A - MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Ngày nay, chúng ta đang phải đối mặt với các nguy cơ môi trường sống bị ô nhiễm, các dịch bệnh bùng phát do sự phát thải của các khu công nghiệp, các nhà máy sản xuất hoá chất, phân bón, nhiệt điện, nhuộm, chế biến thực phẩm... gây ô nhiễm nguồn nước, đất đai và không khí. Để xử lý các tình trạng này thường cần những giải pháp tốn kém chi phí và có thể gây ra nguồn ô nhiễm thứ cấp. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo ra các loại vật liệu xử lý hiệu quả các chất gây ô nhiễm môi trường là rất cấp thiết.

Trong thời gian gần đây, vật liệu quang xúc tác đang được xem như một giải pháp hiệu quả để xử lý vấn đề trên. TiO₂ được biết đến như một chất bán dẫn lý tưởng cho quá trình quang xúc tác vì đây là một oxit kim loại không độc hại, có hoạt tính quang hoá cao, giá thành thấp, bền về hoá học, chiết suất lớn, không bị ăn mòn quang hoá. Đồng thời quá trình xúc tác trên TiO₂ diễn ra ở nhiệt độ và áp suất bình thường, chất xúc tác sau phản ứng có thể thu hồi và tái sử dụng dễ dàng. Sản phẩm của quá trình xử lý chỉ là CO₂, H₂O hoặc các hợp chất hữu cơ không độc hại. Từ những ưu điểm đó, TiO₂, đặc biệt là TiO₂ dạng nano đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước và trên thế giới.

Tuy nhiên, đối với xúc tác TiO₂, chỉ có những bức xạ tử ngoại ứng với các photon có năng lượng lớn hơn 3,2 eV (năng lượng vùng cấm của titan đioxit) mới được hấp thụ và tạo ra hiệu quả quang hóa. Chính vì vậy, chỉ có phần bức xạ tử ngoại, chỉ chiếm khoảng 4% bức xạ mặt trời, là có hiệu quả. Bên cạnh đó, quá trình tái kết hợp của lỗ trống quang sinh và điện tử quang sinh diễn ra rất nhanh (từ 10^{-12} đến 10^{-9} giây), cũng là một trở ngại khi triển khai hệ thống quang xúc tác trên cơ sở TiO₂. Để giải quyết khó khăn nêu trên, chúng ta cần phải chế tạo ra dạng TiO₂ nano có kích thước và cấu trúc hợp lý, đồng thời kết hợp TiO₂ tổng hợp được với các hợp phần khác có khả năng hạn chế khả năng tái kết hợp của lỗ trống quang sinh và điện tử quang sinh và tăng cường tính quang hoá trong vùng ánh sáng khả kiến.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Luận án hướng đến mục tiêu tạo ra loại vật liệu xúc tác có hoạt tính quang hoá cao, được tổng hợp đơn giản, đi từ các nguồn nguyên liệu sẵn có. Loại vật liệu

xúc tác mới hy vọng đáp ứng được các vấn đề sau:

- Có hoạt tính quang hoá cao, xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm;
- Được điều chế đơn giản, đi từ nguồn nguyên liệu sẵn có, có giá thành thấp;
- Có khả năng làm việc hiệu quả và ổn định trong vùng ánh sáng khả kiến;
- Có khả năng làm việc linh hoạt trong cả hệ phản ứng gián đoạn và hệ phản ứng liên tục, cũng như lớp phủ có khả năng tự làm sạch.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Luận án là hướng tới việc nghiên cứu phát triển các chất xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO_2 nano có hoạt tính cao, được điều chế đơn giản từ các nguồn nguyên liệu sẵn có, xử lý hiệu quả các chất ô nhiễm, có khả năng áp dụng linh hoạt trên các hệ phản ứng gián đoạn và liên tục. Cụ thể:

- Điều chế ống TiO₂ nano từ các nguồn nguyên liệu khác nhau trong đó có TiO₂ thương mại, sẵn có trên thị trường, bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản;
- Kết hợp ống TiO₂ nano với vật liệu có hiệu ứng hiệp trợ trong việc tăng cường hoạt tính quang hoá của hệ xúc tác như (CNTs, ZnO, SiO₂);
- Tổng hợp sol TiO₂ và đưa lên bề mặt vật liệu thuỷ tinh bằng phương pháp nhúng phủ, sử dụng chất kết dính sol SiO₂
- Đánh giá hoạt tính quang oxi hoá của xúc tác bằng cách sử dụng chất phản ứng giả lập (model) là xanh metylen;
- Thiết kế chế tạo hệ thiết bị làm việc theo chế độ dòng liên tục, sử dụng ánh sáng mặt trời.

