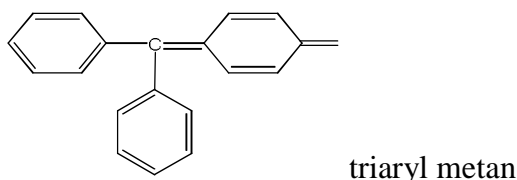
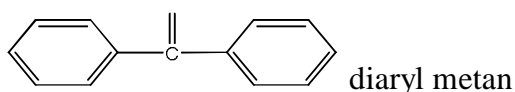
thuốc nhuộm quan trọng nhất và có số lượng lớn nhất, chiếm khoảng 60-70% số lượng các thuốc nhuộm tổng hợp, chiếm 2/3 các màu hữu cơ trong Color Index.

- Thuốc nhuộm antraquinon: trong phân tử thuốc nhuộm chứa một hay nhiều nhóm antraquinon hoặc các dẫn xuất của nó:



Họ thuốc nhuộm này chiếm đến 15% số lượng thuốc nhuộm tổng hợp.

- Thuốc nhuộm triaryl metan: triaryl metan là dẫn xuất của metan mà trong đó nguyên tử C trung tâm sẽ tham gia liên kết vào mạch liên kết của hệ mang màu:



Họ thuốc nhuộm này phổ biến thứ 3, chiếm 3% tổng số lượng thuốc nhuộm.

- Thuốc nhuộm phtaloxianin: hệ mang màu trong phân tử của chúng là hệ liên hợp khép kín. Đặc điểm chung của họ thuốc nhuộm này là những nguyên tử H trong nhóm imin dễ dàng bị thay thế bởi ion kim loại còn các nguyên tử N khác thì tham gia tạo phức với kim loại làm màu sắc của thuốc nhuộm thay đổi. Họ thuốc nhuộm này có độ bền màu với ánh sáng rất cao, chiếm khoảng 2% tổng số lượng thuốc nhuộm.

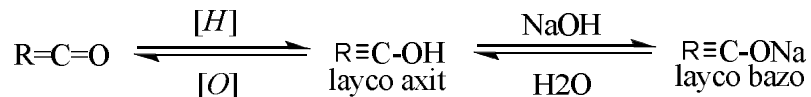
Ngoài ra, còn các họ thuốc nhuộm khác ít phổ biến, ít có quan trọng hơn như: thuốc nhuộm nitrozo, nitro, polymetyl, arylamin, azometyn, thuốc nhuộm lưu huỳnh...

❖ Phân loại theo đặc tính áp dụng [15]

Đây là cách phân loại các loại thuốc nhuộm thương mại đã được thống nhất trên toàn cầu và liệt kê trong bộ đại từ điển về thuốc nhuộm: Color Index (CI), trong đó mỗi thuốc nhuộm được chỉ dẫn về cấu tạo hóa học, đặc điểm về màu sắc và phạm vi sử dụng. Theo đặc tính áp dụng, người ta quan tâm nhiều nhất đến thuốc nhuộm sử dụng cho xơ sợi xenlulo (bông, visco...), đó là các thuốc nhuộm hoàn nguyên, lưu hóa, hoạt tính và trực tiếp. Sau đó là các thuốc nhuộm cho xơ sợi tổng hợp, len, tơ tằm như: thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm bazơ (cation), thuốc nhuộm axit.

- Thuốc nhuộm hoàn nguyên, bao gồm:

- Thuốc nhuộm hoàn nguyên không tan: là hợp chất màu hữu cơ không tan trong nước, chứa nhóm xeton trong phân tử và có dạng tổng quát: $R=C=O$. Trong quá trình nhuộm xảy ra sự biến đổi từ dạng layco axit không tan trong nước nhưng tan trong kiềm tạo thành layco bazơ:



Hợp chất này bắt màu mạnh vào xơ, sau đó khi rửa sạch kiềm thì nó lại trở về dạng layco axit và bị oxi không khí oxi hóa về dạng nguyên thủy.

- Thuốc nhuộm hoàn nguyên tan: là muối este sunfonat của hợp chất layco axit của thuốc nhuộm hoàn nguyên không tan, $R\equiv C-O-SO_3Na$. Nó dễ bị thủy phân trong môi trường axit và bị oxi hóa về dạng không tan ban đầu.

Khoảng 80% thuốc nhuộm hoàn nguyên thuộc nhóm antraquinon.

- Thuốc nhuộm lưu hóa: chứa nhóm disulfua đặc trưng (D-S-S-D, D- nhóm mang màu thuốc nhuộm) có thể chuyển về dạng tan (layco: D-S-) qua quá trình khử. Giống như thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm lưu hóa dùng để nhuộm vật liệu xenlulo qua 3 giai đoạn: hòa tan, hấp phụ vào xơ sợi và oxi hóa trở lại.

- Thuốc nhuộm trực tiếp: đây là loại thuốc nhuộm anion có khả năng bắt màu trực tiếp vào xơ sợi xenlulo và dạng tổng quát: $\text{Ar-SO}_3\text{Na}$. Khi hòa tan trong nước, nó phân ly cho về dạng anion thuốc nhuộm và bắt màu vào sợi. Trong mỗi màu thuốc nhuộm trực tiếp có ít nhất 70% cấu trúc azo, còn tính trong tổng số thuốc nhuộm trực tiếp thì có đến 92% thuộc lớp azo.

- Thuốc nhuộm phân tán: đây là loại thuốc nhuộm này có khả năng hòa tan rất thấp trong nước (có thể hòa tan nhất định trong dung dịch chất hoạt động bề mặt). Thuốc nhuộm phân tán dùng để nhuộm các loại xơ sợi tổng hợp kỵ nước. Xét về mặt hóa học có đến 59% thuốc nhuộm phân tán thuộc cấu trúc azo, 32% thuộc cấu trúc antraquinon, còn lại thuộc các lớp hóa học khác.

- Thuốc nhuộm bazơ – cation:

Các thuốc nhuộm bazơ trước đây dùng để nhuộm tơ tằm, ca bông cầm màu bằng tananh, là các muối clorua, oxalat hoặc muối kép của bazơ hữu cơ. Chúng dễ tan trong nước cho cation mang màu. Các thuốc nhuộm bazơ biến tính - phân tử được đặc trưng bởi một điện tích dương không định vị - gọi là thuốc nhuộm cation, dùng để nhuộm xơ acrylic. Trong các màu thuốc nhuộm bazơ, các lớp hóa học được phân bố: azo (43%), metin (17%), triazylmetan (11%), arcrydin (7%), antraquinon (5%) và các loại khác.

- Thuốc nhuộm axit: là muối của axit mạnh và bazơ mạnh nên chúng tan trong nước phân ly thành ion: $\text{Ar-SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{Ar-SO}_3^- + \text{Na}^+$, anion mang màu thuốc nhuộm tạo liên kết ion với tâm tích điện dương của vật liệu. Thuốc nhuộm axit có khả năng tự nhuộm màu xơ sợi protein (len, tơ tằm, polyamit) trong môi trường axit. Xét về cấu tạo hóa học có 79% thuốc nhuộm axit azo, 10% là antraquinon, 5% triarylmetan và 6% các lớp hóa học khác.

- Thuốc nhuộm hoạt tính: là thuốc nhuộm anion tan, có khả năng phản ứng với xơ sợi trong những điều kiện áp dụng tạo thành liên kết cộng hóa trị với xơ sợi. Trong cấu tạo của thuốc nhuộm hoạt tính có một hay nhiều nhóm hoạt tính khác nhau, quan trọng nhất là các nhóm: vinylsunfon, halotriazin và halopirimidin.

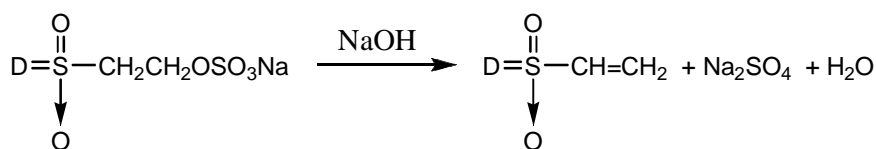
Dạng tổng quát của thuốc nhuộm hoạt tính: S – R – T – Y, trong đó:

- S: nhóm cho thuốc nhuộm độ hòa tan cần thiết (-SO₃Na, -COONa, -SO₂CH₃)
- R: nhóm mang màu của thuốc nhuộm
- Y: nhóm nguyên tử phản ứng, trong điều kiện nhuộm nó tách khỏi phân tử thuốc nhuộm, tạo khả năng cho thuốc nhuộm phản ứng với xơ (-Cl, -SO₂, -SO₃H, -CH=CH₂,...)
- T: nhóm mang nguyên tử hay nhóm nguyên tử phản ứng, thực hiện liên kết giữa thuốc nhuộm và xơ.

Là loại thuốc nhuộm duy nhất có liên kết cộng hóa trị với xơ sợi tạo độ bền màu giặt và độ bền màu ướt rất cao nên thuốc nhuộm hoạt tính là một trong những thuốc nhuộm được phát triển mạnh mẽ nhất trong thời gian qua đồng thời là lớp thuốc nhuộm quan trọng nhất để nhuộm vải sợi bông và thành phần bông trong vải sợi pha.

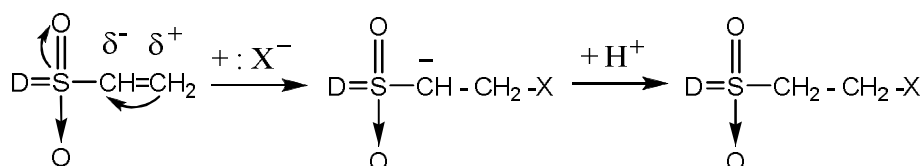
Tuy nhiên, thuốc nhuộm hoạt tính có nhược điểm là: trong điều kiện nhuộm, khi tiếp xúc với vật liệu nhuộm (xơ sợi), thuốc nhuộm hoạt tính không chỉ tham gia vào phản ứng với vật liệu mà còn bị thủy phân.

Ví dụ:



Thuốc nhuộm sunfatoethylsunfon

Thuốc nhuộm Vinylsunfon
(dạng hoạt hóa của thuốc nhuộm gốc)



Thuốc nhuộm Vinylsunfon

Xơ được nhuộm (X là O-Xenlulo)

Thuốc nhuộm thủy phân (X là OH)

Do tham gia vào phản ứng thủy phân nên phản ứng giữa thuốc nhuộm và xơ sợi không đạt hiệu suất 100%. Để đạt độ bền màu giặt và độ bền màu tối ưu, hàng nhuộm được giặt hoàn toàn để loại bỏ phần thuốc nhuộm dư và phần thuốc nhuộm thủy phân. Vì thế, mức độ tồn thất đối với thuốc nhuộm hoạt tính cỡ 10÷50%, lớn nhất trong các loại thuốc nhuộm. Hơn nữa, màu thuốc nhuộm thủy phân giống màu thuốc nhuộm gốc nên nó gây ra vấn đề màu nước thải và ô nhiễm nước thải.

1.1.2.2 Ô nhiễm nước thải dệt nhuộm do thuốc nhuộm và tác hại của nó

❖ Ô nhiễm nước thải dệt nhuộm do thuốc nhuộm

Ô nhiễm nước thải dệt nhuộm phụ thuộc các hóa chất, chất trợ, thuốc nhuộm và công nghệ sử dụng. Đối với nước thải dệt nhuộm thì nguồn ô nhiễm do chất trợ và hóa chất dệt nhuộm có thể được giải quyết bằng các phương pháp truyền thống, trong khi đó, ô nhiễm do thuốc nhuộm trở thành vấn đề chủ yếu đối với nước thải dệt nhuộm. Thuốc nhuộm sử dụng hiện nay là các thuốc nhuộm tổng hợp hữu cơ. Nồng độ thuốc nhuộm trong môi trường nước tiếp nhận đối với các công đoạn dệt - nhuộm phụ thuộc các yếu tố:

- Mức độ sử dụng hàng ngày của thuốc nhuộm
- Độ gắn màu của thuốc nhuộm lên vật liệu dệt
- Mức độ loại bỏ trong các công đoạn xử lý nước thải
- Hệ số làm loãng trong nguồn nước tiếp nhận

Mức độ gắn màu là một yếu tố quan trọng, nó phụ thuộc vào độ đậm màu, công nghệ áp dụng, tỷ lệ khối lượng hàng nhuộm và dung dịch nước dùng trong máy nhuộm, vật liệu dệt và thuốc nhuộm sử dụng. Tồn thất thuốc nhuộm đưa vào nước trung bình là 10% với màu đậm, 2% với màu trung bình và <2% với màu nhạt. Trong in hoa thì tồn thất thuốc nhuộm có thể lớn hơn nhiều.[13]

Bảng 1.1: Tổn thất thuốc nhuộm khi nhuộm các loại xơ sợi[13]

STT	Loại thuốc nhuộm	Loại xơ sợi	Tổn thất vào dòng thải, %
1	Axit	Polyamit	5 ÷ 20
2	Bazơ	Acrylic	0 ÷ 5
3	Trực tiếp	Xenlulo	5 ÷ 30
4	Phân tán	Polyeste	0 ÷ 10
5	Hoạt tính	Xenlulo	10 ÷ 50
6	Lưu hóa	Xenlulo	10 ÷ 40
7	Hoàn nguyên	Xenlulo	5 ÷ 20

Các thuốc nhuộm thường có trong nước thải xưởng nhuộm ở nồng độ 10÷50mg/L. Tuy nhiên nồng độ của chúng trong nước sông tiếp nhận thì nhỏ hơn nhiều. Người ta đã đưa ra giá trị điển hình trung bình là 1mg/L đối với một thuốc nhuộm đơn trong dòng sông [13]. Đây chỉ là giá trị trung bình hàng năm, rất thấp so với thực tế. Tùy theo mức độ sản xuất ngành dệt có những trường hợp nồng độ thuốc nhuộm có thể cao hơn. Ví dụ, công trình của Hobbs đã mô tả tổng quan nồng độ thuốc nhuộm có trong nước sông của Anh [13] như sau:

Bảng 1.2: Nồng độ thuốc nhuộm trong nước sông là kết quả của thuốc nhuộm thải loại bởi công nghiệp dệt nhuộm

(Kết quả này không tính lượng thuốc nhuộm bị bùn hấp phụ trong hệ thống xử lý)

Đặc điểm quá trình	Mức độ	Nồng độ thuốc nhuộm trong nước sông, (mg/L)
Nhuộm tận trích sợi bông bằng thuốc nhuộm hoạt tính	Trung bình	5,3
	Xấu nhất	1555
Nhuộm tận trích sợi len bằng thuốc nhuộm axit	Trung bình	1,2
	Xấu nhất	364

Với nồng độ như vậy, nước thải dệt nhuộm sẽ có màu thường rất đậm, làm cản trở khả năng xuyên qua của ánh sáng mặt trời, giảm nồng độ hoà tan oxy trong nước. Ngoài ra, thuốc nhuộm được sản xuất có độ ổn định hóa học và độ quang hóa

cao để thỏa mãn yêu cầu về độ bền màu của các nhà bán lẻ và người tiêu dùng. Một hậu quả của độ ổn định đó là khi đi vào dòng thải chúng không dễ dàng được phân hủy bởi vi sinh và các phương pháp xử lý thông thường, nhất là thuốc nhuộm hoạt tính.

❖ Tác hại của việc ô nhiễm thuốc nhuộm

Các thuốc nhuộm hữu cơ nói chung được xếp loại từ ít độc đến không độc đối với con người (được đặc trưng bằng chỉ số LD₅₀). Các kiểm tra về tính kích thích da, mắt cho thấy đa số thuốc nhuộm không gây kích thích với vật thử nghiệm (thỏ) ngoại trừ một số cho kích thích nhẹ.

Tác hại gây ung thư và nghi ngờ gây ung thư: không có loại thuốc nhuộm nào nằm trong nhóm gây ung thư cho người. Các thuốc nhuộm azo được sử dụng nhiều nhất trong ngành dệt, tuy nhiên chỉ có một số màu azo, chủ yếu là thuốc nhuộm benzidin, có tác hại gây ung thư. Các nhà sản xuất châu Âu đã ngừng sản xuất loại này, nhưng trên thực tế chúng vẫn được tìm thấy trên thị trường do giá thành rẻ và hiệu quả nhuộm màu cao.

Mức độ độc hại với cá và các loài thủy sinh: các thử nghiệm trên cá của hơn 3000 thuốc nhuộm được sử dụng thông thường cho thấy thuốc nhuộm nằm trong tất cả các nhóm từ không độc, độc vừa, độc, rất độc đến cực độc. Trong đó có khoảng 37% thuốc nhuộm gây độc vừa đến độc cho cá và thủy sinh, chỉ 2% thuốc nhuộm ở mức độ rất độc và cực độc cho cá và thủy sinh.

Khi đi vào nguồn nước nhận như sông, hồ,... với một nồng độ rất nhỏ thuốc nhuộm đã cho cảm nhận về màu sắc. Thuốc nhuộm hoạt tính sử dụng càng nhiều thì màu nước thải càng đậm. Màu đậm của nước thải cản trở sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự hô hấp, sinh trưởng của các loài thủy sinh vật. Nó tác động xấu đến khả năng phân giải của vi sinh đối với các chất hữu cơ trong nước thải. Các nghiên cứu cho thấy khả năng phân giải trực tiếp thuốc nhuộm hoạt tính bằng vi sinh rất thấp. Ở Việt Nam, qua số liệu điều tra tại các công ty dệt may lớn

đều cho thấy màu nước thải dệt nhuộm chủ yếu do thuốc nhuộm hoạt tính và một phần do các loại thuốc nhuộm không tận trích hết khác gây ra.

1.2 Các phương pháp xử lý thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm

Phương pháp vi sinh là phương pháp kinh tế và sinh thái nhất, là phương pháp được nghĩ đến đầu tiên trong xử lý nước thải. Nhưng với những đặc điểm của nước thải dệt nhuộm, nhất là nước thải chứa thuốc nhuộm hoạt tính thì một mình phương pháp vi sinh không thể giải quyết được vấn đề. Người ta nghĩ đến việc phải tiến hành tiền xử lý các chất màu (thuốc nhuộm) khó hoặc không phân giải sinh học trong nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp hóa lý, hóa học rồi mới xử lý hoàn tất bằng phương pháp vi sinh. Đối với thuốc nhuộm hoạt tính, hiện nay trên thế giới và tại Việt Nam vẫn chưa có một phương pháp tiền xử lý thật sự hiệu quả và kinh tế vì đặc tính tan, bền và đa dạng về chủng loại của nó. Phương pháp oxi hóa, đặc biệt là oxi hóa pha lỏng, tỏ ra có tiềm năng trong giải quyết vấn đề này.

1.2.1 Phương pháp hóa lý

Các phương pháp hóa lý đơn thuần có đặc điểm chung là chuyển chất ô nhiễm (chất màu) từ pha này sang pha khác mà không làm biến đổi bản chất, cấu trúc chất màu. Do đó, trong xử lý chất màu thì các phương pháp hóa lý có nhược điểm chung là không xử lý triệt để chất màu để chuyển chúng thành các chất không gây ô nhiễm hoặc các chất dễ phân hủy sinh học hơn.

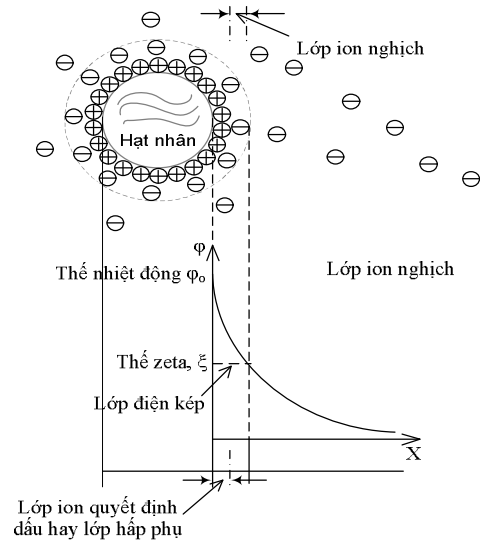
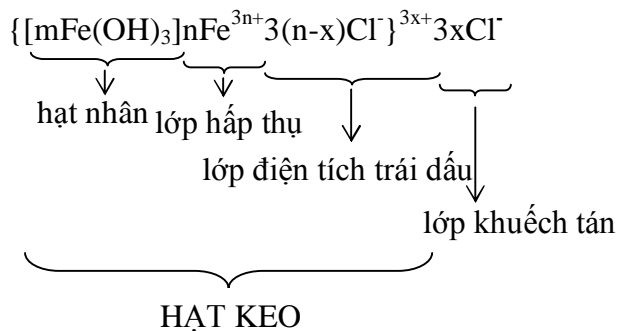
1.2.1.1 Phương pháp keo tụ

Hiện tượng keo tụ là hiện tượng các hạt keo cùng loại có thể hút nhau tạo thành những tập hợp hạt có kích thước và khối lượng đủ lớn để có thể lắng xuống do trọng lực trong một thời gian đủ ngắn.

