

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001:2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Vũ Thị Hiền
Giảng viên hướng dẫn: TS. Võ Hoàng Tùng
ThS. Phạm Thị Minh Thúy

HẢI PHÒNG - 2017

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**KHẢO SÁT HIỆU QUẢ XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT
NHUỘM BẰNG VẬT LIỆU NANO TITAN DIOXIT
TÂM TRÊN SỢI THỦY TINH**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Vũ Thị Hiền
Giảng viên hướng dẫn: TS. Võ Hoàng Tùng
ThS. Phạm Thị Minh Thúy**

HẢI PHÒNG - 2017

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Vũ Thị Hiền

Mã SV: 1312301034

Lớp: MT1701

Ngành: Kỹ thuật Môi Trường

Tên đề tài: Khảo sát hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng vật liệu nano titan
dioxid tẩm trên sợi thủy tinh

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên: Võ Hoàng Tùng

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Trường ĐH Dân lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ khóa luận

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên: Phạm Thị Minh Thúy

Học hàm, học vị: Thạc sĩ

Cơ quan công tác: Trường ĐH Dân Lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ khóa luận

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày.....tháng..... năm 2017

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngàytháng năm 2017

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

TS.Võ Hoàng Tùng

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2017

Hiệu trưởng

GS.TS.NGƯT *Trần Hữu Nghị*

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):

.....
.....
.....

Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2017

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

TS. Võ Hoàng Tùng

ThS. Phạm Thị Minh Thúy

LỜI CẢM ƠN

Qua 4 năm học tập và rèn luyện ở trường ĐH Dân Lập Hải Phòng, được sự chỉ bảo và giảng dạy các thầy cô đã truyền đạt cho em kiến thức về lý thuyết và thực hành trong suốt thời gian học ở trường. Cùng với sự nỗ lực của bản thân, em đã hoàn thành khóa luận tốt nghiệp của mình.

Từ những kết quả này đạt được này em xin chân thành cảm ơn:

Thầy cô trường DH Dân Lập Hải Phòng đã truyền cho em những kiến thức bổ ích trong thời gian qua. Đặc biệt là TS. Võ Hoàng Tùng và ThS. Phạm Thị Minh Thúy giảng viên khoa Môi Trường đã tận tình hướng dẫn em hoàn thành tốt báo cáo tốt nghiệp này.

Khoa Môi Trường - Trường ĐH Dân Lập Hải Phòng đã tạo điều kiện tốt nhất để em hoàn thành nghiên cứu tại phòng thí nghiệm.

Cuối cùng em kính chúc thầy cô dồi dào sức khỏe và thành công trong sự nghiệp cao quý.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng , ngày...Tháng...Năm

Sinh viên

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	2
1.1. Tổng quan về nước thải dệt nhuộm trong công nghiệp	2
1.1.1. Các nguồn phát sinh nước thải và đặc tính ô nhiễm của nước thải dệt nhuộm	2
1.1.2. Phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm công nghiệp	4
1.2. Giới thiệu về Nano	5
1.2.1. Vật liệu nano là gì	5
1.2.2. Tính chất	6
1.3. Giới thiệu về Nano Titanoxit	7
1.3.1. Giới thiệu vật liệu TiO_2	7
1.3.2. Cấu trúc vật liệu TiO_2	7
1.3.3. Tính chất hóa học của TiO_2	9
1.3.4. Tính chất xúc tác quang hóa của TiO_2	9
1.3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của TiO_2	10
1.3.6. Nguyên lý cơ bản của xúc tác quang hóa bằng TiO_2	11
1.4. Ứng dụng	14
1.4.1. Ứng dụng của TiO_2	14
1.4.2. Vật liệu tự làm sạch	14
1.4.3. Các vật liệu chống bám sương	14
1.4.4. Sản phẩm diệt khuẩn, khử trùng, chống rêu mốc	14
1.4.5. Tiêu diệt các tế bào ung thư	15
1.4.6. Sản xuất nguồn năng lượng sạch H_2	15
1.4.7. Khử mùi, làm sạch không khí	15
1.4.8. Xử lý nước nhiễm bẩn	15
1.4.9. Ứng dụng TiO_2 trong xử lý nước thải dệt nhuộm	15
1.5. Giới thiệu về phương pháp tẩm vật liệu nano trên bề mặt chất mang	19
1.5.1. Các chất mang nano titan dioxid	19

1.5.2. Các loại chất mang	20
1.5.3. Các kỹ thuật cố định xúc tác quang hóa TiO ₂ lên vật liệu mang	21
CHƯƠNG II: THÍ NGHIỆM	23
2.1. Thiết bị dụng cụ và hóa chất cần thiết	23
2.1.1. Thiết bị	23
2.1.2. Dụng cụ	23
2.1.3. Hóa chất.....	23
2.2. Nội dung thực nghiệm.....	24
2.3. Các bước tiến hành.....	24
2.4. Quy trình xây dựng đường chuẩn bằng phương pháp trắc quang.....	25
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ	27
3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý của vật liệu	27
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Titanium isopropoxide đến hiệu quả xử lý của vật liệu	32
KẾT LUẬN	39
TÀI LIỆU THAM KHẢO	40