4. Những đóng góp mới của luận án

- Đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp ống TiO₂ nano từ TiO₂ thương mại bằng phương pháp thuỷ nhiệt động một bước và đề xuất cơ chế hình thành ống. Đây là phương pháp đơn giản, hiệu quả, cho phép tổng hợp được ống nano TiO₂ có chất lượng đồng đều;
- Đã tổng hợp thành công tổ hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở ống TiO₂ nano và ống nano carbon MWCNTs và chứng minh được hiệu ứng "hiệp trợ" synergie giữa hai thành phần MWCNTs và TNTs, làm giảm sự tái tổ hợp giữa các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh;
- Đã xác định được tỷ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs thích hợp cho hệ xúc tác MWCNTs/TNTs là 1/1. Hệ xúc tác có hoạt tính quang hóa cao và ổn định

hoạt tính trong phản ứng oxy hóa H_2S . Đồng thời chất xúc tác này cũng có độ chọn lọc lưu huỳnh cao, đạt 100% trong khoảng 200 phút đầu tiên của phản ứng;

– Đã nghiên cứu một cách hệ thống điều kiện tổng hợp hệ xúc tác trên cơ sở sol TiO₂/SiO₂ bằng phương pháp nhúng phủ. Xúc tác có hoạt tính cao, mở ra hướng ứng dụng xúc tác quang hoá trên cơ sở sol nano TiO₂ trong bề mặt tự làm sạch.

5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 148 trang, được chia thành các phần như sau: Mở đầu 02 trang; tổng quan 38 trang; thực nghiệm 18 trang; kết quả và thảo luận 77 trang; kết luận 02 trang; các điểm mới của luận án 01 trang; danh mục các công trình đã công bố 01 trang; tài liệu tham khảo 9 trang (gồm 116 tài liệu). Luận án có 12 bảng, 93 hình vẽ và đồ thị.

B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1 – TÔNG QUAN

Phần này tác giả đã tổng quan về xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO₂, các phương pháp tổng hợp vật liệu nano ứng dụng trong xúc tác quang hóa trên cơ sở TiO₂ và các chất biến tính, công nghệ xử lý nước thải trong đó tập trung vào nước thải trong công nghiệp sản xuất bột giặt.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Thực nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ Lọc, Hóa dầu – Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

2.1. Tổng hợp xúc tác

a. Tổng hợp ống nano TiO2

Khảo sát 2 phương pháp tổng hợp ống nano TiO2

- Hạt nano TiO₂ được tổng hợp từ một số nguồn Ti khác nhau như Ti $(OC_3H_7)_4$, Ti $(OC_4H_9)_4$, Ti Cl_4 ; ống nano TiO₂ được tổng hợp từ hạt nano TiO₂.

- Ông nano TiO₂ bằng phương pháp tổng hợp một bước, sử dụng hạt TiO₂ thương mại.

b. Tổng hợp xúc tác TNTs/MWCNTs

MWCNTs được hoạt hóa bề mặt bằng dung dịch hỗn hợp HNO₃: H₂SO₄ trước khi cả MWCNTs và TiO₂ thương mại được phân tán trong dung dịch NaOH 10M (99%, Trung Quốc) với các tỉ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs khác nhau.

c. Tổng hợp vật liệu TiO2 nano trên các chất mang.

- Xúc tác TNTs/ZnO bột được điều chế bằng cách cho TNTs trực tiếp vào quá trình tổng hợp tổ hợp ZnO-NF/ZnO-TM với tỷ lệ khối lượng thay đổi.

- Xúc tác TiO₂/SiO₂ được tổng hợp từ sol TiO₂ và sol SiO₂

2.2. Các phương pháp hoá lý đặc trưng tính chất của xúc tác

Sử dụng các phương pháp XRD, TEM, SEM, BET, tán xạ ánh sáng động, huỳnh quang PL, UV, IR để đặc trưng tính chất, cấu trúc, kích thước hạt của xúc tác. **2.3. Định hình xúc tác**

Quá trình tạo viên trụ bao gồm trộn cơ học chất kết dính và xúc tác, sau đó, cho nước vừa đủ rồi ủ hỗn hợp để tăng hiệu quả của chất kết dính. Hỗn hợp sau khi ủ được tạo viên trên thiết bị ép đùn KBV-VV-400-TH của Phòng PTNTĐ công nghệ lọc, hóa dầu.