Phương pháp keo tụ để xử lý chất màu dệt nhuộm là phương pháp tách loại chất màu gây ô nhiễm ra khỏi nước dựa trên hiện tượng keo tụ.

Về nguyên tắc, do có độ phân tán lớn, diện tích bề mặt riêng lớn nên các hạt keo có xu hướng hút nhau nhờ các lực bề mặt. Song, do các hạt keo cùng loại tích

điện cùng dấu đặc trưng bằng thế zeta (ξ) nên các hạt keo luôn đẩy nhau bởi lực đẩy tĩnh điện, ngăn chúng hút nhau tạo hạt lớn hơn và lắng xuống. Như vậy thế ξ càng lớn hệ keo càng bền (khó kết tủa), thế ξ càng nhỏ hạt keo càng dễ bị keo tụ, trong trường hợp lý tưởng khi ξ bằng 0 thì hạt không tích điện và dễ dàng hút nhau bởi lực bề mặt tạo hạt lớn hơn có thể lắng được. Đó là cơ sở của phương pháp keo tụ.



Hình 1.1: Cấu tạo hạt keo

Hình 1.2: Sự thay đổi thế ξ theo khoảng cách từ bề mặt hạt keo

Để thực hiện keo tụ hệ keo, có thể sử dụng các cách:

- Phá tính bền của hệ keo do lực đẩy tĩnh điện bằng cách thu hẹp lớp điện kép tới thế $\xi = 0$, điều này được thực hiện khi cho hạt keo hấp phụ đủ điện tích trái dấu để trung hòa điện tích hạt keo. Điện tích trái dấu này thường là các ion kim loại đa hóa trị trong các muối vô cơ (chất keo tụ).
- Tạo điều kiện để cho hạt keo va chạm với các bông kết tủa của chính chất keo tụ nhờ hiện tượng hấp phụ- bám dính (hiệu ứng quét)
- Dùng những chất cao phân tử - chất trợ keo tụ - để “khâu” (hấp phụ) các hạt keo nhỏ lại với nhau tạo hạt có kích thước lớn (bông cặn) dễ lắng.

❖ **Các chất keo tụ thường dùng:**

- Phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3.nH_2O$ ($n=14\div 18$), muối sắt $Fe_2(SO_4)_3.nH_2O$ hoặc $FeCl_3.nH_2O$ ($n=1\div 6$) được coi là những chất keo tụ cổ điển, trong đó phèn nhôm là chất keo tụ phổ biến nhất tại Việt Nam, trong khi đó muối sắt lại là chất keo tụ phổ biến ở các nước công nghiệp phát triển do khoảng pH keo tụ tối ưu rộng hơn ($5 \div 9$), bông cặn nặng, bền hơn và dư lượng sắt trong nước thấp hơn so với dùng phèn nhôm (pH keo tụ $5,5 \div 7$). Dùng phèn nhôm hoặc muối sắt làm chất keo tụ sẽ xảy ra phản ứng thủy phân tạo bông cặn hydroxit tham gia hiệu ứng quét và phá tính bền hệ keo:



Tuy nhiên do thời gian tạo hydroxit kim loại rất ngắn (cỡ micro giây) nên các ion kim loại Al^{3+} và Fe^{3+} chưa kịp thực hiện chức năng chính là trung hòa điện tích hạt keo.

- Polime nhôm (PAC): khi hòa tan PAC tạo các hạt polime Al_{13} (thực chất là $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$) có điện tích vượt trội (7^+) và kích thước lớn gây keo tụ mạnh, bông cặn lớn và thủy phân chậm nên tăng tác dụng của chúng lên các hạt keo cần xử lý.

❖ **Các chất trợ keo tụ (hay chất tạo bông)** gồm: chất hiệu chỉnh pH, dung dịch axit silixic hoạt tính, bột đất sét và polime (PAA- polyacrylamit). Các chất hiệu chỉnh pH có tác dụng ổn định pH tăng hiệu quả keo tụ. Axit silixic hoạt tính, bột đất sét và polime có chung đặc điểm là mang điện tích và hút các hạt keo nhỏ mang điện tích trái dấu với nó để tạo bông cặn lớn.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ gồm có: pH, các yếu tố hữu cơ (tạo phức, hấp phụ) làm bền hạt keo, khuấy trộn ...

Phương pháp keo tụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải dệt nhuộm có các thuốc nhuộm phân tán và không tan. Đây là phương pháp khả thi về mặt kinh tế tuy nhiên nó không xử lý được tất cả các loại thuốc nhuộm: thuốc nhuộm axit,

thuốc nhuộm trực tiếp; thuốc nhuộm hoàn nguyên keo tụ tốt nhưng không kết lắng dễ dàng, bông cặn chất lượng thấp; thuốc nhuộm hoạt tính rất khó xử lý bằng các tác nhân keo tụ thông thường và còn ít được nghiên cứu. Bên cạnh đó phương pháp keo tụ cũng tạo ra một lượng bùn thải lớn và không làm giảm tổng chất rắn hòa tan nên gây khó khăn cho tuần hoàn nước.

1.2.1.2 Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách pha. Chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, chất được tích lũy trên bề mặt là chất bị hấp phụ.

Dựa trên bản chất lực hấp phụ có thể phân loại hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học, trong đó, hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Van der Waals còn hấp phụ hóa học gây ra bởi liên kết hóa học. Do bản chất lực hấp phụ nên hấp phụ hóa học không vượt qua đơn lớp phân tử còn hấp phụ vật lý có thể có hiện tượng đa lớp (pha rắn - khí). Hai loại hấp phụ này khác nhau về nhiệt hấp phụ, tốc độ hấp phụ, và đáng chú ý là tính đặc thù, có nghĩa là hấp phụ vật lý ít phụ thuộc bản chất bề mặt trong khi đó để xảy ra hấp phụ hóa học nhất thiết cần có ái lực giữa bề mặt và chất bị hấp phụ.

Về các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ thì nói chung chất có diện tích bề mặt riêng càng lớn thì khả năng hấp phụ càng cao. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng mới nói lên tiềm năng hấp phụ, nó là điều kiện cần nhưng chưa đủ. Để sự hấp phụ xảy ra tốt, nhất là hấp phụ hóa học, thì còn phải xét đến yếu tố tương thích về kích cỡ chất bị hấp phụ và kích thước mao quản chất hấp phụ (với vật liệu xốp), tương tác, liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Ví dụ như các chất hấp phụ có độ xốp lớn, kích cỡ mao quản nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn vẫn hấp phụ không hiệu quả đối với các chất màu hữu cơ công kênh. Chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực, chất không phân cực ưu tiên hấp phụ lên bề mặt không phân cực

Hấp phụ có thể biểu diễn dưới dạng một cân bằng:

Chất bị hấp phụ + bề mặt \leftrightarrow chất bị hấp phụ liên kết với bề mặt

Để biểu diễn lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị chất hấp phụ (khối lượng, bề mặt) người ta dùng đại lượng hấp phụ ký hiệu là a (Γ hoặc α). Đại lượng hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, nồng độ hoặc áp suất: $a = a(T, C)$ hoặc $a = a(T, P)$, khi cố định nhiệt độ trong phương trình trên ta được đường hấp phụ đẳng nhiệt.

Để mô tả sự hấp phụ ở trạng thái cân bằng người ta thường dùng các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, khi đó, đại lượng hấp phụ cân bằng phụ thuộc vào nồng độ chất bị hấp phụ (pha lỏng) hay áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ (pha khí) khi cân bằng. Có nhiều phương trình đẳng nhiệt hấp phụ được thiết lập cho hấp phụ trong những trường hợp khác nhau (đơn lớp, đa lớp, hấp phụ vật lý, hóa học, hấp phụ trên bề mặt phân cách pha rắn- lỏng, lỏng- khí...), nhưng đối với hấp phụ trên bề mặt phân cách pha rắn- lỏng thì quan trọng nhất là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:

Phương trình Langmuir:

$$\frac{\alpha}{\alpha_{max}} = \frac{bC}{1+bC}$$

Phương trình Freundlich:

$$a = kC^{1/n}, (n > 1)$$

Trong đó:

a : đại lượng hấp phụ cân bằng (g chất bị hấp phụ/g chất hấp phụ).

a_{max} : đại lượng hấp phụ cực đại (g chất bị hấp phụ khi nó che phủ toàn bộ bề mặt chất hấp phụ).

C : nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch (g/L, mol/L).

k : hằng số cân bằng: hấp phụ \leftrightarrow giải hấp.

Các chất hấp phụ sử dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm:

- Cacbon hoạt tính: chất hấp phụ phổ biến trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm, đặc biệt là để hấp phụ thuốc nhuộm ở giai đoạn xử lý triệt để sau keo tụ. Nó không được dùng đơn lẻ do giá thành cao và hiệu suất thấp trong loại bỏ các phân tử

màu lớn và đòi hỏi thời gian tiếp xúc. Khi hấp phụ bão hòa, than hoạt tính được tái sinh, lượng tổn thất cỡ $10 \div 15\%$.

- Các chất hấp phụ vô cơ khác: đất sét, than bùn, silic oxit, một số khoáng... cũng được dùng làm chất hấp phụ thuốc nhuộm khá hiệu quả với giá thành rẻ hơn than hoạt tính.

- Các chất hấp phụ do một số công ty và tổ chức chế tạo có khả năng hấp phụ tốt các thuốc nhuộm tan, kể cả thuốc nhuộm hoạt tính. Điển hình như chất hấp phụ Acrasorb D, Macrosorb, Cucurbiturial.

- Sinh khối: được sử dụng để khử màu nước thải dệt nhuộm bằng cơ chế hấp phụ và trao đổi ion. Tuy nhiên nếu không được xử lý hóa học thì khả năng hấp phụ thuốc nhuộm anion của sinh khối rất thấp. Chitin (polisacarit cấu tạo giống xenlulo) và chitosan (chitin đã loại axetyl) được biết đến nhiều nhất về khả năng hấp phụ nhiều loại thuốc nhuộm như: thuốc nhuộm phân tán, trực tiếp, axit, hoàn nguyên, lưu hóa và cả thuốc nhuộm hoạt tính. Ngoài ra người ta còn dùng xenlulo biến tính và lignoxenlulo để hấp phụ thuốc nhuộm axit và thuốc nhuộm cation. Các vật liệu thiên nhiên như lõi ngô, mặt cưa, thân cây mía, trấu, ... cũng được thử nghiệm khả năng hấp phụ thuốc nhuộm.

Hấp phụ là phương pháp được nghĩ đến nhiều trong xử lý thuốc nhuộm hoạt tính, tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này nằm trong chính bản chất của nó là chuyển chất màu từ pha này sang pha khác và đòi hỏi thời gian tiếp xúc, tạo một lượng thải sau hấp phụ, không xử lý triệt để chất ô nhiễm.

1.2.1.3 Phương pháp lọc

Các kỹ thuật lọc thông thường là quá trình tách chất rắn ra khỏi nước khi cho nước đi qua vật liệu lọc có thể giữ cặn và cho nước đi qua. Các kỹ thuật lọc thông thường không xử lý được các tạp chất tan nói chung và thuốc nhuộm nói riêng.

Các kỹ thuật lọc màng, có thể tách được thuốc nhuộm tan ra khỏi nước thải dệt nhuộm gồm có vi lọc, siêu lọc, thẩm thấu ngược và điện thẩm tích. Điểm khác

biệt giữa ba kỹ thuật trên là kích thước hạt mà chúng có thể lọc được. Quá trình vi lọc có đường kính lỗ màng từ $0,1 \div 10 \mu\text{m}$, siêu lọc có kích thước lỗ màng trong khoảng $2 \div 100\text{nm}$, còn trong thẩm thấu ngược lỗ màng có kích thước từ $0,5 \div 2\text{nm}$. Siêu lọc có thể lọc được các phần tử ở kích cỡ nano, cùng với các hiệu ứng hấp phụ, tạo màng thứ cấp, siêu lọc cho phép lọc các phân tử. Trong phương pháp thẩm thấu ngược, màng chỉ cho phép nước đi qua trong khi muối, axit và các phân tử hữu cơ không đi qua do đặt vào dung dịch nước thải cần xử lý một áp suất lớn hơn áp suất thẩm thấu của dung dịch đó. Trong các kỹ thuật màng thì kỹ thuật siêu lọc có thể loại bỏ các chất tan với khối lượng phân tử lớn cỡ $1000 \div 100.000 \text{ g/mol}$. Tuy nhiên nó không lọc được các loại thuốc nhuộm tan và có phân tử lượng thấp. Việc loại bỏ các loại thuốc nhuộm này được thực hiện bằng phương pháp lọc nano và thẩm thấu ngược. Lọc nano đã được chứng minh là có thể tách thuốc nhuộm hoạt tính có khối lượng phân tử khoảng 400g/mol ra khỏi nước thải.[17]

Tuy với những ưu điểm trên nhưng giá thành của màng, thiết bị lọc cao và năng suất thấp do thuốc nhuộm lắng xuống làm bẩn màng.

1.2.2 Phương pháp sinh học

Cơ sở của phương pháp sinh học là sử dụng các vi sinh vật để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước thải. Phương pháp sinh học đạt hiệu quả cao trong xử lý nước thải chứa các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học với pH, nhiệt độ, chủng vi sinh thích hợp và không chứa các chất độc làm ức chế vi sinh. Tuy nhiên nước thải xưởng nhuộm chứa thuốc nhuộm rất bền vi sinh hầu như không bị phân hủy sinh học. Vì vậy để xử lý nước thải dệt nhuộm cần qua hai bước: tiền xử lý chất hữu cơ khó phân giải sinh học chuyển chúng thành những chất có thể phân hủy sinh học, tiếp theo là dùng phương pháp vi sinh.

Xử lý sinh học có thể là xử lý vi sinh hiếu khí hoặc yếm khí tùy thuộc vào sự có mặt hay không có mặt oxy. Quá trình yếm khí xảy ra sự khử còn quá trình hiếu khí xảy ra sự oxy hóa các chất hữu cơ. Quá trình yếm khí có thể chạy với tải lượng hữu cơ lớn, loại bỏ một lượng lớn các chất hữu cơ đồng thời tạo ra khí sinh học, tiêu

tốn ít năng lượng. Lượng bùn thải của quá trình yếm khí rất thấp. Tuy nhiên, hiệu quả khử màu của quá trình này không cao (đối với thuốc nhuộm axit là 80 – 90%, thuốc nhuộm trực tiếp là 81%). Ngược lại, quá trình hiếu khí có hiệu suất cao trên 85% nhưng nó lại tiêu tốn năng lượng cho sục khí và tạo lượng bùn thải lớn.[17]

Có thể sử dụng quá trình vi sinh yếm khí để khử màu thuốc nhuộm azo và các thuốc nhuộm tan khác để tạo thành amin tương ứng. Song các amin tạo ra có tính độc lớn hơn thuốc nhuộm ban đầu tức là có mức độ ô nhiễm cao hơn.

Người ta có thể sử dụng kết hợp hai quá trình trên: yếm khí làm giảm độ màu và xử lý hữu cơ nồng độ cao, tiếp theo là hiếu khí để oxy hóa các amin sinh ra bởi các quá trình trước.

Ngoài ra người ta có thể khử màu thuốc nhuộm bằng việc sử dụng các vi khuẩn, nấm, tảo và nấm men. Cơ chế của quá trình này thường đi từ hấp phụ thuốc nhuộm lên sinh khối tế bào rồi phân giải chất màu bằng hệ enzym.

1.2.3 Phương pháp điện hóa

Phương pháp này đã được ứng dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Phương pháp này dựa trên cơ sở quá trình oxy hóa/ khử xảy ra trên các điện cực. Ở anot, nước và các ion clorua bị oxy hóa dẫn đến sự hình thành O_2 , O_3 , Cl_2 và các gốc là tác nhân oxy hóa các chất hữu cơ trong dung dịch. Quá trình khử điện hóa các hợp chất hữu cơ như thuốc nhuộm, ở catot, kết hợp với phản ứng oxy hóa điện hóa và quá trình tuyển nổi, keo tụ điện hóa dẫn đến hiệu suất xử lý màu và khoáng hóa cao. Phương pháp điện hóa với điện cực nhôm hoặc sắt là công nghệ xử lý hiệu quả độ màu, COD, BOD, TOC, kim loại nặng, chất rắn lơ lửng. Nghiên cứu cho thấy hiệu suất xử lý các loại nước thải từ xưởng nhuộm chứa nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau có khả năng đạt tới 90%. Đây là phương pháp được chứng minh hiệu quả đối với việc xử lý độ màu, COD, BOD, TOC, kim loại nặng, chất rắn lơ lửng của nước thải dệt nhuộm. Tuy nhiên phương pháp điện hóa có giá thành cao do tiêu tốn năng lượng và kim loại làm điện cực.

1.2.4 Phương pháp hóa học

Ưu điểm nổi bật của các phương pháp hóa học so với các phương pháp hóa lý là biến đổi, phân hủy chất ô nhiễm (chất màu) thành các chất dễ phân hủy sinh học hoặc không ô nhiễm chứ không phải chuyển chúng từ pha này sang pha khác. So với phương pháp vi sinh thì tốc độ xử lý chất thải bằng phương pháp hóa học nhanh hơn nhiều.

1.2.4.1 Khử hóa học

Được ứng dụng trong trường hợp nước thải chứa các chất dễ bị khử. Phương pháp khử hóa học hiệu quả với các thuốc nhuộm azo nhờ phân giải liên kết azo tạo thành các amin thơm không màu có khả năng phân giải vi sinh hiệu quả tốt hơn thuốc nhuộm gốc.

Khử hóa học trên cơ sở natri bohidrid, xúc tác bisunfit áp dụng với thuốc nhuộm tan trong nước như thuốc nhuộm trực tiếp, axit, hoạt tính chứa các nhóm azo hoặc các nhóm khử được và thuốc nhuộm phức đồng. Quy trình này có thể khử màu trên 90%. [17]

1.2.4.2 Oxy hóa hóa học

a. Oxy hóa bằng các tác nhân oxy hóa thông thường

Các chất oxy hóa thông thường như clo, clodioxit, natri hipoclorit, kali permanganate, ozon, dicromat, hidropeoxit... có thể được dùng để oxy hóa các chất ô nhiễm nói chung và thuốc nhuộm nói riêng. Quá trình oxy hóa tiêu tốn một lượng lớn tác nhân oxy hóa, do đó, quá trình oxy hóa hóa học chỉ được sử dụng trong trường hợp khi chất ô nhiễm không thể loại bỏ bằng các phương pháp khác. Khả năng oxy hóa được xác định bởi thế oxy hóa:

Bảng 1.3: Thế oxy hóa của một số cặp oxy hóa/ khử

Cặp oxy hóa/khử	O_3/O^{2-}	OH^*/O^{2-}	$Cl_2/2Cl^-$	H_2O_2/H_2O	$KMnO_4/Mn^{2+}$
Thế oxy hóa (V)	2,07	2,8	0,94	0,68	0,59

- Clo hóa được đánh giá cao về hiệu quả xử lý màu nhưng khi sử dụng ở nồng độ cao để khử màu sẽ để lại dư lượng clo lớn trong nước thải. Nó có thể khử màu nhanh thuốc nhuộm axit và thuốc nhuộm hoạt tính. Với thuốc nhuộm phân tán và thuốc nhuộm trực tiếp thì ngay ở nồng độ clo cao cũng không thu được hiệu quả đáng kể. Nhìn chung, clo không được ưa thích trong xử lý màu nước thải vì sinh ra các hợp chất cơ clo gây ung thư và độc hại với môi trường.

- Ozon là chất oxi hóa mạnh và có thể oxi hóa thuốc nhuộm trong nước thải mà không sinh ra các hợp chất hữu cơ thứ cấp độc hại. pH < 5, ozon tồn tại ở dạng O₃ và oxi hóa chọn lọc nối đôi trong thuốc nhuộm. pH > 8, ozon phân hủy tạo gốc tự do OH[•] phản ứng không chọn lọc với các chất hữu cơ (theo cơ chế của quá trình oxi hóa tiên tiến). Ozon có hiệu quả nhất trong loại bỏ thuốc nhuộm hoạt tính. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này nằm ở giá thành cao và thời gian tồn tại của ozon ngắn, chi phí cho thiết bị tạo ozon cao.

- KMnO₄, H₂O₂ là chất oxi hóa có thể oxi hóa chưa đủ cao để phân hủy các thuốc nhuộm. Hơn nữa, chi phí hóa chất nếu sử dụng hai chất oxi hóa này là khá lớn.

b. Oxy hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Processes - AOPs)

Các quá trình oxi hóa tiên tiến dựa trên sự tạo thành các gốc tự do hoạt động như OH[•], gốc tự do này đóng vai trò một tác nhân oxi hóa không chọn lọc. Trong các quá trình này, sự khoáng hóa hoàn toàn thu được ở điều kiện nhiệt độ áp suất bình thường.

Các quá trình oxi hóa tiên tiến phân biệt nhau ở cách thức tạo ra gốc tự do. Gốc tự do có thể được tạo ra bằng nhiều cách: chiếu tia UV, sự phân ly của H₂O₂ (có xúc tác), O₃.

• Các quá trình quang hóa

Gốc tự do được tạo thành dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại:

- Quang hóa không xúc tác: bức xạ tử ngoại năng lượng cao được hấp thụ bởi

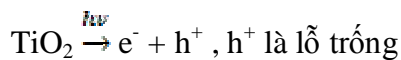
các phân tử, đưa phân tử chất hấp thụ lên trạng thái kích thích. Ở trạng thái này khả năng phản ứng của nó là rất lớn, nó phân hủy cho các chất ít độc hơn hoặc khơi mào phản ứng dây chuyền phân hủy các chất hữu cơ trong hệ. Phản ứng tạo thành gốc OH[•]:



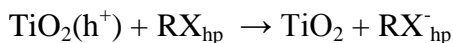
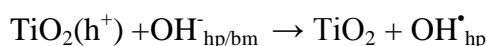
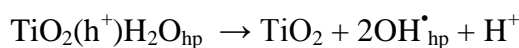
- Quá trình quang phân UV/ H₂O₂: sử dụng bức xạ tử ngoại để phân ly liên kết trong H₂O₂ tạo ra gốc OH[•]. Cơ chế quang phân trong trường hợp này là sự bẻ gãy liên kết O - O do hấp thụ bức xạ tử ngoại, hình thành hai gốc OH[•]:



- Quá trình xúc tác quang hóa: xúc tác thường là chất bán dẫn như TiO₂ dạng anatase. Chất bán dẫn hấp thụ năng lượng ánh sáng phù hợp với khoảng cách năng lượng giữa hai vùng dẫn - không dẫn tạo ra cặp e⁻ - lỗ trống.



Cặp e⁻ - lỗ trống đóng vai trò hệ oxi hóa – khử trên bề mặt chất bán dẫn, thực hiện phản ứng oxi hóa khử phân hủy các chất hữu cơ. Thêm vào đó OH[•] cũng được sinh ra trong quá trình này, do đó chất hữu cơ không chỉ bị phân hủy bởi phản ứng oxi hóa khử mà còn bởi phản ứng với gốc tự do OH[•]:



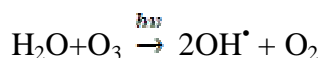
- **Ozon hóa**

Ozon hóa được xem là một trong những quá trình oxi hóa tiên tiến ở pH kiềm do các chất hữu cơ bị oxi hóa bởi gốc tự do hoạt động được tạo ra trong quá trình phân hủy ozon. Thực ra trong mỗi quá trình ozon hóa, chất hữu cơ bị oxi hóa một phần do phản ứng của các gốc tự do, một phần là sự ozon hóa trực tiếp chất hữu cơ. Bởi lẽ, ozon là chất oxi hóa mạnh hơn oxy, và về mặt lý thuyết, không có

hợp chất hữu cơ nào không bị oxi hóa bởi ozon. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là khó khăn trong việc thu được ozon và sự nhạy cảm pH của quá trình [Ullmann, 1995]. Hiện nay, ozon hóa được sử dụng ở công đoạn làm trắng trong sản xuất giấy.

Các quá trình ozon hóa gồm có:

- Quá trình UV/O₃: quá trình ozon hóa được hỗ trợ bằng việc chiếu ánh sáng tử ngoại để tăng hiệu quả tạo OH[•] hay tạo 2OH[•] với nồng độ cao hơn.



- Quá trình H₂O₂/O₃: phản ứng giữa O₃ và H₂O₂ tăng sự tạo thành gốc OH[•]. Trong trường hợp này, ngoài gốc OH[•] còn có gốc HO₂[•] (tạo ra từ H₂O₂). Vì vậy phản ứng oxi hóa chất hữu cơ đạt hiệu quả cao hơn.

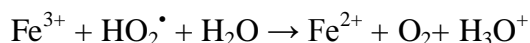
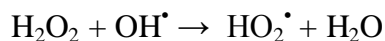


- Quá trình H₂O₂/UV/O₃: là sự kết hợp của các quá trình UV/O₃, H₂O₂/O₃, UV/H₂O₂ để thu được hệ bậc 3. Đây là quá trình hiệu quả nhất trong xử lý nước thải ô nhiễm nặng và cho phép giảm TOC, khoáng hóa hoàn toàn chất ô nhiễm. Cơ chế tạo gốc tự do được chỉ ra trong phản ứng:

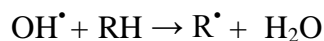


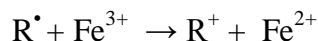
- **Các hệ Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) và hệ kiểu Fenton (H₂O₂/Fe³⁺):**

Là các hệ phản ứng trong đó gốc tự do OH[•] được tạo ra do sự phân ly của H₂O₂ xúc tác bởi Fe²⁺, Fe³⁺:

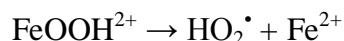
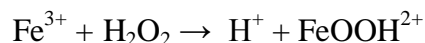


Gốc OH[•] sinh ra tấn công các hợp chất hữu cơ:





Ở pH thấp sẽ diễn ra phản ứng tái tạo Fe^{2+} , khi đó Fe^{2+} đóng vai trò xúc tác thật sự cho phản ứng phân hủy H_2O_2 :



Ngoài ra còn có các hệ trên cơ sở hệ Fenton có sử dụng thêm UV hoặc oxalat để tăng cường phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ, hệ quang Fenton tái tạo xúc tác nhờ bức xạ tử ngoại: $Fe(OH)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet}$.

Phản ứng Fenton được phát hiện từ 1894 nhưng cho đến gần đây mới được quan tâm như một phương pháp khá hiệu quả để xử lý ô nhiễm chất hữu cơ. Hệ Fenton có khả năng xử lý thuốc nhuộm tan (hoạt tính, axit, trực tiếp), thuốc nhuộm không tan (hoàn nguyên, phân tán) ngay cả khi nước thải có nồng độ màu cao. Sự oxi hóa cũng làm giảm COD của nước thải đồng thời tăng khả năng phân hủy sinh học của các sản phẩm sau phản ứng. So sánh với các quá trình oxi hóa - khử xử lý thuốc nhuộm như điện hóa, ozon, hypclorit thì Fenton đạt được hiệu quả xử lý tốt nhất. Nhược điểm của phương pháp này là sản sinh lượng bùn thải lớn từ quá trình keo tụ của chất phản ứng với thuốc nhuộm. Hơn nữa, do hệ Fenton thực hiện ở pH axit cỡ 2,5-4 nên sau phản ứng tồn hóa chất để trung hòa lại nước thải đã xử lý.

1.2.4.3 Phương pháp oxy hóa pha lỏng (WO)

Oxi hóa pha lỏng là quá trình oxi hóa bởi các gốc tự do xảy ra khi một dung dịch chứa các chất hữu cơ (hoặc vô cơ) được khuấy trộn tốt với khí oxy hoặc tác nhân oxi hóa khác ở nhiệt độ khoảng 150°C đến 325°C. Áp suất 20 ÷ 210 at được đặt vào hệ để tăng cường phản ứng và kiểm soát sự bay hơi.

Quá trình oxi hóa pha lỏng thích hợp để xử lý nước thải chứa chất ô nhiễm nồng độ cao nhưng là loãng đối với các phương pháp thiêu đốt và bền với sự oxi hóa hóa học thông thường hoặc bền với phân giải vi sinh.

Phương pháp này thu được kết quả xử lý tốt nếu như các điều kiện nhiệt độ, áp suất được tối ưu hóa. Tuy nhiên đây là phương pháp có chi phí khá cao nếu thực hiện ở nhiệt độ, áp suất cao (chi phí thiết bị, năng lượng,...). Vì vậy, tùy thuộc vào yêu cầu xử lý mà cân đối giữa mức độ oxy hóa cần thiết và chi phí xử lý.

Oxy hóa pha lỏng tới hạn (Wet oxidation – WO) được thực hiện ở điều kiện trước điểm tới hạn của nước ($T < 375^{\circ}\text{C}$, $P < 22,1\text{MPa}$). WO có thể thực hiện với chất oxy hóa là H_2O_2 (wet peroxide oxidation - WPO) hoặc oxy không khí (wet air oxidation - WAO). Việc sử dụng oxy không khí làm chất oxy hóa làm cho chi phí của phương pháp WAO thấp hơn nhiều so với phương pháp WPO.

Oxy hóa pha lỏng siêu tới hạn (Supercritical wet oxidation - SCWO) được thực hiện ở điều kiện trên điểm tới hạn của nước ($T < 375^{\circ}\text{C}$, $P < 22,1\text{MPa}$). Phương pháp này có chi phí về năng lượng cao hơn các phương pháp WO.

Phương pháp WO sử dụng xúc tác nhằm hạ nhiệt độ và áp suất của quá trình oxy hóa pha lỏng được gọi là catalysis wet oxidation (CWO).

Dưới đây là bảng so sánh các đặc điểm chính của 3 quá trình oxy hóa pha lỏng quan trọng để thấy rõ được sự khác nhau giữa chúng:

Bảng 1.4: Đặc điểm chính của các quá trình oxy hóa pha lỏng quan trọng

Đặc điểm	WO	SCWO	CWO
Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	200-325	370-570	130-250
Áp suất (bar)*	20-210	220-270	20-50
Thời gian lưu (phút)	10-90	1-10	10-60
Chuyển hóa (%)	80-99	99-99,999	90-98
Sản phẩm	CO_2 , H_2O , N_2 , các muối và axit hữu cơ	CO_2 , H_2O , N_2	CO_2 , H_2O , N_2

* 1bar = 101,3kPa ~ 1at

Từ các số liệu trong bảng trên ta thấy: WO và SCWO được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất rất cao dẫn đến chi phí thiết bị và vận hành cao. Với việc sử dụng xúc

tác cho quá trình WO, nhiệt độ, áp suất và thời gian lưu đều giảm đáng kể mà vẫn thu được kết quả như WO truyền thống.

Quá trình CWO mới được nghiên cứu chưa nhiều, bảng 1.5 tóm lược một số xúc tác cho quá trình này.

Bảng 1.5: Xúc tác cho quá trình CWO

Tác giả	Xúc tác	Tác nhân oxi hóa	Chất ô nhiễm chính
Wu et al., 2000	Đồng/MCM-41	Oxy	Phenol
Hocêvar et al., 2000	CuO-CeO ₂	Oxy	Phenol
Hamoudi et al., 2000	Pt _x Ag _{1-x} MnO ₂ /CeO ₂	Oxy	Phenol
Hussain et al., 2001	K-Mn-Ce-O	Oxy	Các hợp chất chứa nhóm chức CHO
Xiao et al., 2000	Cu ₂ (OH)PO ₄	H ₂ O ₂	Hợp chất thơm
Batygina et al., 2000	Ru	Không khí	Chất hữu cơ
Smith & Diehl, 1960	Không xúc tác	HClO ₃ và HIO ₃	Xenlulo, đường ...
Weichgrebe & Vogelpohl, 1994	Không xúc tác	H ₂ O ₂ và Ozon	Chất hữu cơ
Fajerweg et al., 1997	Fe-ZSM-5	H ₂ O ₂	Phenol

Ưu điểm của phương pháp oxi hóa pha lỏng là nó không tạo ra những sản phẩm thứ cấp gây độc như các hợp chất SO_x, NO_x, furan...

Phản ứng oxi hóa pha lỏng không thường được sử dụng như một phương pháp độc lập trong xử lý các chất ô nhiễm bởi lẽ nó thường không oxi hóa chất hữu cơ đến sản phẩm cuối cùng là CO₂ và H₂O mà nó thường được dùng kết hợp với các phương pháp khác. Trong sự kết hợp đó, oxi hóa pha lỏng oxi hóa không hoàn toàn chất ô nhiễm, chuyển nó về dạng dễ phân giải sinh học hơn để đưa vào xử lý vi sinh. Sự kết hợp này vừa khắc phục được khó khăn của phương pháp vi sinh trong

xử lý chất ô nhiễm khó/ không phân hủy sinh học, vừa giảm chi phí xử lý. Không chỉ được sử dụng như một phương pháp tiền xử lý các chất hữu cơ độc, bền mà oxy hóa pha lỏng còn có ứng dụng trong tái sinh than hoạt tính mà làm giảm rất ít hoạt tính của than. Trong một số trường hợp, phương pháp này còn được dùng để xử lý chất ô nhiễm nồng độ rất cao sau quá trình lọc màng. Những ứng dụng của oxy hóa pha lỏng đều có một điểm chung là oxy hóa không hoàn toàn chất ô nhiễm bền, nồng độ cao.

Với những ưu điểm về khả năng xử lý các chất hữu cơ bền hoặc độc, phương pháp CWAO được chúng tôi lựa chọn nghiên cứu như một phương pháp tiềm năng trong xử lý nước thải chứa nồng độ cao chất hữu cơ khó phân hủy sinh học nói chung và nước thải dệt nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính nói riêng.

1.3 Giới thiệu về phương pháp CWAO

1.3.1 Một số đặc điểm của phương pháp WAO và CWAO

WAO gắn liền với sự oxy hóa các hợp chất hữu cơ (kể cả các hợp chất vô cơ có thể bị oxy hóa) ở pha lỏng sử dụng oxy tinh khiết hoặc oxy không khí làm tác nhân oxy hóa dưới áp suất, nhiệt độ cao. Khi quá trình WAO được hỗ trợ bởi xúc tác nhằm giảm nhiệt độ và áp suất của quá trình thì được gọi là CWAO.

Nhiệt độ và áp suất của phản ứng không cố định (bảng 1.6) nhưng có một điểm chung là áp suất thường được giữ lớn hơn áp suất bão hòa của dung dịch tại nhiệt độ tương ứng để đảm bảo phản ứng xảy ra trong pha lỏng.

Bảng 1.6: Điều kiện thực hiện WAO bởi các nhóm nghiên cứu trên thế giới

Tác giả	Nhiệt độ (°C)	Áp suất (bar, at)
Li và các cộng sự, 1991	150- 350	20- 200
Mishra và các cộng sự, 1995	125- 320	5- 200
Beyrich và các cộng sự, 1979	150- 300	50- 200
Escalas và các cộng sự, 1997	175- 320	22- 208
Debellefontaine và các cộng sự,	200- 325	> 150

2000		
Perkow và các cộng sự, 1981	150- 330	30- 250
Foussard và các cộng sự, 1989	197- 327	20- 200

Nói chung nhiệt độ phản ứng dao động từ 120°C đến 350°C, áp suất phản ứng dao động từ 5 at đến 200 at, thời gian phản ứng biến đổi từ 15 phút đến 120 phút và giá trị COD sau xử lý giảm 75% đến 90%.

Giá trị COD của chất thải đưa vào xử lý bằng WAO thường rất cao: 20g/L đến 200g/L. Với giá trị COD lớn như vậy, năng lượng tỏa ra do phản ứng oxi hóa đủ để bù năng lượng cần để đưa nước thải lên nhiệt độ phản ứng. Đây là một lợi thế của phương pháp WAO khi xử lý chất thải hữu cơ đậm đặc.

Trong quá trình phản ứng, chất hữu cơ bị oxi hóa tạo thành CO₂, và các hợp chất trung gian không độc khác. N chuyển thành NH₃, NO₃, N₂; các hợp chất halogen và sunfua chuyển thành halogenua và sunphat. Sản phẩm của phản ứng thường là những chất hữu cơ bị oxi hóa một phần có phân tử khối nhỏ hơn và khả năng phân giải sinh học cao hơn như các axit hữu cơ, aldehyt, rượu – những hợp chất mà ít độc hơn chất hữu cơ ban đầu. Như đã nói ở trên, WAO không tạo ra các chất ô nhiễm thứ cấp như các hợp chất SO_x, NO_x, furan... Tùy thuộc vào độ bền oxi hóa của chất hữu cơ, các hợp chất hữu cơ được chia thành các hợp chất hữu cơ dễ bị oxi hóa và các hợp chất hữu cơ không dễ bị oxi hóa. Đối với quá trình WAO các hợp chất hữu cơ no, dẫn xuất no của clo, các hợp chất hữu cơ thơm hoặc dẫn xuất thơm của clo không chứa nhóm chức halogen (phenol, anilin) dễ bị oxi hóa. Ngược lại các hợp chất hữu cơ thơm chứa nhóm chức hút electron như nhóm halogen hoặc nitro thì khó bị oxi hóa bởi quá trình WAO hơn.

1.3.2 Các giai đoạn trong quá trình WAO

Một cách tổng quát quá trình WAO liên quan đến ba pha:

- Pha lỏng: xảy ra phản ứng.
- Pha rắn: chứa các chất rắn lơ lửng như xúc tác, chất ô nhiễm, các hạt keo.

- Pha khí: chứa chất oxy hóa (oxy) – chất sẽ khuếch tán vào pha lỏng để thực hiện phản ứng. Vì vậy vấn đề chuyển khối có thể gây khó khăn cho việc thực hiện phản ứng.

Các giai đoạn trong quá trình WAO gồm có:

1) Khuếch tán oxy từ pha khí vào pha lỏng qua bề mặt phân cách pha. Bước này có cản trở đáng kể đến tốc độ phản ứng.

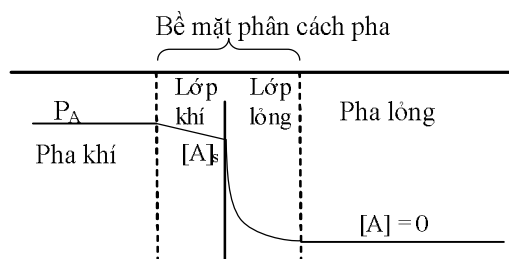
2) Khuếch tán của các chất hữu cơ từ pha rắn vào pha lỏng. Bước này không làm ảnh hưởng nhiều đến toàn bộ phản ứng vì nhiệt độ cao làm tăng tốc độ hòa tan, khuếch tán của chất rắn vào pha lỏng.

3) Phản ứng: phản ứng oxy hóa pha lỏng xảy ra trong pha lỏng. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố: T, P, xúc tác.

4) Sự khuếch tán của các sản phẩm khí tạo thành trong pha lỏng: CO₂ được tạo ra trong quá trình phản ứng chuyển từ pha lỏng sang pha khí. Quá trình này không cản trở toàn bộ phản ứng.

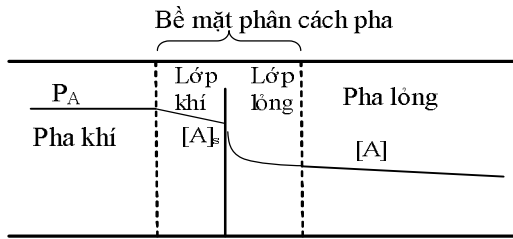
Người ta quan tâm đến ba trường hợp chính sau:

1) Tốc độ phản ứng \gg tốc độ khuếch tán. Khí oxy khuếch tán qua bề mặt phân cách pha sẽ bị tiêu thụ hết ngay trong phản ứng oxy hóa pha lỏng vì vậy nồng độ oxy trong thể tích bằng không.