2.3. Đánh giá hoạt tính xúc tác.

Hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua khả năng phân hủy chất phản ứng model là xanh metylen (MB). Dung dịch xanh metylen được pha vào nước cất với các nồng độ khác nhau.

Sau khi khảo sát sơ bộ với chất model, xúc tác được đánh giá hoạt tính với nước thải thực. Nước thải thực được lấy từ nhà máy sản xuất bột giặt có chứa các chất hoạt động bề mặt, điển hình là chất hoạt động bề mặt anion alkyl sulfonate mạch thẳng (Liner alkyl sulfonate- LAS) sau khi đã được xử lý bằng các phương pháp hóa lý, có COD trong khoảng 150 –250 mg/l.

Hàm lượng các chất hữu cơ có trong nước thải trước và sau khi xử lý được phân tích bằng phương pháp đo tổng lượng cacbon hữu cơ (TOC).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ XÚC TÁC ỐNG NANO TiO₂

3.1.1. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu



Ti(O-C₃H₇)₄



TiCl₄



Ti(O-C₄H₉)₄



TiO₂ thương mại

Hình 3.1. Ảnh TEM của ống nano TiO₂ tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu khác nhau

Như vậy, qua việc khảo sát nguồn nguyên liệu cho quá trình tổng hợp ống cho thấy, quá trình tổng hợp ống đi từ nguồn nguyên liệu TiO_2 thương mại là đơn giản nhất và rẻ tiền, sản phẩm ống nano TiO_2 thu được đồng đều về kích thước có nghĩa là có chất lượng cao tương đương với ống nano TiO_2 thu được từ các nguồn tiền chất đắt tiền khác, bằng các phương pháp phức tạp khác. Do đó, nguồn nguyên liệu TiO_2 thương mại được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng



NaOH 5M



NaOH 7M



NaOH 10M



NaOH 15M

Hình 3.2. Ảnh TEM của ống nano TiO2 tổng hợp với nồng độ NaOH khác nhau

Như vậy, 10M là nồng độ xút thích hợp cho quá trình tổng hợp, sẽ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



130[°]C



150°C

Hình 3.3. Ảnh TEM của ống nano TiO2 tổng hợp với nhiệt độ khác nhau Nhiệt độ thích hợp cho quá trình tổng hợp là 130°C.





Hình 3.4. Ảnh TEM của mẫu TNTs với thời gian phản ứng khác nhau: (a) 0h; (b) 1h; (c) 3h; (d) 5h và (e) 7h

Như vậy, thời gian phản ứng thích hợp là 3h.



Hình 3.5. Ảnh TEM của mẫu TNTs-0h trước khi xử lý bằng axit (a), sau khi xử lý bằng axit (b)

Kết quả cho thấy, mẫu không xử lý axit gần như không có hoạt tính quang hóa trong khi mẫu có xử lý axit lại có hoạt tính rất cao. Có thể kết luận rằng, hiệu quả của quá trình xử lý axit ảnh hưởng rất lớn đến tính chất quang xúc tác của sản phẩm ống nano TiO_2 tạo thành.

3.1.3. Cơ chế hình thành ống nano TiO₂

Quá trình hòa tan TiO2 thương mại ban đầu

$$TiO_2 + 2 NaOH \rightarrow 2Na + + TiO_3^{2-} + H_2O (1)$$

Quá trình hòa tan và tạo tinh thể nano dạng màng

 $2Na++TiO_3^2 \rightarrow [Na_2TiO_3]$ nano màng (2)

Quá trình cuộn của nano dạng màng

 $2Na+ + TiO_3^{2-} + [Na_2TiO_3]$ nano màng → $[Na_2TiO_3]$ nano ống (3) Quá trình rửa

3.2. NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ ỐNG NANO TỉO2

3.2.1. Tổng hợp xúc tác MWCNTs/TNTs

Bảng 3.1. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu MWCNTs/ TNTs

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng, m²/g
TNTs	311,44
1/10 MWCNTs/TNTs	270,32
1/1 MWCNTs/TNTs	242,31
2/1 MWCNTs/TNTs	188,25
MWCNTs	152,48





Hình 3.6. Ảnh TEM của xúc tác MWCNTs/TNTs: (a) TNTs, (b) MWCNTs, (c) 1/10 MWCNTs/TNTs, (d) 1/1 MWCNTs/TNTs,



Hình 3.24. (e) 2/1 MWCNTs/TNTs



Hình 3.7. Ảnh HRTEM của xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs



Hình 3.8. Phổ FTIR của ống TNTs, MWCNTs và MWCNsT/TNTs



Hình 3.9. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu xúc tác (a) MWCNTs; (b) TNTs; (c) 1/10 MWCNTs/TNTs và (d) 1/1 MWCNTs/TNTs



Hình 3.10. Phổ UV-VIS-DRS của xúc tác MWCNTs/TNTs

Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm chính xác của các mẫu được tính toán bằng phương pháp toán học từ mô hình Kubelka-Munk

Xúc tác	Năng lượng vùng cấm (eV)
TNTs	3,26
1/10 MWCNTs/TNTs	3,21
1/1 MWCNTs/TNTs	3,08
2/1 MWCNTs/TNTs	3,05
MWCNTs	-



Hình 3.11. Phổ huỳnh quang của các mẫu xúc tác





Hình 3.12. Giản đồ XRD của ZnO nguyên liệu



Hình 3.13. Ảnh SEM nguyên liệu ZnO





Hình 3.15 Phổ huỳnh quang của các mẫu xúc tác TNTs, TNTs/ZnO và ZnO

	Bång 3.3. Å	Anh hưởng của	hàm lượng ZnO) trong tố hợp	TNTs/ZnO
--	--------------------	---------------	---------------	----------------	----------

STT	Hàm lượng ZnO trong tổ hợp TNTs/ZnO	Độ chuyển hoá MB sau 30 phút (%)
1	100	55
2	0	85
3	90	89
4	80	89
5	70	89

Định hình xúc tác TNTs/ZnO

Trên cơ sở kế thừa các kết quả nghiên cứu, pseudo-boehmit, với hàm lượng 12% đã được lựa chọn làm chất kết dính cho các thực nghiệm tạo viên xúc tác TNTs/ZnO. Kết quả thu được là viên xúc tác TNTs/ZnO có diện tích bề mặt

riêng đạt 108,5 m²/g; độ bền cơ học đạt 50 N/cm. Xúc tác TNTs/ZnO có độ bền cơ học cao một phần nhờ chất kết dính pseudo-boehmit, phần khác là nhờ sự có mặt của hệ ZnO-NF/ZnO-TM cũng đóng vai trò như chất kết dính.

Kết quả đo độ bền cơ học của các xúc tác sau khi được ngâm nước trong nhiều ngày được trình bày trong bảng 3.4.

Bảng 3.4. Kết quả đo độ bền của các xúc tác TNTs/ZnO sau khi ngâm nước

-	
Thời gian ngâm nước (ngày)	Độ bền cơ học (N/cm ²)
0	50,00
4	48,93
10	45,33
20	43,05
30	39,77

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác TNTs/ZnO trong phản ứng phân huỷ MB cho thấy xúc tác có hoạt tính cao, với độ chuyển hoá MB ở 50 phút phản ứng lần lượt đạt giá trị 95,3% và 97,2 % (tính theo COD).

3.2.3. Tổng hợp xúc tác TiO₂/SiO₂

Sự kết hợp giữa TiO_2 và SiO_2 không những tăng cường hoạt tính quang hóa của TiO_2 , mà còn tăng cường thêm các tính chất vật lý của hệ xúc tác như độ bền cơ, tăng độ truyền quang.

a. Tổng hợp sol silica



Hình 3.16. Phân bố kích thước hạt của mẫu sol silica ở [Si]=0,4M, pH=8, nhiệt độ phản ứng 60°C



Hình 3.17. Ảnh TEM của các mẫu sol silica khi: (a) Không có mặt của chất hoạt động bề mặt, (b) PEG 1000, (c) PVP K30

b. Tổng hợp sol TiO₂

Hình thái cấu trúc của hạt trong các mẫu sol được trình bày trong hình 3.18.