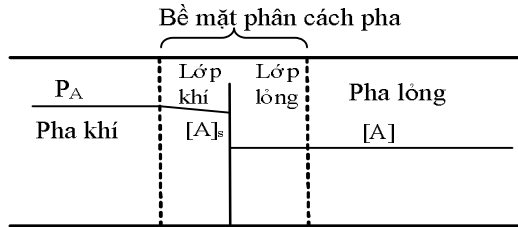
Hình 1.3: Sơ đồ phản ứng loại 1)

2) Tốc độ phản ứng \approx tốc độ khuếch tán. Phản ứng xảy ra trong thể tích pha lỏng nhưng nồng độ oxy hòa tan thấp dần do phản ứng trong trường hợp này sự chuyển khối kiểm soát toàn bộ quá trình.



Hình 1.4: Sơ đồ phản ứng loại 2)

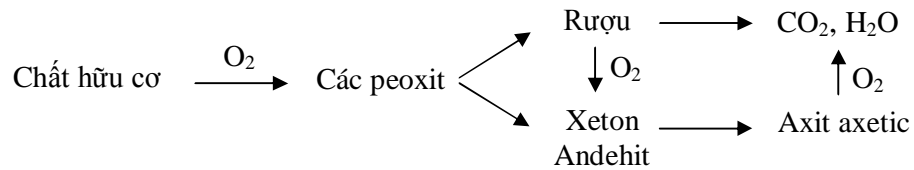
3) Tốc độ phản ứng \ll tốc độ khuếch tán. Phản ứng xảy ra rất chậm vì vậy nồng độ oxy tan trong thể tích chất lỏng xấp xỉ nồng độ ở bề mặt phân cách pha, hay nó chính bằng nồng độ oxy bão hòa. Trong trường hợp này tốc độ phản ứng kiểm soát toàn bộ quá trình.



Hình 1.5: Sơ đồ phản ứng loại 3)

1.3.3 Cơ chế phản ứng oxy hóa pha lỏng

Cơ chế gốc tự do tỏ ra phù hợp với quá trình oxy hóa pha lỏng của các chất hữu cơ ở điều kiện trước tới hạn. Cơ chế gốc tự do của phản ứng này có thể miêu tả một cách tổng quát trong sơ đồ hình 1.6.

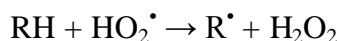
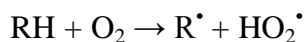


Hình 1.6: Sơ đồ chuyển hóa của quá trình oxy hóa pha lỏng

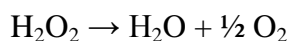
Theo Li và các cộng sự, cơ chế phản ứng đi qua các bước sau:

1) Hình thành gốc tự do

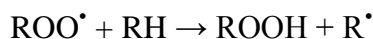
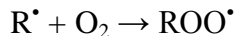
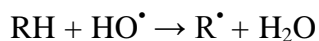
- Hình thành HO_2^\bullet là bước đầu tiên trong phản ứng dây chuyền. Gốc tự do HO_2^\bullet được tạo thành khi oxy phản ứng với liên kết C-H yếu nhất của hợp chất hữu cơ RH. Gốc tự do này tiếp tục tấn công vào các liên kết C-H hình thành gốc tự do của hợp chất hữu cơ và H_2O_2 :



- Phản ứng hình thành gốc tự do thứ cấp HO^\bullet xảy ra khi H_2O_2 phân hủy. Sự phân hủy tạo gốc tự do rất hoạt động HO^\bullet xảy ra ở bề mặt bình phản ứng hoặc trên bề mặt xúc tác (M). Do nhiệt độ cao nên phải tính đến cả sự phân hủy nhiệt H_2O_2 :

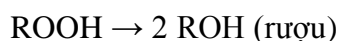


2) Phản ứng dây chuyền, oxi hóa các hợp chất hữu cơ:



3) Ngắt mạch

Phản ứng kết thúc khi hidropeoxit phản ứng với hợp chất hữu cơ tạo rượu hoặc xeton mà cuối cùng là axit hữu cơ:



Phản ứng ngắt mạch tiếp diễn cho đến khi tạo thành axit axetic và axit formic – hai axit khó bị oxi hóa trong điều kiện phản ứng. Những axit có mạch carbon ngắn này có thể tạo thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 và nước.

1.3.4 Xúc tác cho quá trình oxy hóa pha lỏng

Quá trình oxy hóa pha lỏng được phát hiện từ năm 1915 nhưng do những nhược điểm của nó nên đến những năm 1960 thì mới có một vài nhà máy xử lý bùn

thải bằng phương pháp WAO. Ngày nay có khoảng hơn 130 nhà máy xử lý bùn thải và tái chế cacbon hoạt tính dựa trên quá trình oxi hóa pha lỏng được xây dựng ở châu Âu và Mỹ. Để mở rộng ứng dụng của WAO sang lĩnh vực xử lý nước thải công nghiệp thì cần thiết phải giảm bớt tính khắc nghiệt của điều kiện nhiệt độ, áp suất phản ứng. Sử dụng xúc tác chính là một cách tiếp cận hiệu quả và tiềm năng. Khi đó quá trình WAO được biết đến dưới tên gọi oxi hóa pha lỏng có xúc tác (CWAO). Mấu chốt trong cách tiếp cận này là phải tìm được/tổng hợp được một xúc tác phù hợp. Yêu cầu với xúc tác là: có hoạt tính xúc tác oxi hóa cao, bền trong điều kiện phản ứng và giá hợp lý. Trong trường hợp xử lý nước thải thì vấn đề chi phí càng trở nên quan trọng, nên sẽ có cân đối và tối ưu những yêu cầu đối với xúc tác để thu được một xúc tác phù hợp cho mục đích xử lý nước thải.

1.3.4.1 Xúc tác đồng thể

Xúc tác đồng thể cho phản ứng CWAO cũng đã được một số nhà khoa học nghiên cứu. Trong số các xúc tác đồng thể Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ và Cr^{3+} có hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa phân hủy các hợp chất hữu cơ.

Tuy nhiên xúc tác đồng thể gặp phải một nhược điểm lớn là vấn đề thu hồi sau phản ứng. Đối với xử lý môi trường, nếu không thu hồi được xúc tác (kim loại nặng) thì sẽ dẫn đến ô nhiễm thứ cấp các kim loại nặng. Chính vì thế xúc tác đồng thể không được ưa thích trong xử lý nước thải bằng phản ứng WAO.

1.3.4.2 Xúc tác dị thể

Xúc tác dị thể phổ biến hơn trong xử lý môi trường nói chung và trong quá trình oxi hóa pha lỏng để xử lý chất thải nói riêng. Ưu điểm lớn nhất của việc sử dụng xúc tác dị thể là khả năng thu hồi và tránh các ô nhiễm thứ cấp. Xúc tác dị thể đầu tiên được đưa vào quá trình WAO thuộc về nhóm kim loại quý: Pt, Pd, Rh... Do yêu cầu giá thành xử lý và mục đích ứng dụng WAO vào xử lý chất thải, xúc tác dị thể đi từ các oxit kim loại chuyển tiếp rẻ tiền hơn được nhiều nhóm nghiên cứu chú ý.

❖ Nhóm các kim loại quý

Đã từ lâu người ta biết rằng Pt, Pd, Rh là ba kim loại chuyển tiếp có hoạt tính xúc tác cao nhất cho phản ứng oxi hóa. Đối với phản ứng WAO khả năng xúc tác của Pt, Pd cũng đã được ghi nhận bởi Muller and Schwabe (1930), Heyns and Paulsen (1975), Kolotusha, Goroghovatski and Shalya (1975); Chowdhury và Ross còn nhận thấy Pt có hoạt tính cao nhất trong các xúc tác rắn. Tuy nhiên, việc sử dụng các kim loại quý gặp phải một trở ngại lớn về chi phí và vấn đề đầu độc xúc tác nếu trong chất ô nhiễm có lượng nhỏ S. Thường thì các nhóm kim loại này chỉ được sử dụng khi thật sự cần thiết, khi nồng độ chất ô nhiễm không quá cao và các chất đầu độc xúc tác được loại bỏ. Trong xử lý môi trường bằng phản ứng WAO yếu tố chi phí rất được quan tâm, do đó dù có hoạt tính cao, Pt, Pd, Rh cũng chưa phải là hướng tiếp cận hợp lý.

❖ Nhóm các oxit kim loại chuyển tiếp

Về hoạt tính, các oxit kim loại chuyển tiếp tỏ ra kém các kim loại quý nhưng nó lại tỏ ra vượt trội về giá thành và khả năng không bị đầu độc. Các oxit kim loại chuyển tiếp đã được nghiên cứu khá nhiều nhằm tìm ra một hệ xúc tác phù hợp cho WAO. Năm 1969, Hamilton và các cộng sự đã dùng MnO_2 làm xúc tác cho quá trình WAO để oxi hóa chất ô nhiễm trong nước thải ở $100^\circ C$. Năm 1974 Takahashi cũng công bố khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ trong nước thải ở $60^\circ C$ của MnO_2 . Sau đó, Sadana, Katzer và Ohta nhận thấy khả năng xúc tác của CuO trên chất mang $\gamma-Al_2O_3$ có diện tích bề mặt lớn và độ bền nhiệt cao trong phản ứng WAO của phenol ở nhiệt độ $96\div 246^\circ C$. Cũng theo các tác giả này hoạt tính xúc tác không được tìm thấy ở CuO không phân tán trên chất mang. Njiribeako (1978) cho rằng trong điều kiện của phản ứng CWO, CuO bị tan một phần thành Cu^{2+} - ion này đóng vai trò xúc tác đồng thể, đóng góp 20% vào tốc độ oxi hóa trong trường hợp sử dụng chất mang $\gamma-Al_2O_3$ và 40% trong trường hợp chất mang silica kém bền hơn được sử dụng. Hỗn hợp oxit của Cu, Mn, La trên cấu trúc spinel của Zn aluminat đã được Box dùng làm xúc tác oxi hóa (1974). Levec dùng xúc tác

này trong phản ứng oxi hóa dung dịch axit acetic và thấy rằng không có sự giảm hoạt tính được phát hiện và xúc tác này có hoạt tính như là trường hợp dùng oxit sắt làm xúc tác. Bên cạnh đó họ đã chứng minh được Pd(0.1%)/ γ -Al₂O₃ và CuO.ZnO – hai xúc tác oxi hóa điển hình trong pha khí không hoạt động trong phản ứng oxi hóa dung dịch axit acetic. Nghiên cứu về CuO.ZnO Baldi biểu hiện hoạt tính đối với phản ứng oxi hóa axit formic trong dung dịch. Hỗn hợp các oxit của Cu, Co, Ni, Fe và các kim loại quý Pt, Pd, Rh, Ru, Ir được Imamura nghiên cứu và kết luận là xúc tác hiệu quả cho quá trình CWAO ở 100°C. Imamura cũng thấy rằng ở nhiệt độ cao hơn hỗn hợp các oxit CuO, CoO, Fe₂O₃, CeO₂, SnO₂, NiO vẫn là xúc tác tốt cho CWAO. Những công trình nghiên cứu của các nhà khoa học Nhật Bản về xúc tác dị thể cho phản ứng WAO nổi lên trong thế kỷ XIX.

Nói chung, tìm ra một hệ xúc tác tối ưu cho phản ứng oxi hóa pha lỏng là vấn đề then chốt để có thể mở rộng ứng dụng của WAO vào xử lý môi trường. Cho đến nay chúng ta vẫn chưa tìm ra một hệ xúc tác như thế - đảm bảo tính tối ưu giữa các yếu tố hoạt tính, độ bền, khả năng thu hồi, tái sử dụng và chi phí. Vì vậy xúc tác cho quá trình WAO còn là mảnh đất chờ đợi những nghiên cứu của các nhà khoa học.

1.4 Tiềm năng khoáng sản của Việt Nam

Việt Nam có diện tích không lớn nhưng có lịch sử phát triển địa chất hàng nghìn triệu năm với các cấu trúc phức tạp, và nhiều loại tài nguyên khoáng sản như: khoáng sản năng lượng (khoáng sản nhiên liệu), các khoáng sản kim loại (kim loại đen, kim loại màu, kim loại quý), khoáng sản không kim loại (khoáng chất công nghiệp), đá kim loại quý và nước ngầm.

Về khoáng sản kim loại cũng rất phong phú và đa dạng. Thành tựu đáng kể nhất của ngành địa chất Việt Nam trong lĩnh vực kim loại đen là phát hiện và tiến hành tìm kiếm thăm dò để lập luận chứng khai thác hai mỏ sắt Thạch Khê và Quý Xa. Đó là các mỏ sắt có trữ lượng lớn nhất nước ta, hàm lượng sắt cao đáp ứng cho việc thiết kế nhà máy Gang Thép có công suất lớn. Cùng với sắt các mỏ cromit và

mangan cũng được thăm dò mở rộng đánh giá trữ lượng để khai thác phục vụ luyện kim. Các mỏ mangan có tổng trữ lượng 3,2 triệu tấn đang được khai thác phục vụ sản xuất.[2]

Ở Việt Nam, quặng sắt phân bố rất rộng rãi và dễ khai thác: mỏ sắt Trại Cau, Quang Trung, Linh Nham, Tiến Bộ (Thái Nguyên), Quý Xa (Yên Bái), Mộ Đức (Quảng Ngãi), Phú Thọ, Cao Bằng. Căn cứ vào các khoáng vật tạo quặng chính mà phân ra các kiểu công nghiệp chủ yếu của quặng sắt sau đây: quặng manhêtit (sắt từ) $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (72,4%Fe); quặng hematit (sắt đỏ, xpecularit, lepidômelan) Fe_2O_3 (72,4% Fe); quặng sắt nâu (limonit) $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-1,5$; 59,8%Fe); quặng xiderit FeCO_3 (48,3%Fe); quặng silicat (samozit) $4\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Si}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và titanomanhetit – quặng tổng hợp có thành phần chủ yếu là sắt, vanadi và titan.[6]

Quặng mangan phân bố chủ yếu ở Toctat – Bản Khuông (Cao Bằng), Làng Bài (Hà Giang), một ít ở Niệm Sơn (Hải Phòng), làng Cốc (Thanh Hóa), Yên Cư – Làng Khao (Nghệ Tĩnh). Căn cứ vào thành phần khoáng vật và bản chất hóa học của các hợp chất, quặng mangan được chia thành các loại: quặng oxit, quặng cacbonat, silicat và quặng hỗn hợp (như silicat – cacbonat; oxit – silicat và oxit – cacbonat). Quặng mangan được khai thác chủ yếu từ sau năm 1954 đến nay. Mỏ mangan Toctat (Cao Bằng) được khai thác với qui mô công nghiệp sản lượng 2.500 tấn/năm do công ty Gang Thép Thái Nguyên đảm nhận. Công ty pin Hà Nội (tổng công ty hóa chất Việt Nam) khai thác khu Lũng Lạp (mỏ Toctat) 500 tấn tinh quặng/năm và mỏ NaPet (Chiêm Hóa, Tuyên Quang) sản lượng 500 tấn tinh quặng/năm. Ngoài ra các tổ chức, cá nhân cũng tham gia khai thác quặng ở Yên Cư (Nghệ An), núi Bạc (Hà Tĩnh) và thu gom ở các tỉnh phía Bắc bán sang Trung Quốc. Tổng cộng khối lượng quặng mangan đã được khai thác khoảng 160.136 tấn, trong đó vùng Cao Bằng 114.625 tấn vùng Tuyên Quang 39.357 tấn và vùng Nghệ Tĩnh 6.181 tấn.[1]

Về giá thành, quặng sắt và quặng mangan được bán trên thị trường với giá từ 100 – 200 đôla/tấn quặng, tương đương khoảng 1,5 triệu - 3 triệu/tấn quặng. Với giá

như vậy, quặng sắt và quặng mangan rất thích hợp để xử lý môi trường.

Tóm lại, với những đặc điểm về phân bố, trữ lượng, giá thành như đã nêu ở trên cho thấy quặng sắt và quặng mangan là hai nguồn tài nguyên phong phú và rất kinh tế để sử dụng. Vì vậy, trong phạm vi luận văn này, chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu khả năng làm xúc tác của một số loại quặng sắt và mangan cho quá trình oxy hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính bằng tác nhân oxy hóa là oxy.

CHƯƠNG 2 – THỰC NGHIỆM

2.1 Mục đích nghiên cứu

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu này với mục đích tìm ra loại xúc tác tốt nhất từ các loại quặng khoáng sản chứa oxit kim loại chuyển tiếp ở Việt Nam để làm xúc tác cho quá trình oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính khó phân hủy sinh học trong nước thải dệt nhuộm bằng tác nhân oxi hóa là oxi không khí làm tiền đề cho xử lý chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước thải nói chung.

2.2 Nội dung nghiên cứu

Với mục đích như trên, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu các nội dung sau:

- Chọn lọc quặng có khả năng xúc tác tốt nhất cho phản ứng oxi hóa pha lỏng bằng O_2 để xử lý thuốc nhuộm hoạt tính khó phân hủy sinh học (*sau đây gọi tắt là phản ứng*) từ quặng sắt Trại Cau (Fe-TC), quặng mangan Tuyên Quang (Mn-TQ), quặng mangan Hà Giang (Mn-HG) và quặng mangan Cao Bằng (Mn-CB), bao gồm:

+ Đánh giá khả năng xử lý của các loại quặng

+ Đánh giá khả năng xử lý của các loại quặng đã qua xử lý nhiệt ở $600^\circ C$ trong 6 giờ

- Đánh giá hoạt tính của xúc tác thông qua giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng không có xúc tác và phản ứng có xúc tác ở cùng điều kiện phản ứng.

- Xác định phương trình động học của phản ứng, gồm:

+ Xác định bậc riêng của thuốc nhuộm hoạt tính

+ Xác định bậc riêng của O_2

+ Xác định bậc riêng của xúc tác

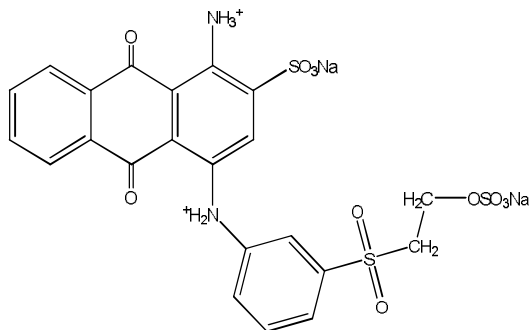
+ Xác định hằng số k , k_0

2.3 Nguyên vật liệu, thiết bị và dụng cụ

2.3.1 Nguyên vật liệu

- Chất phản ứng:

+ Thuốc nhuộm hoạt tính Reactive Blue 19 (RB19) chứa nhóm mang màu antraquinon và nhóm hoạt tính vinylsunfon trong phân tử.



Hình 2.1: Phân tử thuốc nhuộm hoạt tính RB19

Thuốc nhuộm RB19 có nguồn gốc từ Trung Quốc.

+ O₂ chứa trong bom khí

- Xúc tác:

+ Quặng sắt Trại Cau (Fe-TC) lấy ở mỏ sắt Trại Cau, tỉnh Thái Nguyên.

+ Quặng mangan Hà Giang (Mn- HG) lấy ở mỏ mangan tỉnh Hà Giang.

+ Quặng mangan Tuyên Quang (Mn-TQ) lấy ở mỏ mangan tỉnh Tuyên Quang.

+ Quặng mangan Cao Bằng (Mn-CB) lấy ở mỏ Roọng Tháy, Trùng Khánh, Cao Bằng.

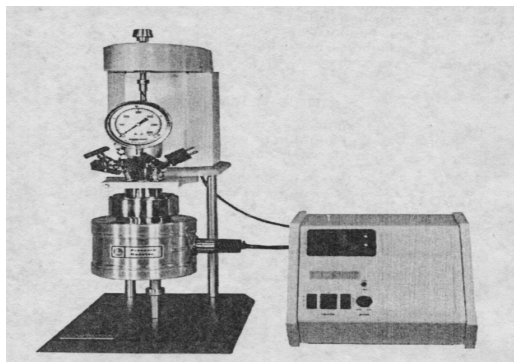
Các loại quặng được sử dụng trong các thí nghiệm có kích thước hạt nhỏ hơn 45 μ m.