Hình 3.18. Hình thái cấu trúc của hạt trong các mẫu sol TiO₂: a - 0,6%; b

- 0,7%; c - 0,8%

Hàm lượng TiO2 là 0,7% được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo

Bảng 3.5. Ảnh hưởng giá trị pH của gel Ti(OH)4 tới sản phẩm cuối cùng

pН	Sản phẩm cuối cùng	pH	Sản phẩm cuối cùng
3	Không hình thành gel	7	Sol màu trong ổn định
4	Gel màu vàng trong	8	Sol màu trong ổn định
5	Gel màu vàng trong	9	Sol màu trong ổn định
6	Gel màu vàng trong	10	Sol màu trong ổn định

Do đó, giá trị pH là 8 là thích hợp để hình thành sol TiO₂ trong với kích thước hạt nhỏ nhất.

Sol TiO₂ tổng hợp ở điều kiện thích hợp trên được đánh giá hoạt tính quang hóa của lớp phủ TiO₂ trong phản ứng quang hóa oxy hóa MB dưới ánh sáng mặt trời, được trình bày trong hình 3.19.



Hình 3.19. Hoạt tính quang hóa của lớp phủ sol TiO₂

Kết quả cho thấy, lớp phủ TiO₂ có khả năng chuyển hoá đến 70% MB trong dung dịch, trong vòng 20 phút và chuyển hoá gần như hoàn toàn MB (độ chuyển hoá 99%) trong một giờ.

Xúc tác TiO₂/SiO₂ được tổng hợp trên chất nền là thanh thủy tinh có kích thước 100mm x 20mm x 2mm bằng phương pháp nhúng phủ. Giản đồ XRD của SiO₂, TiO₂, và xúc tác TiO₂/SiO₂ sau khi nung ở 500°C trong 30 phút được thể hiện trong hình 3.20.



Hình 3.20. Giản đồ XRD của SiO₂, TiO₂, và xúc tác TiO₂/SiO₂ sau khi nung ở 500°C trong 1 giờ



Hình 3.21. Phổ FTIR của xúc tác TiO₂/SiO₂ được ghi ở 4.000 - 450 cm⁻¹ Phổ hồng ngoại của xúc tác TiO₂/SiO₂ đã cung cấp đầy đủ các thông tin liên quan đến sự liên kết giữa các thành phần trong xúc tác. Hay nói cách khác TiO₂ đã gắn kết thành công trên chất nền SiO₂.

Hoạt tính quang hóa của xúc tác TiO_2/SiO_2 được trình bày trong hình 3.22



Hình 3.22. Hoạt tính xúc tác của TiO₂/SiO₂

Kết quả đánh giá hoạt tính xúc tắc cho thấy, MB gần như bị phân hủy hoàn toàn sau 60 phút. Điều này cho thấy, sự có mặt của SiO_2 trong hệ xúc tác TiO_2/SiO_2 đã cải thiện một phần hoạt tính quang hóa của xúc tác.

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích phổ UV-Vis của mẫu TiO₂/SiO₂ được trình bày trên hình 3.23.



Hình 3.23. Phổ UV- Vis của xúc tác TiO₂/SiO₂

Phổ UV- Vis của xúc tác TiO₂/SiO₂ cho thấy, sự kết hợp của TiO₂ và SiO₂ gây ra sự mở rộng vùng hấp thụ của hệ xúc tác mới theo hướng dịch chuyển sang màu đỏ trong dải quang phổ.

Tổng hợp sol TiO₂-SiO₂



Hình 3.24. Ảnh TEM các mẫu sol: (a) sol SiO₂, (b) sol TiO₂, (c) sol SiO₂-TiO₂

Hoạt tính quang hóa của sol SiO₂-TiO₂ được đánh giá thông qua phản ứng phân hủy xanh metylen. Kết quả được chỉ ra trong hình 3.25.



Hình 3.25. Hoạt tính quang hóa của sol TiO₂-SiO₂

Kết quả từ hình 3.25 cho thấy, lớp phủ TiO_2 -SiO₂ có khả năng chuyển hoá hơn 70% MB trong dụng dịch, trong vòng 20 phút và chuyển hoá gần như hoàn toàn MB (độ chuyển hoá 99%) trong một giờ.

3.3. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC

3.3.1. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác trên chất model xanh metylen

Hoạt tính quang hoá của các hệ vật liệu MWCNTs, MWCNTs/TNTs, TNTs, và TNTs/ZnO đã được đánh giá sơ bộ qua phản ứng quang phân hủy MB trong hệ xúc tác gián đoạn.