- N₂ công nghiệp với độ tinh khiết 99,99%

- Các hóa chất khác: K₂Cr₂O₇, Ag₂SO₄, H₂SO₄ 98%, HgSO₄, HOCC₆H₄COOK.

2.3.2 Thiết bị

- Thiết bị phản ứng cao áp ParrInstrument (Mỹ) có dung tích 1L với các tính năng kỹ thuật như sau:



Hình 2.2: Thiết bị phản ứng cao áp ParrInstrument

- + Chịu được áp suất, nhiệt độ cao
- + Có bộ đốt cấp nhiệt trực tiếp
- + Có 2 bộ cánh khuấy gắn trên cùng một trục và điều chỉnh được khoảng cách giữa chúng
- + Có bộ phận làm giảm nhiệt độ nhanh bằng nước máy
- + Có các đồng hồ đo nhiệt độ, áp suất và tốc độ khuấy
- + Có bộ phận lấy mẫu để theo dõi.
- Máy quang phổ kế UV-VIS 1240 (Simadzu - Nhật)
- Máy phá mẫu COD
- Cân phân tích
- Máy nghiền RETSCH PM-100 (Đức)
- Máy rây AS200 (Đức)
- Lò nung Carbolite (Anh)
- Máy sấy
- Bộ lọc hút chân không

2.3.3 Dụng cụ

- Cốc thủy tinh, bình định mức, bình nón, pipet các loại
- Ống fancoi 15ml
- Ống COD
- Đũa thủy tinh

2.4 Quy trình thực nghiệm

2.4.1 Quy trình chung

Các thí nghiệm đều được tiến hành với các bước cơ bản như sau:

Cho 0,5L dung dịch RB19 nồng độ C (mg/L) và m_{xt} (g) xúc tác (đối với các phản ứng có xúc tác) vào bình phản ứng của thiết bị phản ứng cao áp ParrInstrument và lắp hệ. Tiến hành đuổi không khí có trong bình phản ứng bằng N_2 với tốc độ dòng khí là 1,4L N_2 /phút. Tốc độ khuấy trong bình phản ứng là 600 vòng/phút.

Sau khi đuổi khí xong, tiến hành gia nhiệt cho bình phản ứng đến nhiệt độ nghiên cứu T ($^{\circ}C$) thì bắt đầu cho O_2 vào bình với áp suất O_2 là P_{O_2} (atm).

Theo dõi diễn biến của quá trình bằng cách lấy các mẫu trong thời gian phản ứng. Mẫu lấy ra được xử lý loại bỏ phần rắn bằng bộ lọc hút chân không và được phân tích xác định nồng độ màu và COD (đối với các thí nghiệm chọn lọc) bằng phương pháp trắc quang.

Đối với các thí nghiệm chọn lọc, chúng tôi quy ước $t = 0$ tại thời điểm khi bắt đầu cho màu và xúc tác vào hệ để đánh giá cả quá trình bao gồm cả gia nhiệt và phản ứng sau khi cho O_2 , khi đó $C = C_0$. Còn trong các thí nghiệm đánh giá hoạt tính xúc tác cũng như các thí nghiệm xác định phương trình động học của phản ứng, chúng tôi quy ước $t = 0$ là thời điểm hệ phản ứng đạt nhiệt độ nghiên cứu, khi đó, $C \neq C_0$. Tùy theo mục đích nghiên cứu của từng thí nghiệm, giá trị của C_0 , m_{xt} , T , P_{O_2}

và các thời điểm lấy mẫu là khác nhau. Cụ thể, chúng tôi sẽ nói rõ hơn trong từng thí nghiệm dưới đây.

2.4.2 Chọn lọc xúc tác

Các thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý của quặng đã qua và không qua xử lý nhiệt để chọn ra loại quặng có hoạt tính xúc tác tốt nhất được thực hiện với các thông số phản ứng như sau:

Bảng 2.1: Bảng các thông số phản ứng của thí nghiệm chọn lọc

	Phản ứng không sử dụng quặng (đối chứng)	Phản ứng sử dụng quặng không xử lý nhiệt	Phản ứng sử dụng quặng đã qua xử lý nhiệt ở 600°C trong 6 giờ
C_o(mg/L)	760	760	760
m_{xt} (g)	0	5	5
T (°C)	150	150	150
P_{O₂}(atm)	13	13	13
Thời điểm lấy mẫu	35, 55, 75, 115, 145, 175 (phút)	35, 55, 75, 115, 145, 175 (phút)	35, 55, 75, 115, 145, 175 (phút)

Quy ước t=0 là thời điểm cho xúc tác và dung dịch phản ứng vào hệ

Xác định nồng độ RB19 và COD của mẫu thu được.

2.4.3 Đánh giá hoạt tính của xúc tác

Chúng tôi đánh giá hoạt tính của xúc tác đã chọn ở thí nghiệm chọn lọc thông qua đại lượng năng lượng hoạt hóa của phản ứng có và không có xúc tác. Để xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng chúng tôi tiến hành các thí nghiệm với các thông số phản ứng như trình bày trong bảng 2.2 dưới đây:

**Bảng 2.2: Bảng thông số phản ứng của các thí nghiệm xác định
năng lượng hoạt hóa**

	Phản ứng có xúc tác	Phản ứng không có xúc tác
C_o(mg/L)	422,7	422,7
m_{xt} (g)	3	3
T (°C)	120, 130, 140, 150	140, 150, 160, 170
P_{O₂}(atm)	13	13
Thời điểm lấy mẫu	0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 (phút)	0, 10, 20, 30, 60, 90 (phút)

Quy ước t=0 là thời điểm hệ phản ứng đạt nhiệt độ nghiên cứu T (°C)

Xác định nồng độ RB19 của mẫu thu được.

Từ đó, tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng theo phương pháp ở mục 2.6.2 dưới đây.

2.4.4 Xác định phương trình động học phản ứng có xúc tác

Để xác định phương trình động học phản ứng có xúc tác, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm xác định các tham số trong phương trình động học bao gồm bậc riêng của các yếu tố: chất màu RB19, O₂, xúc tác và hằng số tốc độ k. Các thí nghiệm được tiến hành với các thông số phản ứng như sau:

**Bảng 2.3: Bảng thông số phản ứng của các thí nghiệm xác định
bậc riêng của phản ứng có xúc tác**

	Thí nghiệm xác định bậc riêng của RB19	Thí nghiệm xác định bậc riêng của O₂	Thí nghiệm xác định bậc riêng của xúc tác
C_o(mg/L)	185,4; 271,2; 422,7; 569,2; 710,6; 867,2	422,7	422,7
m_{xt} (g)	3	3	1, 2, 3, 4
T (°C)	150	150	150
P_{O₂}(atm)	13	2, 5, 9, 13	13

Thời điểm lấy mẫu	0, 5, 10, 15, 20, 23, 30, 60, 90 (phút)	0, 5, 10, 15, 20, 23, 30, 60, 90 (phút)	0, 5, 10, 15, 20, 23, 30, 60, 90 (phút)
--------------------------	---	---	---

Quy ước $t=0$ là thời điểm hệ phản ứng đạt nhiệt độ nghiên cứu T ($^{\circ}\text{C}$)

Xác định nồng độ RB19 của mẫu thu được.

Từ đó, xác định bậc riêng của RB19, O_2 , xúc tác và hằng số tốc độ k theo phương pháp tính nêu ở mục 2.6.1 dưới đây.

2.5 Phương pháp phân tích

2.5.1 Phương pháp xác định nồng độ RB19 trong mẫu

Nồng độ RB19 được xác định bằng phương pháp hấp thụ quang tại bước sóng hấp thụ đặc trưng của chất màu. Cơ sở của phương pháp này là định luật Lambert-Beer:

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

Trong đó:

A: độ hấp thụ ánh sáng

I_0, I : cường độ bức xạ điện từ trước và sau khi đi qua chất phân tích

ϵ : hệ số hấp thụ, $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

l: chiều dày cuvet, cm

C: nồng độ chất phân tích, mol.L^{-1}

Đường phụ thuộc của A vào C của một chất được gọi là đường chuẩn màu của chất đó.

Dựa vào đường chuẩn màu, từ độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu sẽ suy ra được nồng độ chất màu.

2.5.1.1 Xây dựng đường chuẩn màu

Chuẩn bị một dãy dung dịch RB19 đã biết nồng độ (bằng cách cân chính xác và định mức). Đo độ hấp thụ quang của những mẫu này tại bước sóng $\lambda=590\text{nm}$ - bước sóng đặc trưng của RB19 (xem Phụ lục 1 – Phổ UV-VIS của thuốc nhuộm

hoạt tính RB19) và xây dựng đồ thị sự phụ thuộc giữa độ hấp thụ quang và nồng độ. Phương trình đường thẳng thu được chính là phương trình đường chuẩn của RB19.

Phương trình đường chuẩn của RB19 thu được là:

$$A = 0,0099C + 0,0003$$

Trong đó:

- A là độ hấp thụ quang của mẫu đo được ở $\lambda=590\text{nm}$
- C là nồng độ RB19 (mg/L)

2.5.1.2 Đo độ hấp thụ quang của mẫu

Lấy một lượng mẫu nhất định để đo quang phổ UV-VIS tại $\lambda=590\text{nm}$ xác định độ màu của mẫu. Có thể phải pha loãng nếu kết quả đo được vượt quá vùng tuyến tính của đường chuẩn. Dựa theo đường chuẩn sẽ xác định được nồng độ RB19 còn lại trong mẫu.

Nồng độ RB19 trong mẫu được tính như sau:

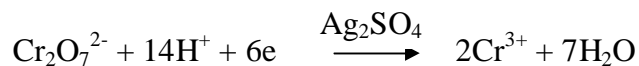
$$C = (A - 0,0003)/0,0099\alpha$$

(α là hệ số pha loãng)

2.5.2 Phương pháp đo COD của mẫu

2.5.2.1 Nguyên tắc

Nguyên tắc của phương pháp này là mẫu được đun hồi lưu với $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và chất xúc tác Ag_2SO_4 trong môi trường axit H_2SO_4 đặc. Phản ứng diễn ra như sau:



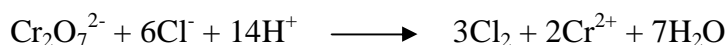
Hoặc quá trình oxy hóa cũng được viết dưới dạng sau:



Như vậy, 1mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sẽ tiêu thụ hết 6mol electron để tạo ra 2mol Cr^{3+} . Trong đó, mỗi 1mol O_2 sẽ tiêu thụ hết 4mol electron để tạo ra H_2O , do đó, 1mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tương đương với $3/2$ mol O_2 .

Ag_2SO_4 dùng để xúc tác cho quá trình oxi hóa các chất hữu cơ phân tử lượng thấp.

Ion Cl^- gây cản trở cho quá trình phản ứng theo phương trình sau:



Do vậy cần cho thêm HgSO_4 vào để tạo phức với ion Cl^- , tránh sự cản trở trên.

2.5.2.2 Chuẩn bị hóa chất

- Hỗn hợp phản ứng: 10,216g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 167ml H_2SO_4 (98%) + 33,3g HgSO_4 định mức 1000ml
- Thuốc thử axit: 4,96g Ag_2SO_4 /500ml dung dịch H_2SO_4 98%
- Dung dịch chuẩn kaliphtalat ($\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$): 850mg kaliphtalat hòa tan trong nước, định mức 1000ml bằng nước cất (dung dịch tương đương COD = 1000mg O_2 /L).

2.5.2.3 Xác định COD của mẫu

- Cho vào ống phá mẫu COD: 2,5ml mẫu + 1,5ml dung dịch phản ứng + 3,5ml thuốc thử axit.
- Đun trên máy phá mẫu COD (150°C trong 2 giờ). Để nguội
- Đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 600nm
- Dựa vào đường chuẩn và độ hấp thụ quang đo được suy ra giá trị COD của mẫu

2.5.2.4 Xây dựng đường chuẩn COD

Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn có COD từ 20 - 1000mg O_2 /L. Tiến hành

xử lý và phá mẫu như trên. Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch đã biết COD.
Lập đường chuẩn COD - độ hấp thụ quang (A).

Phương trình đường chuẩn COD như sau:

$$A = 0,0003\text{COD} + 0,0035$$

Suy ra: $\text{COD} = (A - 0,0035)/0,0003$

Trong đó:

- A là độ hấp thụ quang của mẫu đo được ở $\lambda=600\text{nm}$
- COD là giá trị COD của mẫu (mgO_2/L)

2.6 Phương pháp xử lý số liệu

2.6.1 Phương pháp xử lý số liệu động học

Chúng tôi sử dụng **phương pháp cô lập tốc độ đầu** để nghiên cứu động học của phản ứng.

Tốc độ oxy hoá RB19 bằng quá trình oxi hóa pha lỏng có xúc tác có thể được biểu diễn theo phương trình:

$$w = k[\text{M}]^a \text{P}_{\text{O}_2}^b m_{\text{xt}}^c$$

Trong đó: [M] là nồng độ của RB19

P_{O_2} là áp suất riêng phần của O_2

m_{xt} là khối lượng xúc tác

a, b, c là bậc riêng của phản ứng tương ứng theo RB19, O_2 và xúc tác

k là hằng số tốc độ phản ứng

Giá trị của các hệ số a, b, c, k được xác định bằng phương pháp tốc độ đầu như sau:

Xác định a:

Tiến hành các thí nghiệm với điều kiện cùng P_{O_2} và m_{xt} . Khi đó phương trình (1) có thể được viết lại thành:

$$w = k'[M]^a$$

trong đó $k' = k P_{O_2}^b m_{xt}^c$

$$\text{hay } -\frac{dC}{dt} = k'[M]^a$$

C: nồng độ chất màu

Xét phản ứng xảy ra trong một thời gian ngắn ban đầu, khi đó nồng độ RB19 coi như **thay đổi không đáng kể**, $dC = \Delta C$ và $dt = \Delta t$, lấy ln hai vế của phương trình trên rút ra:

$$\ln(\Delta C) = \ln(\Delta t \cdot k') + a \ln([M])$$

Nếu tốc độ ban đầu được khảo sát ở các nồng độ RB19 khác nhau trong cùng một khoảng thời gian, $\ln(\Delta C)$ phụ thuộc tuyến tính vào $\ln([M])$ với hệ số góc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ là a. Như vậy, bằng cách dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $\ln([M])$ ta xác định được hệ số a.

Tương tự, các hệ số b, c cũng được xác định theo quy trình trên.

Xác định k, k_o : hệ số k có thể tính được khi biết tốc độ đầu, nồng độ các chất phản ứng và các bậc phản ứng riêng tương ứng:

$$k = \frac{w_0}{[M]^a P_{O_2}^b m_{xt}^c}$$

Trong đó: w_0 là tốc độ đầu của phản ứng

Mặt khác, theo phương trình Arrhenius:

$$k = k_o e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Suy ra:
$$k_o = \frac{k}{e^{-\frac{E^*}{RT}}}$$

Biết được E^* của phản ứng ở nhiệt độ đã biết sẽ xác định được k_o . Từ đó sẽ viết được phương trình động học tổng quát cho mọi nhiệt độ.

$$w = k_o e^{-\frac{E^*}{RT}} [M]^a P_{O_2}^b m_{xt}^c$$

2.6.2 Phương pháp xử lý số liệu tính năng lượng hoạt hóa

Chúng tôi cũng sử dụng phương pháp tốc độ đầu để tính năng lượng hoạt hóa.

Theo phương trình Arrhenius:

$$k = k_o e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Trong đó:

- k là hằng số tốc độ phản ứng
- k_o là hằng số Arrhenius
- E^* là năng lượng hoạt hóa của phản ứng
- T là nhiệt độ phản ứng

Ln hai vế:
$$\ln k = \ln k_o - \frac{E^*}{RT}$$

Mặt khác, theo phương trình :

$$w = k[M]^a P_{O_2}^b m_{xt}^c$$

Một cách tổng quát có thể viết lại dưới dạng:

$$w = kC^n = -\frac{dC}{dt}$$

Khi xét phản ứng xảy ra trong thời gian ngắn ban đầu, coi như nồng độ RB19 thay đổi không đáng kể.

$$\begin{aligned}\text{Ln hai vế:} \quad \ln w &= \ln k + n \ln C = \ln(\Delta C) + \ln(\Delta t) \\ &\rightarrow \ln k = \ln(\Delta C) + \ln(\Delta t) - n \ln C\end{aligned}$$

Nếu các thừa số $\ln(\Delta t)$ và $n \ln C$ được giữ cố định, thì:

$$\ln k \sim \ln(\Delta C)$$

Khi đó, nếu tốc độ ban đầu được khảo sát ở các nhiệt độ khác nhau trong cùng một khoảng thời gian sẽ xây dựng được đường tuyến tính $\ln(\Delta C)$ phụ thuộc vào $1/T$. Hệ số góc của đường thẳng này là $-\frac{E^*}{R}$. Từ đó, sẽ xác định được E^* .

CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả chọn lọc xúc tác

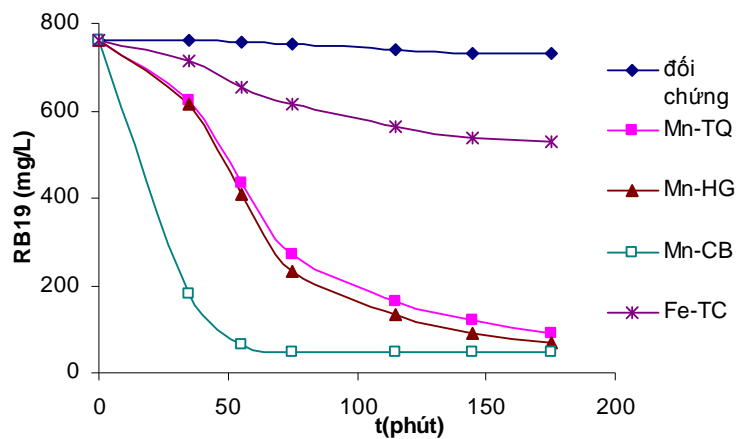
Các thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý của các loại quặng Mn-TQ, Mn-HG, Mn-CB và Fe-TC qua và chưa qua xử lý nhiệt được tiến hành với $C_0 = 760 \text{ mg/L}$, $m_{\text{xi}} = 5 \text{ g}/0,5 \text{ L}$, $T = 150^\circ \text{C}$ và $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ atm}$. Kết quả thu được được so sánh với đối chứng (kết quả của phản ứng không dùng quặng trong cùng điều kiện về C_0 , T , P). Cụ thể các kết quả được trình bày dưới đây :

3.1.1 Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý của các loại quặng

Để đánh giá khả năng xử lý của các loại quặng chúng tôi quan tâm tới hai thông số là khả năng xử lý màu và khả năng xử lý COD.

❖ Về xử lý màu:

Trong quá trình phản ứng, chúng tôi đã tiến hành theo dõi nồng độ màu theo thời gian bằng cách lấy mẫu trong suốt quá trình phản ứng. Xác định nồng độ màu RB19 trong các mẫu bằng phương pháp trắc quang, kết quả được biểu diễn trên hình 3.1 sau đây:



Hình 3.1: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của phản ứng có xúc tác và phản ứng đối chứng

Khả năng xử lý màu của quặng được đặc trưng bằng hiệu suất khử màu. Chúng tôi đã tiến hành tính hiệu suất khử màu của các phản ứng trong cả quá trình (175 phút kể từ khi bắt đầu tiến hành phản ứng). Kết quả được trình bày trong bảng 3.1:

Bảng 3.1: Hiệu suất khử màu sau 175 phút phản ứng (%)

Đối chứng	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
4	88	91	94	30

Từ các kết quả thu được trên hình 3.1 và bảng 3.1, có thể rút ra một số nhận xét sau đây:

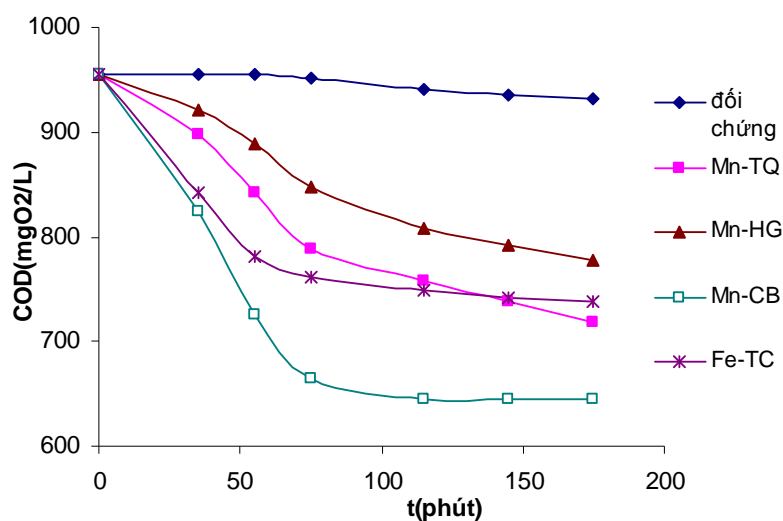
- Phản ứng đối chứng không sử dụng xúc tác xảy ra rất kém, RB19 gần như bị phân hủy không đáng kể. Trong 175 phút bao gồm cả gia nhiệt và phản ứng, RB19 chỉ được xử lý 4%. Không thể phân biệt sự khác nhau giữa màu của RB19 trước và sau khi phản ứng bằng mắt thường.