Hình 3.26. Hoạt tính quang hoá của các hệ xúc tác

Hoạt tính của TNTs đã được thể hiện sự vượt trội khi nó được kết hợp với MWCNTs hoặc ZnO. Đặc biệt, xúc tác MWCNTs/TNTs 1:1 khả năng phân huỷ MB đạt 90% trong vòng 20 phút. Kết quả này một lần nữa cho thấy, sự kết hợp giữa TNTs và MWCNTs là rất hiệu quả, mở ra những ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và xử lý môi trường.

3.3.2. Khảo sát hoạt tính của xúc tác MWCNTs/TNTs 1/1 trên phản ứng oxy hoá H₂S

Độ chuyển hóa H_2S và độ chọn lọc lưu huỳnh được xác định trên chất xúc tác 1/1 TNTs/MWCNTs khi so sánh với TNTs tinh khiết được trình bày trong hình 3.27.



Hình 3.27. Độ chuyển hoá và độ chọn lọc của phản ứng quang oxy hoá H₂S trên chất xúc tác 1/1 MWCNTs/TNTs và TNTs Các giá trị chuyển hóa được thể hiện trên hình 3.28.



Có thể nói rằng, xúc tác MWCNTs/TNTs với tỷ lệ MWCNTs/TNTs = 1/1 có tính ổn định cao hơn so với các chất xúc tác còn lại.

3.4. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH QUANG XỬ LÝ MB TRÊN HỆ THIẾT BỊ LIÊN TỤC SỬ DỤNG XÚC TÁC QUANG TNTs/ZnO

3.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu

Các kết quả nghiên cứu được trình bày trong hình 3.30. Kết quả cho thấy, với lưu lượng dòng MB thấp hơn 6.300 mL/h, độ chuyển hóa MB đạt giá trị 100%.



Hình 3.30. Sự phụ thuộc của độ chuyển hóa MB vào lưu lượng dòng 3.4.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả cho thấy, với khoảng nhiệt độ chênh lệch không nhiều, độ chuyển hóa MB thay đổi không nhiều (trong khoảng từ 93% lên 94,5%).



Hình 3.31. Độ chuyển hóa MB ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau

3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Kết quả biểu diễn trên hình 3.32 cho thấy độ chuyển hóa MB đạt cực đại ở giá trị pH trung tính (pH = 7).



Hình 3.32. Ảnh hưởng của pH đến độ chuyển hóa MB

3.4.4. Đánh giá độ bền hoạt tính của xúc tác

Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác bền hoạt tính trong suốt thời gian dài. Sau 30 ngày phản ứng liên tục, độ chuyển hóa MB chỉ giảm 4%. Với sự giảm hoạt tính như vậy, xúc tác được xem là bền hoạt tính.



Hình 3.33. Độ chuyển hóa MB theo thời gian phản ứng

3.4.5. Nghiên cứu xác định phương pháp tái sinh xúc tác

Tiến hành cho nước chảy qua lớp xúc tác với tốc độ dòng bằng lưu lượng dòng MB, kết hợp chiếu đèn để hoàn nguyên xúc tác. Kết quả đánh giá sự phụ thuộc của hiệu quả tái sinh xúc tác vào thời gian tái sinh được trình bày trong hình 3.34.



Hình 3.34. Ảnh hưởng của thời gian tái sinh đến hoạt tính xúc tác tái sinh

3.5. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH QUANG XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHÀ MÁY SẢN XUẤT BỘT GIẶT TRÊN HỆ THIẾT BỊ LIÊN TỤC

Bảng 3.6. Các chỉ tiêu hóa - sinh của nước thải chứa các hợp chất hữu cơ ô nhiễm, trước khi xử lý tinh bằng quá trình quang hoá



Hình 3.35. Sự ảnh hưởng của lưu lượng dòng đến COD của nước thải đầu

ra



Hình 3.36. COD của nước thải đầu ra ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau



Hình 3.37. Ảnh hưởng của pH xử lý đến COD của nước thải đầu ra

STT	Chỉ tiêu thử nghiệm	Kết quả sau xử lý tinh
2	TOC, mg/l	12,6
3	COD,mg/l	48,8

Bảng 3.7. Các chỉ tiêu của nước thải sau khi xử lý quang hoá

Kết quả trên bảng 3.7 cho thấy, Tổng hàm lượng các chất hữu cơ trong nước thải sau xử lý đã có sự sụt giảm đáng kể tương ứng với chỉ số TOC giảm từ 52,6 xuống còn 12,6, tương ứng 76% các chất hữu cơ đã được loại bỏ thông qua quá trình quang hóa trên xúc tác TNTs/ZnO, hay nói cách khác xúc tác TNTs/ZnO có khả năng xử lý hiệu quả các chất hữu cơ trong nước thải nhà máy sản xuất bột giặt.

KÉT LUÂN

- Đã nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng các tính chất lý hóa và đánh giá hoạt tính quang hóa của 6 hệ xúc tác quang hóa trên cơ sở nano TiO₂ tổng hợp được bao gồm: TNTs, TNTs/MWCNTs, TNTs/ZnO, TiO₂ sol, TiO₂/SiO₂, TiO₂-SiO₂. Đặc biệt, đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp ống TiO₂ nano từ TiO₂ thương mại bằng phương pháp thuỷ nhiệt động một bước và đề xuất cơ chế hình thành ống. Đây là phương pháp đơn giản, hiệu quả, cho phép tổng hợp được ống nano TiO₂ có chất lượng cao và đồng đều (đường kính khoảng 10 nm, diện tích bề mặt riêng đạt 280 m²/g).
- Đã chứng minh được hiệu ứng "hiệp trợ" synergy giữa hai thành phần MWCNTs và ống TiO₂ nano trong xúc tác MWCNTs/TNTs, góp phần làm tăng hoạt tính xúc tác so với hoạt tính của các thành phần riêng rẽ. Xác định được tỉ lệ khối lượng MWCNTs/TNTs thích hợp nhất là 1/1. Trong tổ hợp MWCNTs/TNTs, TNTs (với bề dày trung bình của thành ống khoảng 2 nm) được phân tán và gắn lên thành của MWCNTs (có bề dày 5 nm) một cách đồng đều. Kết quả nghiên cứu hoạt tính quang oxy hóa H₂S trên chất xúc tác MWCNTs/TNTs cho thấy, xúc tác thu được có hoạt tính quang hóa cao và ổn định trong một thời gian dài (1.000 phút). Đồng thời chất xúc tác này cũng có độ chọn lọc lưu huỳnh cao, đạt 100% trong khoảng 200 phút đầu tiên của phản ứng;
- Đã nghiên cứu một cách hệ thống quá trình tổng hợp sol nano TiO₂ từ TiCl₄ và xác định được các điều kiện phản ứng thích hợp. Sol TiO₂, có kích thước hạt 12 nm, hình dáng "hạt thóc", phân tán tốt, được tổng hợp ở điều kiện hàm

lượng TiO₂ 0,7%; pH= 8; nhiệt độ 97°C; thời gian 30 giờ. Xúc tác trên cơ sở sol TiO₂, được điều chế bằng phương pháp phủ sol TiO₂ lên bề mặt nền thuỷ tinh đã thể hiện hoạt tính trong phản ứng quang oxy hoá xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả này cho thấy, sol TiO₂ thu được có khả năng ứng dụng hiệu quả làm lớp phủ tự làm sạch, bằng phương pháp phủ đơn giản mà không cần qua quá trình xử lý nhiệt;

- Đã xác định được các điều kiện phản ứng thích hợp tổng hợp sol nano SiO₂ từ TEOS. Sol SiO₂ có kích thước hạt khoảng 23nm, phân tán tốt, được tổng hợp ở điều kiện nồng độ [Si]=0,4M, nhiệt độ phản ứng 60°C, pH=8.
- Đã nghiên cứu một cách hệ thống các tham số ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác quang oxy hoá trên cơ sở ZnO/TNTs, trên hệ thiết bị phản ứng liên tục, xúc tác có khả năng loại bỏ LAS trong nước thải lên đến 76%.

CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

- 1. Synthesis of titanium dioxide nanotubes via one-step dynamic hydrothermal process; Journal of Materials Science; Volume 49, Issue 16, pp 5617-5625 (2014).
- 2. Synthesis of carbon nanotube/titanate nanotube composites with photocatalytic activity for H_2S oxidation; Journal of Sulfur Chemistry, Vol 38, Issue 3, pp 264-278 (2017).
- Nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến kích thước hạt trong quá trình tổng hợp nanosilica, Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 3(43)/ 2018, 16-10
- Nghiên cứu điều chế sol TiO₂ từ tiền chất TiCl₄ ứng dụng làm xúc tác, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, số 2, 2018, 30-35