- Khi phản ứng được xúc tác bởi quặng, hiệu suất khử màu tăng lên rõ rệt, kém nhất là Fe-TC 30% và lớn nhất là Mn-CB 94%. Đối với phản ứng được xúc tác bằng Mn-CB, sau 175 phút, màu của RB19 gần như không còn, có thể nhận thấy bằng mắt thường.

- Hiệu suất khử màu giảm theo thứ tự từ Mn-CB > Mn-HG > Mn-TQ > Fe-TC.

❖ Về xử lý COD:

Đồng thời với việc phân tích xác định nồng độ màu trong các mẫu, chúng tôi tiến hành đo COD của các mẫu và biểu diễn kết quả trên đồ thị hình 3.2 dưới đây:



Hình 3.2: Sự thay đổi COD theo thời gian của phản ứng có xúc tác và phản ứng đối chứng

Kết quả về độ chuyển hóa COD sau 175 phút phản ứng được trình bày trong bảng 3.2:

Bảng 3.2: Hiệu suất xử lý COD sau 175 phút phản ứng (%)

Đối chứng	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
2	25	19	33	23

Từ các kết quả, chúng tôi có một số nhận xét như sau:

Cũng như xử lý màu, phản ứng không có xúc tác xử lý COD rất kém, chỉ có 2% trong khi các phản ứng khác được xúc tác bởi quặng, hiệu suất xử lý COD rất cao. Lớn nhất vẫn là Mn-CB 33%, tuy nhiên, nhỏ nhất không phải là Fe-TC mà là Mn-HG 19%. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý COD của cả quá trình chỉ khoảng 20 – 30% trong khi hiệu suất khử màu của các phản ứng rất cao (~90%). Điều này có thể được giải thích một cách hợp lý bằng giả thuyết phản ứng xảy ra theo cơ chế nối tiếp, trong quá trình phản ứng, có sự phá vỡ liên kết của nhóm mang màu tạo thành các phân tử chất hữu cơ có khối lượng phân tử nhỏ hơn không chứa nhóm mang

màu. Do vậy, màu giảm nhanh trong khi COD lại giảm chậm và không theo trật tự của sự giảm màu.

Trong đường biểu diễn sự giảm COD của cả quá trình, trong khi đường biểu diễn của các phản ứng được xúc tác bởi các loại quặng mangan vẫn giảm đều theo thứ tự từ Mn-CB > Mn-TQ > Mn-HG trong suốt cả quá trình thì sự giảm của đường phản ứng được xúc tác bởi Fe-TC lại hơi khác thường, không theo quy luật. Ban đầu giảm nhanh, đứng thứ 2 chỉ sau phản ứng được xúc tác bởi Mn-CB nhưng đến phút thứ 75, phản ứng chậm lại và sau đó COD giảm rất chậm. Đường biểu diễn sự giảm COD của phản ứng được xúc tác bởi Fe-TC cắt đường biểu diễn của phản ứng được xúc tác bởi Mn-TQ. Điều này được giải thích là do sự khác nhau về thành phần hóa học giữa các loại quặng và do sự khác nhau về hoạt tính của oxit mangan và oxit sắt.

Tóm lại, từ thí nghiệm này, chúng tôi rút ra được rằng: quặng Mn-CB có hoạt tính xúc tác tốt nhất cả về xử lý màu cũng như xử lý COD. Điều này có thể được giải thích dựa vào thành phần hóa học và diện tích bề mặt riêng của các loại quặng sử dụng làm xúc tác để nghiên cứu phản ứng oxi hóa pha lỏng RB19.

Thành phần hóa học của các loại quặng được xác định bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), kết quả được trình bày trong bảng 3.3:

Bảng 3.3: Thành phần hóa học của quặng Mn-CB, Mn-HG, Mn-TQ, và Fe-TC

Loại quặng	Thành phần % về khối lượng của các yếu tố thành phần			
	Fe	Mn	SiO ₂	Khác
Mn-CB	6	41	20	33
Mn-HG	3	31	30	36
Mn-TQ	7	19	44	31
Fe-TC	49	3	16	32

Lượng Fe trong Fe-TC (49% về khối lượng) lớn hơn rất nhiều lần so với các loại quặng mangan khác, trong khi hàm lượng Mn trong Fe-TC rất thấp so với các

loại quặng mangan, có 3% về khối lượng. Ngược lại, Mn-CB có hàm lượng Mn là lớn nhất (41%). Các kết quả nghiên cứu trên thế giới đã chứng minh được rằng hoạt tính xúc tác của sắt oxit thấp hơn của mangan oxit, do vậy, có thể dự đoán được rằng, các loại quặng mangan có hoạt tính xúc tác tốt hơn quặng sắt và quặng Mn-CB có hoạt tính xúc tác tốt nhất.

Mặt khác, khi đo diện tích bề mặt riêng của các loại quặng làm xúc tác bằng phương pháp đo BET, kết quả đo như sau:

- Quặng Mn-CB: 43,5 (m²/g)
- Quặng Mn-TQ: 28,4 (m²/g)
- Quặng Mn-HG: 23,1 (m²/g)
- Quặng Fe-TC: 32,3 (m²/g)

Diện tích bề mặt riêng tỉ lệ thuận với hoạt tính xúc tác. Với diện tích bề mặt riêng lớn nhất trong các loại quặng được nghiên cứu, Mn-CB là quặng có hoạt tính xúc tác tốt nhất cho phản ứng như kết quả nghiên cứu.

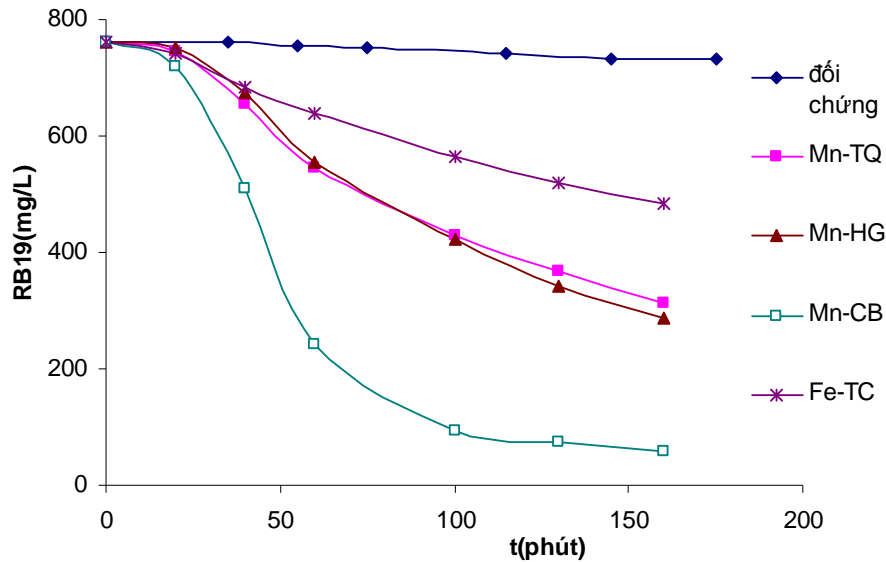
3.1.2 Kết quả thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý của các loại quặng đã qua xử lý nhiệt

Để thấy rõ được ảnh hưởng của các tạp chất trên bề mặt như chất hữu cơ, OH⁻ của các loại quặng tới hoạt tính xúc tác, chúng tôi đã tiến hành xử lý nhiệt quặng ở nhiệt độ 600°C trong 6 giờ. Sử dụng các quặng này thay cho các quặng đã nghiên cứu ở phần trước và tiến hành phản ứng tương tự. Các mẫu được lấy theo thời gian để theo dõi sự thay đổi màu và COD của quá trình. Kết quả được biểu diễn trong hình 3.3 và 3.4 dưới đây. Hoạt tính xúc tác của các loại quặng sau khi xử lý nhiệt được thể hiện ở khả năng xử lý màu và khả năng xử lý COD:

❖ Về xử lý màu:

Hình 3.3 là đồ thị biểu diễn sự thay đổi nồng độ màu theo thời gian của các phản ứng có xúc tác là các loại quặng đã xử lý nhiệt so với đối chứng là phản ứng

không sử dụng xúc tác.



Hình 3.3: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của phản ứng sử dụng quặng đã xử lý nhiệt ở 600°C trong 6 giờ và phản ứng đối chứng

Nhìn chung, quặng đã qua xử lý nhiệt vẫn có khả năng xúc tác cho phản ứng, thể hiện ở sự khác nhau về giữa các đường phản ứng so với đối chứng. Hoạt tính của xúc tác vẫn tuân theo trật tự như khi chưa xử lý nhiệt, giảm dần từ Mn-CB > Mn-HG > Mn-TQ > Fe-TC. Cụ thể hơn về khả năng xử lý màu của các loại quặng, chúng tôi xác định hiệu suất khử màu của các phản ứng sau 175 phút nghiên cứu. Kết quả như sau:

Bảng 3.4: Hiệu suất khử màu sau 175 phút phản ứng (%)

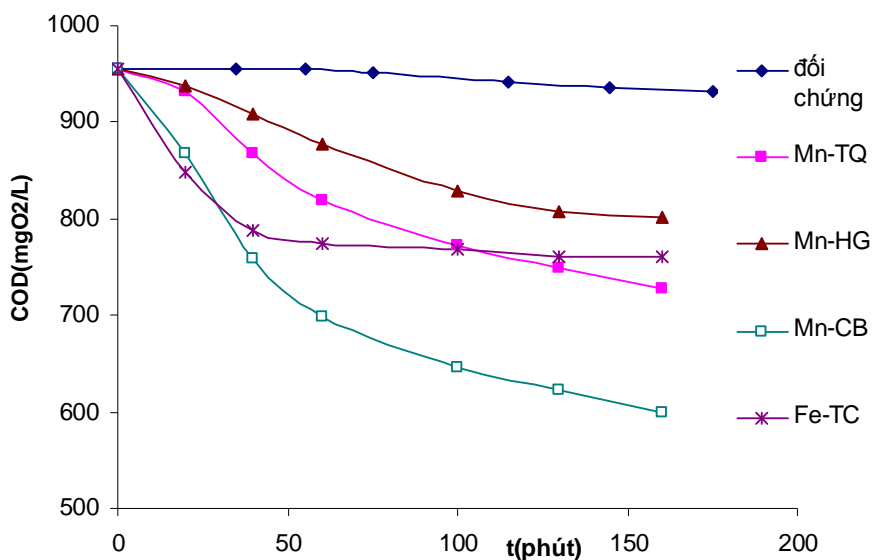
Đối chứng	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
4	59	62	92	36

Trong cả quá trình, hiệu suất khử màu của phản ứng dùng xúc tác là quặng Mn-CB vẫn là lớn nhất (92%), xấp xỉ bằng hiệu suất khử màu của phản ứng dùng xúc tác Mn-CB không xử lý (94%). Hiệu suất khử màu thấp nhất vẫn là phản ứng sử dụng xúc tác quặng Fe-TC (36%), tuy nhiên, hiệu suất khử màu của phản ứng đã tăng lên so với phản ứng sử dụng quặng Fe-TC không xử lý ở trên (31%). Mn-TQ

và Mn-HG qua xử lý nhiệt có hoạt tính giảm hơn hẳn so với ban đầu thể hiện ở hiệu suất khử màu giảm đáng kể. Đặc biệt, sau khi xử lý nhiệt, hoạt tính xúc tác của hai loại quặng Mn-TQ và Mn-HG lại gần tương đương nhau. Sự thay đổi về hoạt tính của các loại quặng sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao được giải thích là do các loại quặng đã được làm sạch bề mặt.

❖ Về xử lý COD:

Kết quả về xử lý COD của các phản ứng được biểu diễn trên hình 3.4 dưới đây:



Hình 3.4: Sự thay đổi COD theo thời gian của phản ứng sử dụng quặng đã xử lý nhiệt ở 600°C trong 6 giờ và phản ứng đối chứng

Để đánh giá khả năng xử lý COD của các loại quặng đã qua xử lý nhiệt, chúng tôi tiến hành xác định hiệu suất xử lý COD của phản ứng sau 175 phút nghiên cứu, kết quả tính toán được trình bày trong bảng 3.5 dưới đây:

Bảng 3.5: Hiệu suất xử lý COD sau 175 phút phản ứng (%)

Đối chứng	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
2	24	16	37	20

Từ các kết quả thu được trên hình 3.4 và bảng 3.5, chúng tôi có nhận xét như sau:

Về xử lý COD, thứ tự về hoạt tính xúc tác của các loại quặng đã qua xử lý nhiệt vẫn tuân theo quy luật của quặng gốc ban đầu. Nói chung, hoạt tính xúc tác của các loại quặng đã xử lý nhiệt trong xử lý COD thay đổi không đáng kể so với quặng ban đầu. Việc xử lý nhiệt Mn-TQ và Mn-HG làm giảm khả năng xử lý COD không đáng kể trong khi khả năng xử lý màu lại giảm nhanh. Mn-CB đã xử lý nhiệt xử lý màu kém hơn không đáng kể so với Mn-CB ban đầu nhưng xử lý COD lại lớn hơn một chút. Khả năng xử lý màu của Fe-TC tăng nhưng khả năng xử lý COD lại giảm so với ban đầu. Đường COD của phản ứng xúc tác bởi Fe-TC vẫn có sự không tuân theo quy luật giảm như các phản ứng được xúc tác bởi các loại quặng mangan như khi chưa xử lý nhiệt. Sự thay đổi về hoạt tính xử lý COD này không theo quy luật của hoạt tính xử lý màu càng làm cho giả thuyết về phản ứng theo cơ chế nối tiếp, có tạo thành sản phẩm hữu cơ không mang màu có khối lượng phân tử nhỏ hơn là hợp lý.

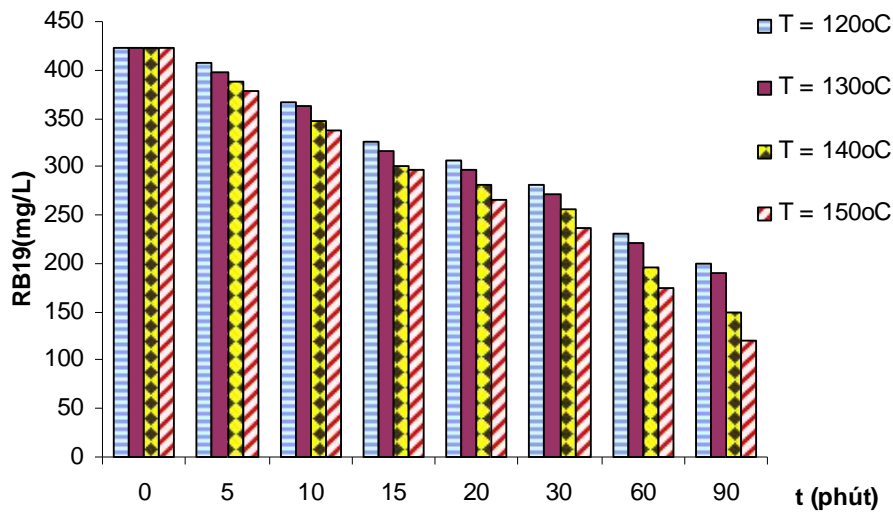
Nói tóm lại, sau khi nghiên cứu khả năng xử lý màu và COD của các loại quặng đã qua và không qua xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao cho thấy Mn-CB là xúc tác tốt nhất cho phản ứng oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính RB19 bằng O_2 trong số các loại quặng dùng để nghiên cứu. Quặng sau khi xử lý nhiệt tuy hoạt tính xử lý COD tăng lên một chút nhưng hoạt tính khử màu lại giảm, để tiết kiệm năng lượng và chi phí, chúng tôi sẽ sử dụng loại quặng Mn-CB không xử lý nhiệt ban đầu cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2 Kết quả thí nghiệm đánh giá hoạt tính của xúc tác

Để đánh giá hoạt tính của xúc tác, chúng tôi sử dụng phương pháp so sánh năng lượng hoạt hóa của phản ứng có xúc tác và không có xúc tác. Kết quả thu được như sau:

3.2.1 Năng lượng hoạt hóa của phản ứng có xúc tác

Các phản ứng sử dụng xúc tác là quặng Mn-CB được thực hiện với các thông số $C_o = 422,7\text{mg/L}$, $m_{xt}=3\text{g}/0,5\text{L}$, $P_{O_2} = 13\text{atm}$ được giữ cố định, chỉ có nhiệt độ phản ứng thay đổi trong các đợt phản ứng. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu phản ứng ở các nhiệt độ 120°C , 130°C , 140°C và 150°C . Trong thời gian nghiên cứu phản ứng, chúng tôi lấy mẫu và xác định nồng độ màu của mẫu bằng phương pháp trắc quang. Kết quả đo được biểu diễn trên hình 3.5 dưới đây:



Hình 3.5: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu quả xử lý RB19 trong phản ứng có xúc tác

Từ đồ thị hình 3.5 nhận thấy, nồng độ màu giảm dần theo thời gian, ở cùng thời điểm nghiên cứu, nồng độ màu của tăng dần theo chiều giảm nhiệt độ nghiên cứu. Như vậy, nhiệt độ đã ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng. Nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng.

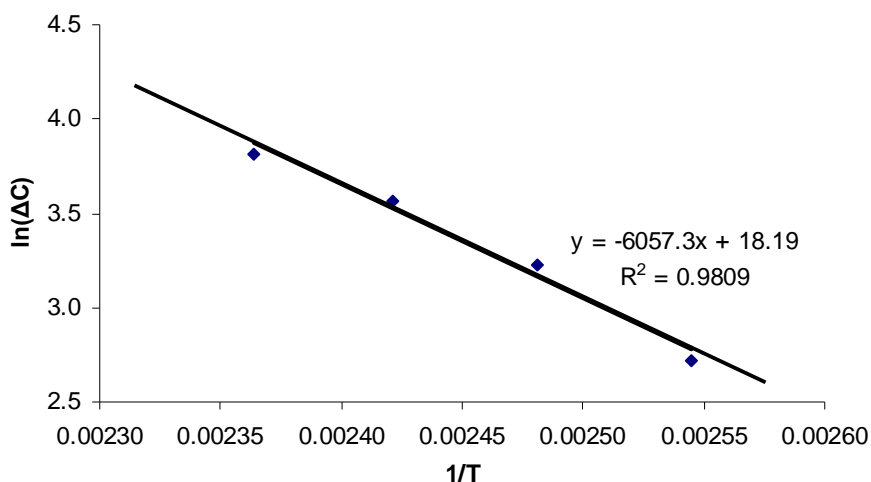
Để tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng, chúng tôi sử dụng phương pháp tốc độ đầu, sử dụng số liệu ở 5 phút đầu để tính biến thiên nồng độ ΔC và biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $1/T$ theo như phương pháp đã trình bày ở mục 2.6.2 ở trên. Bảng kết quả tính toán như sau:

Bảng 3.6: Kết quả tính biến thiên nồng độ RB19 (ΔC) trong 5 phút đầu

T (°C)	T(K)	1/T (K ⁻¹)	ΔC (mg/L)	ln(ΔC)
120	393	0,00254	15,2	2,71810
130	403	0,00248	25,3	3,22893
140	413	0,00242	35,4	3,56540
150	423	0,00236	45,5	3,81671

Từ kết quả tính toán ΔC trong bảng 3.6, một lần nữa khẳng định, nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng thể hiện ở giá trị ΔC tăng.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc của biến thiên nồng độ ln(ΔC) vào nhiệt độ (1/T) là một đường thẳng. Sử dụng hệ số góc của đường thẳng này sẽ tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng:



Hình 3.6: Đường biểu diễn sự phụ thuộc của ln(ΔC) vào 1/T

Từ hệ số góc của đường thẳng trên suy ra:

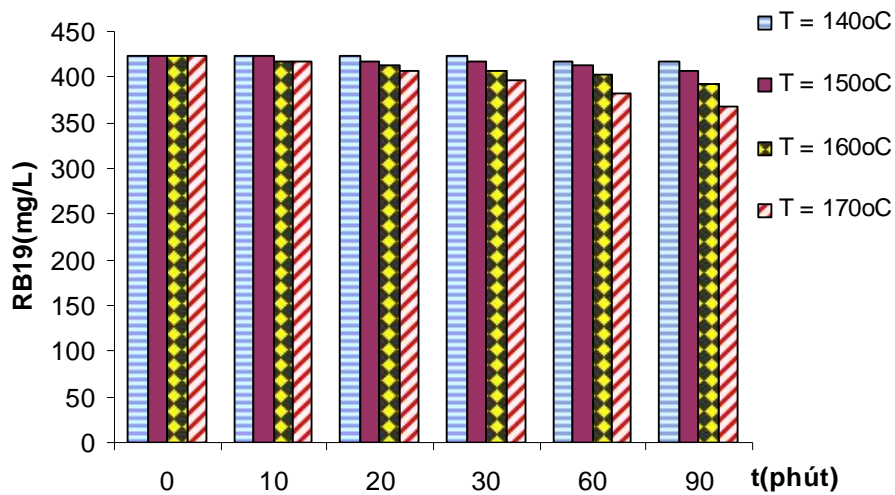
$$-\frac{E_{xt}^*}{R} = -6057,3 \rightarrow E_{xt}^* = 6057,3R$$

Với $R = 1,987$ (cal.mol⁻¹.K⁻¹) thì $E_{xt}^* = 12035,9$ (cal.mol⁻¹) \approx 12 kcal.mol⁻¹

Với $R = 8,314$ (J.mol⁻¹.K⁻¹) thì $E_{xt}^* = 50360,4$ (J.mol⁻¹) \approx 50 kJ.mol⁻¹

3.2.2 Năng lượng hoạt hóa của phản ứng không có xúc tác

Vì phản ứng không xúc tác, tốc độ phản ứng rất chậm, do vậy, để nghiên cứu phản ứng không có xúc tác, chúng tôi đã tiến hành phản ứng ở các nhiệt độ cao hơn so với phản ứng có xúc tác, cụ thể là ở các nhiệt độ 140°C, 150°C, 160°C và 170°C. Các thông số khác của phản ứng là C_o , P_{O_2} được giữ không đổi trong các thí nghiệm. Kết quả theo dõi nồng độ màu của phản ứng được biểu diễn trên đồ thị hình 3.7 dưới đây:



Hình 3.7: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu quả xử lý RB19 trong phản ứng không xúc tác

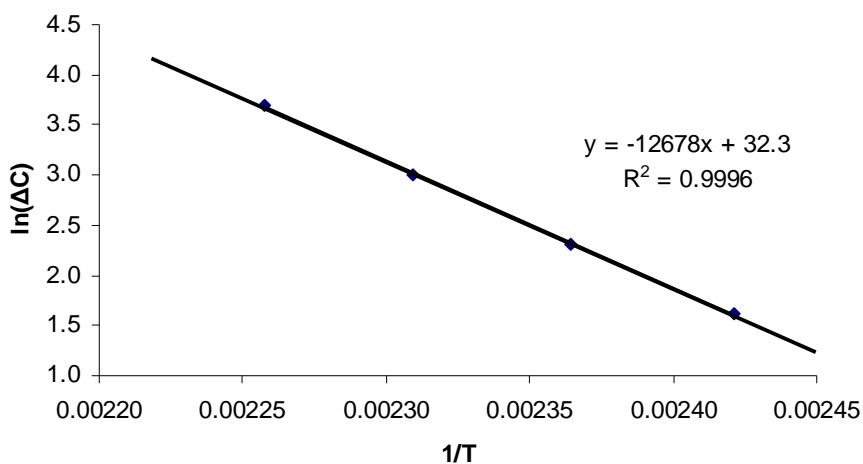
Qua đồ thị hình 3.7 ở trên nhận thấy, phản ứng không xúc tác xảy ra rất kém, mặc dù nhiệt độ đã được tăng cao hơn so với phản ứng có xúc tác. Trong 90 phút phản ứng, nồng độ RB19 thay đổi không đáng kể. Ở 140°C, đến $t=60$ (phút), nồng độ RB19 mới có sự thay đổi. Mặt khác, ở mỗi thời điểm, nồng độ RB19 của các phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau giảm theo chiều tăng nhiệt độ, tuy nhiên, sự chênh lệch này không lớn. Như vậy, đối với phản ứng không xúc tác, nhiệt độ có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng nhưng ảnh hưởng không đáng kể. Các kết quả cho thấy, xúc tác đóng vai trò quan trọng trong thúc đẩy phản ứng.

Để tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng chúng tôi đã sử dụng phương pháp tốc độ đầu và sử dụng số liệu ở 60 phút đầu để tính toán.

Bảng 3.7: Kết quả tính biến thiên nồng độ RB19 (ΔC) trong 60 phút đầu

T (°C)	T(K)	1/T	ΔC	$\ln(\Delta C)$
140	413	0,00242	5,1	1,61949
150	423	0,00236	10,1	2,31264
160	433	0,00231	20,2	3,00578
170	443	0,00226	40,4	3,69893

Biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $1/T$ trên đồ thị thu được đường thẳng như trong hình 3.8:



Hình 3.8: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $1/T$

Từ hệ số góc của đường tuyến tính trên, tiến hành tính toán tương tự như trường hợp tính năng lượng hoạt hóa cho phản ứng có xúc tác suy ra:

$$E^* = 12678R$$

Với $R = 1,987 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$ thì $E^* = 25191 \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)} \approx 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Với $R = 8,314 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$ thì $E^* = 105405 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)} \approx 105 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3.2.3 Đánh giá hoạt tính xúc tác của quặng Mn-CB

Từ hai thí nghiệm này chúng tôi đã tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng sử dụng Mn-CB làm xúc tác ($E_{xt}^* \approx 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và của phản ứng không có xúc tác ($E^* \approx 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Như vậy, khi phản ứng được xúc tác bởi quặng Mn-CB, năng lượng hoạt hóa giảm đi 1/2. Điều này cho thấy, Mn-CB là một loại xúc tác tương đối tốt, có tiềm năng.

Khi so sánh kết quả tính tốc độ của phản ứng có xúc tác và không có xúc tác trong bảng 3.8 dưới đây thấy rằng:

Bảng 3.8: Bảng so sánh tốc độ của phản ứng không xúc tác và phản ứng sử dụng Mn-CB làm xúc tác ở nhiệt độ 140 và 150°C

T(°C)	w _{xt} (mg/L.ph)	w (mg/L.ph)	w _{xt} /w
140	7.07	0.08	84
150	9.09	0.17	54

Phản ứng được xúc tác bởi Mn-CB tốc độ phản ứng lớn hơn hẳn phản ứng không dùng xúc tác, cụ thể ở 140°C tốc độ phản ứng có xúc tác lớn hơn 84 lần và ở 150°C, tốc độ phản ứng có xúc tác lớn hơn 54 lần so với tốc độ phản ứng không có xúc tác. Mặt khác, từ kết quả này cũng nhận thấy rằng nhiệt độ tăng, độ tăng của tốc độ phản ứng có xúc tác so với phản ứng không có xúc tác giảm dần thể hiện ở việc giảm tỷ lệ w_{xt}/w từ 84 ở 140°C xuống 54 ở 150°C.

Ngoài ra, theo lý thuyết khi giả thiết $k_o = \text{const}$, có thể so sánh hằng số tốc độ k của phản ứng có xúc tác và không có xúc tác dựa vào phương trình Arrhenius:

- Phản ứng sử dụng Mn-CB làm xúc tác:

$$k_{xt} = k_o e^{-\frac{E_{xt}^*}{RT}} \rightarrow \ln k_{xt} = \ln k_o - \frac{E_{xt}^*}{RT}$$

- Phản ứng không sử dụng xúc tác:

$$k = k_o e^{-\frac{E^*}{RT}} \rightarrow \ln k = \ln k_o - \frac{E^*}{RT}$$

Suy ra:

$$\ln \frac{k_{xt}}{k} = \frac{E^* - E_{xt}^*}{RT} = \frac{6620,7}{T}$$

$$\text{Với } T=140^\circ\text{C thì } \ln \frac{k_{xt}}{k} = \frac{6620,7}{413} = 16 \rightarrow \frac{k_{xt}}{k} \approx 9 \cdot 10^6$$

$$\text{Với } T=150^\circ\text{C thì } \ln \frac{k_{xt}}{k} = \frac{6620,7}{423} = 15,7 \rightarrow \frac{k_{xt}}{k} \approx 6 \cdot 10^6$$

Như vậy, với giả thiết $k_0 = \text{const}$, phản ứng sử dụng Mn-CB làm xúc tác có hằng số tốc độ gấp hàng triệu lần so với phản ứng không sử dụng xúc tác ở nhiệt độ 140, 150°C. Tuy nhiên so với kết quả thực nghiệm, kết quả này lớn hơn gấp nhiều lần. Điều này được giải thích là do hằng số k_0 thực tế của hai loại phản ứng là không giống nhau.

3.3 Xác định phương trình động học

Các hằng số trong phương trình tốc độ của phản ứng oxi hoá thuốc nhuộm hoạt tính RB19 bằng tác nhân oxi hóa là O_2 được xác định theo phương pháp tốc độ đầu. Kết quả xác định bậc riêng đối với mỗi chất phản ứng và hằng số tốc độ được trình bày sau đây.

3.3.1 Kết quả xác định bậc riêng của RB19

Trong các thí nghiệm xác định bậc riêng của RB19, lượng O_2 và xúc tác cho vào hệ được giữ cố định cùng với các điều kiện thực hiện phản ứng khác, cụ thể, $P_{O_2} = 13 \text{ atm}$, $m_{xt} = 3 \text{ g}/0,5 \text{ L}$, $T = 150^\circ\text{C}$, nồng độ RB19 C_0 thay đổi trong các phản ứng. Phản ứng được theo dõi thông qua nồng độ chất màu RB19. Kết quả phản ứng như sau:

Bảng 3.9: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của các phản ứng xác định bậc riêng của RB19

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)					
	TN1	TN2	TN3	TN4	TN5	TN6
0 (*)	185,4	271,2	422,7	569,2	710,6	867,2
5	165,2	240,9	382,3	533,8	660,1	821,7
10	134,8	200,5	336,9	468,2	599,5	746,0
15	124,7	190,4	296,5	442,9	579,3	710,6
20	119,7	185,4	266,2	427,8	554,0	660,1
25	99,5	165,2	251,0	407,6	528,8	634,8
30	89,4	155,1	235,9	377,3	508,6	619,7
60	84,3	124,7	175,3	321,7	387,4	518,7
90	79,3	94,4	119,7	235,9	296,5	417,7

(*) $t=0$ (phút) được quy ước là thời điểm hệ đạt nhiệt độ phản ứng

Sử dụng kết quả ở 10 phút đầu cho các tính toán xác định bậc riêng, chúng tôi thu được bảng sau:

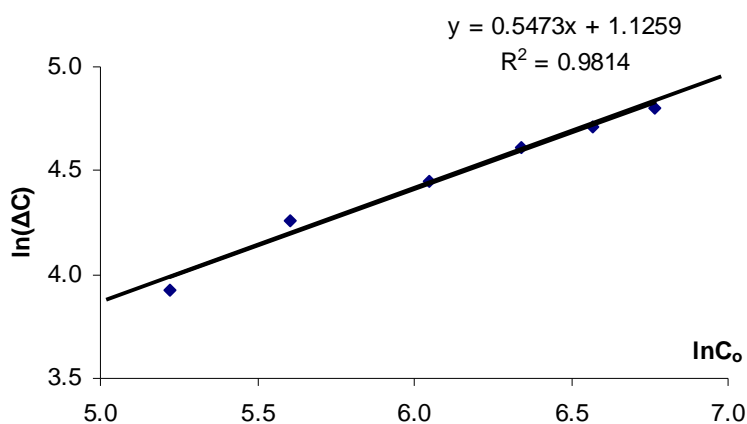
Bảng 3.10: Kết quả tính biến thiên nồng độ RB19 (ΔC) trong 10 phút đầu

Thí nghiệm	C_0 (mg/L)	$\ln C_0$	ΔC (mg/L)	$\ln(\Delta C)$
TN1	185,4	5,2223	50,5	3,9221
TN2	271,2	5,6029	70,7	4,2585
TN3	422,7	6,0467	85,9	4,4527
TN4	569,2	6,3442	101,0	4,6152
TN5	710,6	6,5661	111,1	4,7105
TN6	867,2	6,7652	121,2	4,7975

Từ bảng tính trên, nhận thấy mặc dù các yếu tố khác của phản ứng như nhiệt độ, O_2 , xúc tác, ... không đổi, nồng độ RB19 ban đầu thay đổi thì tốc độ phản ứng cũng thay đổi theo. Nồng độ RB19 ban đầu càng lớn, tốc độ phản ứng càng lớn.

Khi biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\ln(\Delta C)$ vào $\ln C_o$ thu được đồ thị hình 3.9 dưới đây.

Hệ số góc của đường tuyến tính này chính là bậc riêng của phản ứng theo RB19, nghĩa là bậc riêng của RB19 trong phản ứng là 0,55. Phản ứng có bậc lẻ vì trong hệ phản ứng có nhiều phản ứng xảy ra phức tạp nên bậc riêng xác định được chỉ là bậc biểu kiến cho toàn bộ quá trình, thường các giá trị thu được là những số lẻ như kết quả thu được.



Hình 3.9: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $\ln C_o$

3.3.2 Kết quả xác định bậc riêng của O_2

Bậc riêng của O_2 được xác định trong điều kiện nồng độ RB19 và xúc tác không thay đổi, áp suất riêng phần của O_2 thay đổi trong các thí nghiệm.

Các phản ứng được tiến hành với các thông số $C_o = 422,7\text{mg/L}$, $m_{xt} = 3\text{g}/0,5\text{L}$, $T=150^\circ\text{C}$. Phản ứng được khảo sát với các $P_{O_2}=2, 5, 9, 13\text{atm}$. Kết quả phản ứng được trình bày trong bảng 3.11 dưới đây:

Bảng 3.11: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của các phản ứng xác định bậc riêng của O₂

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)			
	P _{O₂} = 2at	P _{O₂} = 5at	P _{O₂} = 9at	P _{O₂} = 13at
0 (*)	422,7	422,7	422,7	422,7
5	397,5	392,4	387,4	382,3
10	382,3	362,1	347,0	336,9
15	331,8	326,8	311,6	296,5
20	311,6	306,6	296,5	266,2
25	296,5	301,5	281,3	251,0
30	271,2	291,4	261,1	235,9
60	251,0	240,9	220,7	175,3
90	235,9	220,7	180,3	119,7

(*) t=0 (phút) được quy ước là thời điểm hệ đạt nhiệt độ phản ứng

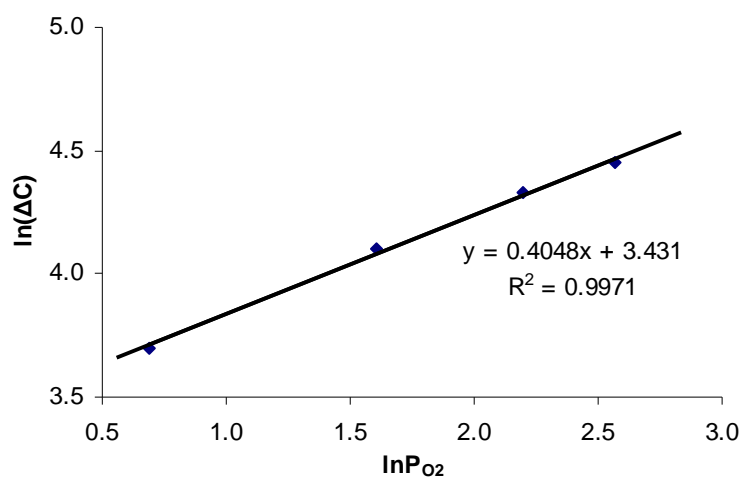
Kết quả ở 10 phút đầu được sử dụng cho các tính toán để xác định bậc riêng của O₂.

Bảng 3.12: Kết quả tính biến thiên nồng độ RB19 (ΔC) trong 10 phút đầu

P _{O₂} (atm)	lnP _{O₂}	ΔC (mg/L)	ln(ΔC)
2	0,6931	40,4	3,6989
5	1,6094	60,6	4,1044
9	2,1972	75,8	4,3275
13	2,5649	85,9	4,4527

Từ bảng tính này có thể rút ra ảnh hưởng của O₂ đến tốc độ phản ứng. Áp suất O₂ càng lớn, tốc độ phản ứng càng lớn.

Biểu diễn sự phụ thuộc của ln(ΔC) vào lnP_{O₂} trên đồ thị thu được đường biểu diễn trên hình 3.10 như sau:



Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $\ln P_{O_2}$

Từ độ dốc của đường thẳng trên đồ thị hình 3.10 suy ra bậc riêng của O_2 là 0,4.

3.3.3 Kết quả xác định bậc riêng của xúc tác

Tương tự các thí nghiệm trên, để xác định bậc riêng của xúc tác cần cố định nồng độ RB19 ban đầu và áp suất O_2 cho vào hệ, cụ thể là $C_0 = 422,7\text{mg/L}$, $P_{O_2}=13\text{atm}$, $T = 150^\circ\text{C}$, lượng xúc tác cho vào hệ phản ứng thay đổi từ 1 – 4g.

Kết quả theo dõi sự thay đổi nồng độ RB19 của phản ứng được trình bày ở bảng 3.13:

Bảng 3.13: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của các phản ứng xác định bậc riêng của xúc tác

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)			
	$m_{xt} = 2\text{g/L}$	$m_{xt} = 4\text{g/L}$	$m_{xt} = 6\text{g/L}$	$m_{xt} = 8\text{g/L}$
0	422,7	422,7	422,7	422,7
5	412,6	397,5	382,3	367,2
10	402,5	367,2	336,9	326,8
15	387,4	321,7	301,5	296,5

20	372,2	301,5	276,3	266,2
30	352,0	286,4	251,0	235,9
60	321,7	240,9	200,5	175,3
90	296,5	200,5	160,1	119,7
120	261,1	155,1	124,7	84,3

Các kết quả tính toán biến thiên ΔC của phản ứng trong thời gian 10 phút đầu được trình bày ở bảng 3.14 dưới đây:

Bảng 3.14: Kết quả tính biến thiên nồng độ RB19 (ΔC) trong 10 phút đầu

m_{xt} (g/L)	$\ln(m_{xt})$	ΔC (mg/L)	$\ln(\Delta C)$
2	0.6931	20,2	3,0058
4	1.3863	55,6	4,0174
6	1.7918	85,9	4,4527
8	2.0794	96,0	4,5639

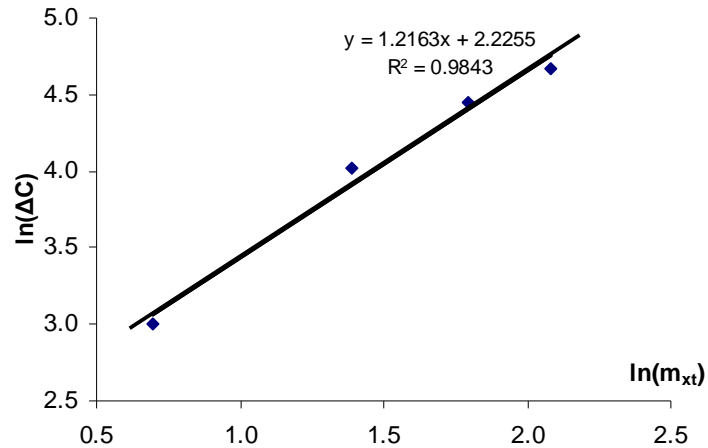
Từ kết quả tính toán trong bảng 3.14 rút ra ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ phản ứng. Khối lượng xúc tác càng lớn, tốc độ phản ứng càng lớn. Tuy nhiên, càng về sau của sự tăng khối lượng xúc tác, tốc độ phản ứng tăng theo chiều hướng chậm lại.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $\ln(m_{xt})$ được biểu diễn trong hình 3.11 dưới đây.

Bậc riêng của xúc tác là 1,22.

❖ Từ các kết quả tìm bậc riêng của RB19, O_2 và xúc tác cho phép đưa ra phương trình tính tốc độ của phản ứng oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính RB19 bằng O_2 có xúc tác là Mn-CB:

$$w = k[M]^{0,55}P_{O_2}^{0,4}m_{xt}^{1,22}$$



Hình 3.11: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(\Delta C)$ vào $\ln(m_{xt})$

3.3.4 Xác định hằng số k, k₀

Hằng số tốc độ k trong phương trình động học được tính theo công thức:

$$k = \frac{w_o}{[M]^{0.55} P_{O_2}^{0.4} m_{xt}^{1.22}}$$

Từ các thí nghiệm trên sẽ tính được một dãy các giá trị k. Lấy giá trị trung bình của các giá trị k này thu được hằng số tốc độ trung bình của phản ứng tiến hành ở $T = 150^\circ C$ là: $\bar{k} = 2,6 \cdot 10^{-6} (\text{L}^{0,77} \cdot \text{mg}^{-0,77} \cdot \text{atm}^{-0,4} \cdot \text{phút}^{-1})$.

Bảng 3.15: Bảng các giá trị k của phản ứng ở $150^\circ C$

$\Delta C(\text{mg/L})$	w_o	$[M] (\text{mg/L})$	$P_{O_2} (\text{atm})$	$m_{xt} (\text{mg/L})$	k
50,5	5,0505	185,4	13	6000	$2,5 \cdot 10^{-6}$
70,7	7,0707	271,2	13	6000	$2,9 \cdot 10^{-6}$
85,9	8,5859	422,7	13	6000	$2,7 \cdot 10^{-6}$
101,0	10,1010	569,2	13	6000	$2,7 \cdot 10^{-6}$
111,1	11,1111	710,6	13	6000	$2,6 \cdot 10^{-6}$
121,2	12,1212	867,2	13	6000	$2,6 \cdot 10^{-6}$
40,4	4,0404	422,7	2	6000	$2,7 \cdot 10^{-6}$

60,6	6,0606	422,7	5	6000	$2,8.10^{-6}$
75,8	7,5758	422,7	9	6000	$2,8.10^{-6}$
20,2	2,0202	422,7	13	2000	$2,4.10^{-6}$
55,6	5,5556	422,7	13	4000	$1,8.10^{-6}$
106,1	10,6061	422,7	13	8000	$2,4.10^{-6}$
\bar{k}					$2,6.10^{-6}$

Từ đó tính được:

$$k_0 = \frac{\bar{k}}{e^{-\frac{E^*}{RT}}} = 4,3 \text{ (L}^{0,77} \cdot \text{mg}^{-0,77} \cdot \text{atm}^{-0,4} \cdot \text{phút}^{-1}\text{)}.$$

3.3.5 Phương trình động học

Sau khi tính được các thông số là bậc riêng của RB19, O₂, xúc tác và các giá trị của k và k₀, chúng tôi xây dựng được phương trình động học của phản ứng oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính RB19 bằng O₂, xúc tác là quặng Mn-CB ở 150°C là:

$$w = 2,6.10^{-6} [M]^{0,55} P_{O_2}^{0,4} m_{xt}^{1,22}$$

Phương trình động học tổng quát cho phản ứng ở nhiệt độ bất kỳ:

$$w = 4,3 e^{-\frac{6057,3}{T}} [M]^{0,55} P_{O_2}^{0,4} m_{xt}^{1,22}$$

Trong đó:

- w: tốc độ phản ứng (mg.L⁻¹.phút⁻¹)
- T: nhiệt độ phản ứng (K)
- [M]: nồng độ RB19 ở thời điểm bất kỳ (mg/L)
- P_{O₂}: áp suất O₂ đặt vào hệ (atm)
- m_{xt}: khối lượng xúc tác dùng cho phản ứng (mg/L)

Từ phương trình động học rút ra được ở trên có thể dự đoán được tốc độ phản ứng của phản ứng oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính RB19 bằng O_2 , xúc tác Mn-CB khi biết các thông số phản ứng như nhiệt độ phản ứng, nồng độ RB19, áp suất riêng phần của O_2 và khối lượng xúc tác.

KẾT LUẬN

Từ những kết quả chọn lọc xúc tác, đánh giá hoạt tính xúc tác và kết quả nghiên cứu động học của phản ứng oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính khó phân hủy sinh học RB19 bằng O₂ có sử dụng xúc tác là quặng Mn-CB, chúng tôi đi đến một số kết luận sau đây:

- Quặng Mn-CB có hoạt tính xúc tác tốt nhất trong các xúc tác đã dùng để nghiên cứu (quặng Mn-TQ, quặng Mn-HG, quặng Mn-CB và quặng Fe-TC). Các phản ứng sử dụng quặng Mn-CB qua và không qua xử lý ở nhiệt độ cao đều có hiệu suất xử lý rất cao, xử lý màu trên 92% và xử lý COD từ 32 – 37% sau 175 phút phản ứng.

- Hoạt tính xúc tác của quặng Mn-CB rất tốt thể hiện ở năng lượng hoạt hóa của phản ứng được xúc tác bằng quặng Mn-CB giảm một nửa so với năng lượng hoạt hóa của phản ứng không có xúc tác, cụ thể là từ 25 kcal.mol⁻¹ đối với phản ứng không có xúc tác xuống còn 12 kcal.mol⁻¹ đối với phản ứng được xúc tác bằng quặng Mn-CB.

- Bằng phương pháp tốc độ đầu để nghiên cứu động học của phản ứng, chúng tôi đã xây dựng được phương trình động học cho phản ứng oxi hóa pha lỏng thuốc nhuộm hoạt tính khó phân hủy sinh học RB19 bằng O₂ có sử dụng xúc tác là quặng Mn-CB như sau:

$$w = 4,3 e^{-\frac{6057,3}{T}} [M]^{0,55} P_{O_2}^{0,4} m_{xt}^{1,22}$$

Các kết quả thu được trong nghiên cứu này sẽ là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm đánh giá tiềm năng ứng dụng xúc tác quặng Mn-CB vào xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học nói chung, các loại thuốc nhuộm khác nói riêng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

A. Tài liệu tiếng Việt

1. Nguyễn Văn Cần, Phạm Hồng Huân, Trần Anh Ngoan, Hoàng Đức Ngọc, Nguyễn Hùng Quốc (1993), *Địa chất các mỏ khoáng công nghiệp*, Nxb Đại học mỏ địa chất Hà Nội.
2. Trần Bình Chur (2003), *Giáo trình kinh tế nguyên liệu khoáng*, Nxb Đại học mỏ địa chất Hà Nội.
3. Nguyễn Thế Duyệt (2007), *Nghiên cứu xử lý màu dệt nhuộm bằng phương pháp Fenton*, luận văn thạc sỹ, Hà Nội.
4. Cao Thế Hà, Nguyễn Hoài Châu (1999), *Công nghệ xử lý nước nguyên lý và thực tiễn*, NXB Thanh niên, Hà Nội.
5. Cao Thế Hà (2007), *Công nghệ môi trường đại cương*, Hà Nội.
6. Hoàng Trọng Mai (1970), *Khoáng vật học*, Nxb Đại học và trung học chuyên nghiệp.
7. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sứ, Nguyễn Văn Tuế (1999), *Hóa lý tập II*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
8. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sứ, Nguyễn Văn Tuế (1999), *Hóa lý tập III*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
9. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thị Nga, *Hóa keo*, NXB Đại học quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
10. Đặng Trần Phòng (1996), *Những vấn đề môi trường trong lĩnh vực thuốc nhuộm và xử lý hoàn tất hàng dệt*, Hội nghị tập huấn chuyên đề về sản xuất sạch trong công nghiệp dệt và giấy, Hà Nội.
11. Đặng Trần Phòng (1999), *Tình trạng ô nhiễm nước thải và xử lý nước thải trong ngành dệt nước ta, Dệt may Việt Nam*.
12. Đặng Trần Phòng (2003), *Sinh thái môi trường trong dệt nhuộm*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

13. Đặng Trần Phòng, Trần Hiếu Nhuệ, *Xử lý nước cấp và nước thải dệt nhuộm*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
14. Tổng công ty dệt may Việt Nam (2002), *Báo cáo đề tài: xây dựng chiến lược bảo vệ môi trường ngành dệt may*, Hà Nội.
15. Cao Hữu Trọng, *Hóa học thuốc nhuộm*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
16. Viện công nghiệp Dệt Sợi (1993), *Sổ tay tra cứu thuốc nhuộm*, Hà Nội.
17. Đặng Xuân Việt (2007), *Nghiên cứu phương pháp thích hợp để khử màu thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm*, Luận văn tiến sĩ kỹ thuật, Hà Nội.

B. Tài liệu tiếng Anh

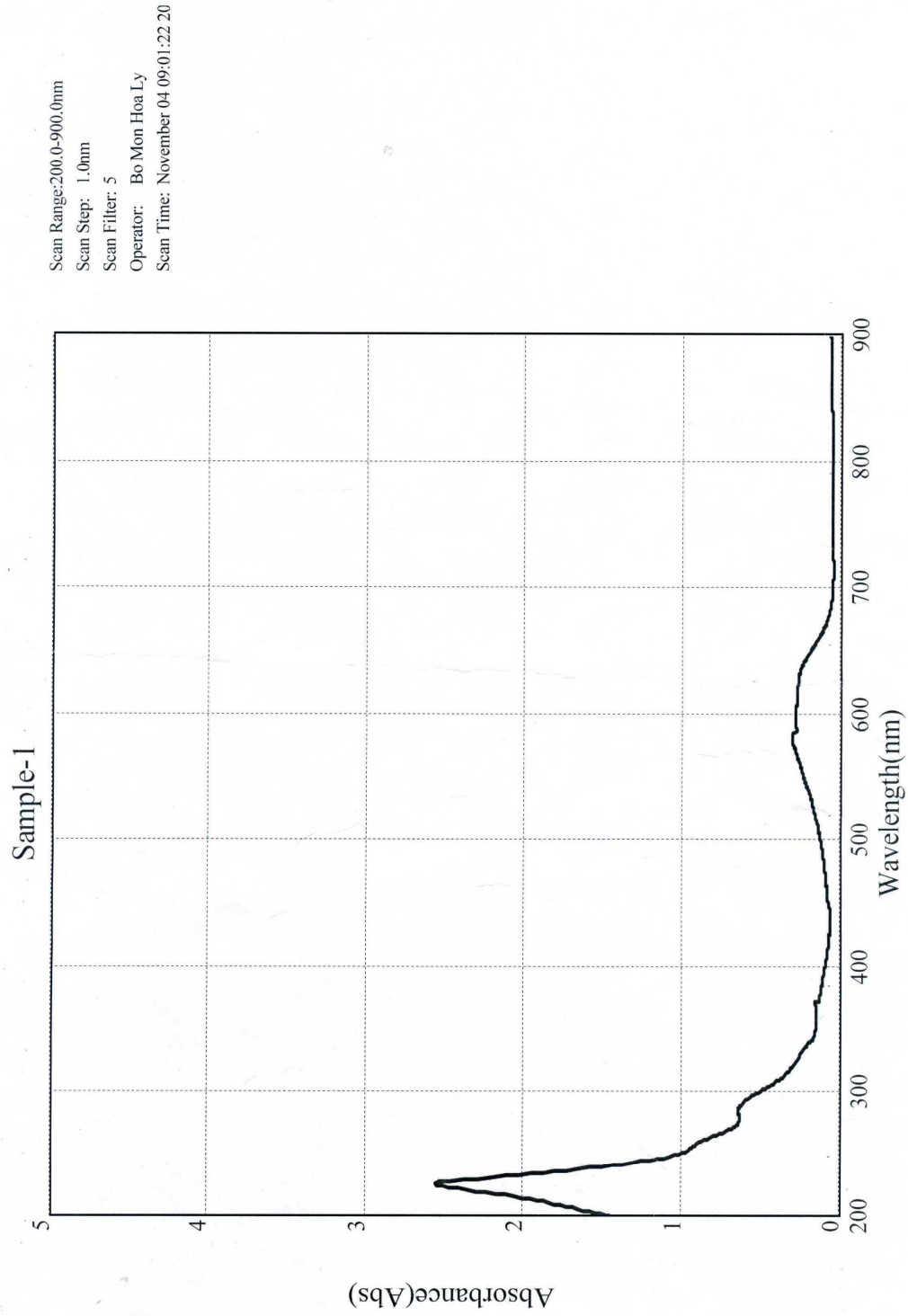
18. Abraham Reife, Harold S. Freeman (1996), *Environmental chemistry of dyes and pigments*, John Wiley & Sons, Inc.
19. A. Pintar, J. Levec, Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 2395: *Cu-Zn/ alumina or silica, phenols*.
20. A.R. Sanger, T.T.K. Lee, K.T. Chunang, in: K. Smith, E.C. Sanford (Eds.), *Progress in catalysis*, Elsevier, 1992, p. 197: *Cu/Al₂O₃, silica, Fe/ silica for chlorophenol treatment*.
21. Athanasios Eftaxias (2002), *Catalytic wet air oxidation of phenol in a trickle bed reactor: Kinetics and reactor modeling*, Doctor thesis in Chemical engineering.
22. EA Clarke and Anliker (1984), *Rev. Prog. Coloration*, 14, p84
23. F. Luck, *Wet air oxidation: past, present and future*, *Catalysis today*, 53(1999), 81-91.
24. G. Baldi, S. Goto, C-K. Chow and J.M. Smith, *Ind. Eng. Chem, Process Des. Devel* (1974), 477.
25. H. S. Silca, N. D. Marinez, A. C. Deiana, J. E. Gonzalez, *Catalytic oxidation of methylene Blue in aqueous solutions*, 4th Mercosur Congress on process systems engineering, Argentina W. Wesley Eckenfelder, Alan R. Bowers,

- John A. Roth (1996), *Chemical oxidation technologies for the nineties* – Volume 6, Technomic Publishing Company, Inc.
26. Imamura, I. Fucuda and S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), 721.
27. J. Levec and A. Pintar, *Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters, Catalysis today*, 24 (1995), 51-58
28. Matthew J. Birchmeier, Charles G. Hill, Jr., CarJ. Houtman, Rajai H. Atalla, Ira A. Weinstock (2000), *Enhanced wet air oxidation: Synergistic rate acceleration upon effluent recirculation*, American chemical society.
29. Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit, *A review of imperative technologies for waste water treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Elsevier, 2004, 501-551.
30. Q. Zhang, K.T. Chuang, *Appl. Cat. B: Environmental* 17 (1988) 321: *Pt- Pd- Ce/Al₂O₃*
31. Shengli Cao, Guohua Chen, Xijun Hu, Po Lock Yue, *Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts*, Elsevier, *Catalysis Today* 88 (2003) 37–47.
32. S. Imamura, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1743: *CWO Review*
33. Sylvain Miachon, Victor Perez, Gabriel Crehan, Eddy Torp, Henrik Ræderb, Rune Bredesen, J.-A. Dalmona, *Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation*, Elsevier, *Catalysis Today* 82 (2003) 75–81.
34. Svetlana Verenich (2002), *Wet oxidation of TMP concentrated paper mill process water. Kinetics of the reaction*, Mater of Science Thesis.
35. Svetlana Verenich (2003), *Wet oxidation of concentrated waste water: Process Combination and Reaction Kinetic Modelling*, Doctor of Science Thesis.
36. Xu Xinhua, He Ping, Jin Jian, Hoa Zhi wei (2005), *Fe salts as catalysts for the wet oxidation of o-chlorophenol*, journal of Zhejiaiang University science.

PHỤ LỤC

Phu lục 1:

Phổ UV-VIS của thuốc nhuộm hoạt tính RB19



Phu lục 2:

Bảng số liệu kết quả thực nghiệm

Bảng 1: Kết quả xử lý RB19 của phản ứng không có xúc tác (Blank) và phản ứng được xúc tác bởi các loại quặng không nung khác nhau

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)				
	Blank	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
0	760,0	760,0	760,0	760,0	760,0
35	760,0	624,7	614,6	180,3	715,7
55	756,1	432,8	407,6	64,1	655,1
75	751,0	271,2	230,8	49,0	614,6
115	740,9	165,2	134,8	49,0	564,1
145	730,8	119,7	89,4	49,0	538,9
175	730,8	89,4	69,2	49,0	528,8

Bảng 2: Kết quả xử lý COD của phản ứng không có xúc tác (Blank) và phản ứng được xúc tác bởi các loại quặng không nung khác nhau

t (phút)	COD (mgO ₂ /L)				
	Blank	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
0	955,0	955,0	955,0	955,0	955,0
35	955,0	898,3	921,7	825,0	841,7
55	955,0	841,7	888,3	725,0	781,7
75	951,7	788,3	848,3	665,0	761,7
115	941,7	758,3	808,3	645,0	748,3
145	935,0	738,3	791,7	645,0	741,7
175	931,7	718,3	778,3	645,0	738,3

Bảng 3: Kết quả xử lý RB19 của phản ứng không có xúc tác (Blank) và phản ứng được xúc tác bởi các loại quặng nung khác nhau

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)				
	Blank	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
0	760,0	760,0	760,0	760,0	760,0
35	760,0	746,0	751,0	720,7	740,9
55	756,1	655,1	675,3	508,6	685,4
75	751,0	543,9	554,0	240,9	639,9
115	740,9	427,8	422,7	94,4	564,1
145	730,8	367,2	341,9	74,2	518,7
175	730,8	311,6	286,4	59,1	483,3

Bảng 4: Kết quả xử lý COD của phản ứng không có xúc tác (Blank) và phản ứng được xúc tác bởi các loại quặng nung khác nhau

t (phút)	COD (mgO ₂ /L)				
	Blank	Mn-TQ	Mn-HG	Mn-CB	Fe-TC
0	955,0	955,0	955,0	955,0	955,0
35	955,0	931,7	938,3	868,3	848,3
55	955,0	868,3	908,3	758,3	788,3
75	951,7	818,3	878,3	698,3	775,0
115	941,7	771,7	828,3	645,0	768,3
145	935,0	748,3	808,3	621,7	761,7
175	931,7	728,3	801,7	598,3	761,7

Bảng 5: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của các phản ứng có xúc tác được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)			
	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C	T = 150°C
0(*)	422,7	422,7	422,7	422,7
5	407,6	397,5	387,4	377,3
10	367,2	362,1	347,0	336,9
15	326,8	316,7	301,5	296,5
20	306,6	296,5	281,3	266,2
30	281,3	271,2	256,1	235,9
60	230,8	220,7	195,5	175,3
90	200,5	190,4	150,0	119,7
120	170,2	155,1	114,6	84,3

Bảng 6: Sự thay đổi nồng độ RB19 theo thời gian của các phản ứng không có xúc tác được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau

t (phút)	Nồng độ RB19 (mg/L)				
	T = 140°C	T = 150°C	T = 160°C	T = 170°C	T = 180°C
0(*)	422,7	422,7	422,7	422,7	422,7
10	422,7	422,7	417,7	417,7	412,6
20	422,7	417,7	412,6	407,6	402,5
30	422,7	417,7	407,6	397,5	387,4
60	417,7	412,6	402,5	382,3	367,2
90	417,7	407,6	392,4	367,2	352,0

(*) $t=0$ (phút) được quy ước là thời điểm hệ đạt nhiệt độ phản ứng

Phu lục 3:

**Kết quả đo diện tích bề mặt riêng
của các loại quặng Mn-CB, Mn-TQ, Mn-HG, và Fe-TC**