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 : Sơ đồ nguyên lý công nghệ dệt nhuộm và các nguồn nước thải	3
Hình 1.2. Các dạng thù hình của TiO_2	8
Hình 1.3: Phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt TiO_2	13
Hình 2.1: Hình ảnh quá trình khuấy mẫu	24
Hình 2.2: Hình ảnh sợi thủy tinh sau khi nhúng vào dung dịch	25
Hình 2.3: Đồ thị đường chuẩn metyl xanh.....	26
Hình 3.1: Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 0,5ml)	27
Hình 3.2: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 0,5ml).....	28
Hình 3.3 Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 1ml) ..	28
Hình 3.4: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 1ml).....	29
Hình 3.5: Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 1,5ml)	30
Hình 3.6: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 1,5ml).....	30
Hình 3.7: Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 2ml)	31
Hình 3.8: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 2ml).....	32
Hình 3.9: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (30 phút)	32
Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn nồng độ metyl xanh của các mẫu có nồng độ $Ti(OC_3H_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 30 phút	33
Hình 3.11: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (60 phút)	34
Hình 3.12: Đồ thị biểu diễn nồng độ metyl xanh của các mẫu có nồng độ $Ti(OC_3H_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 60 phút	34
Hình 3.13: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (90 phút)	35
Hình 3.14: Đồ thị biểu diễn nồng độ metyl xanh của các mẫu có nồng độ $Ti(OC_3H_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 90 phút	36
Hình 3.15: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (120 phút)	36
Hình 3.16: Đồ thị biểu diễn nồng độ metyl xanh của các mẫu có nồng độ $Ti(OC_3H_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 120 phút	37

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Nguồn phát sinh và đặc tính nước thải dệt nhuộm.....	4
Bảng 1.2: Kích thước tối hạn của một số tính chất.....	6
Bảng 1.3: Một số tính chất vật lý của TiO_2 , dạng anatase và rutile.....	8
Bảng 1.4: Tóm tắt các kết quả nghiên cứu ứng dụng TiO_2 trong xử lý nước thải dệt nhuộm.....	18
Bảng 2.1: Danh mục thiết bị cần thiết.....	23
Bảng 2.2: Xây dựng đường chuẩn.....	25
Bảng 3.1: Nồng độ metyl xanh theo thời gian dịch (mẫu 0,5ml)	27
Bảng 3.2: Nồng độ metyl xanh theo thời gian khác nhau (mẫu 1ml).....	28
Bảng 3.3: Nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 1,5ml)	29
Bảng 3.4: Nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 2ml)	31
Bảng 3.5: Nồng độ metyl xanh khi khuấy dung dịch trong 30phút.....	32
Bảng 3.6: Nồng độ metyl xanh khi khuấy dung dịch trong 60 phút.....	33
Bảng 3.7: Nồng độ metyl xanh khi khuấy dung dịch trong 90 phút.....	35
Bảng 3.8: Nồng độ metyl xanh khi khuấy dung dịch trong 120 phút.....	36
Bảng 3.9: Hiệu suất xử lý.....	37

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

λ	Bước sóng ánh sáng
BTNMT	Bộ tài nguyên môi trường
BOD	Nhu cầu Oxy sinh học
COD	Nhu cầu oxy hóa học
CB	Vùng dẫn của chất bán dẫn
e^-	Điện tử vùng dẫn
E_g	Năng lượng vùng cấm
h^+	Lỗ trống trong vùng hóa trị
VB	Vùng hóa trị của chất bán dẫn
TOC	Tổng cacbon hữu cơ
AC	Than hoạt tính
UV	Vùng bức xạ tử ngoại

LỜI MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường nước đang là vấn đề không chỉ của Việt Nam mà là vấn đề mang tính toàn cầu. Nguồn nước trên toàn thế giới đang bị ô nhiễm trầm trọng bởi các hoạt động sản xuất, các ngành nghề và sinh hoạt.

Hiện nay ngành dệt may đang giữ một vai trò quan trọng trong nền kinh tế của Việt Nam. Bên cạnh những đóng góp to lớn vào sự phát triển của đất nước, ngành dệt may cũng mang tới không ít tác động tiêu cực đến môi trường, đặc biệt là nước thải từ quá trình sản xuất. Hàng năm, ngành dệt may nói chung và dệt nhuộm nói riêng đang thải vào môi trường một lượng nước thải lớn với nồng độ ô nhiễm cao.

Nước thải dệt nhuộm đặc biệt nước thải từ một số công đoạn như nhuộm nấu có độ ô nhiễm cao. Về cơ bản nước thải dệt nhuộm thường có nhiệt độ, độ màu, pH, BOD và COD cao, chứa nhiều chất hữu cơ mang màu, có cấu trúc bền, khó phân hủy sinh học và có độc tính cao đối với người, động vật và thực vật. Vì vậy ô nhiễm nước thải trong ngành dệt nhuộm là vấn đề cần được quan tâm và giải quyết, nhằm bảo vệ sức khỏe cộng đồng và môi trường sinh thái.

Trong nước thải dệt nhuộm có chứa nhiều thành phần phức tạp và khó phân hủy sinh học, do đó để xử lý hiệu quả, loại màu của thuốc nhuộm có trong nước thải này thường phải kết hợp nhiều công nghệ xử lý khác nhau như vật lý, hóa học, sinh học, hấp phụ trên than hoạt tính, đông keo tụ theo sau là quá trình lắng hoặc tuyển nổi khi hòa tan.

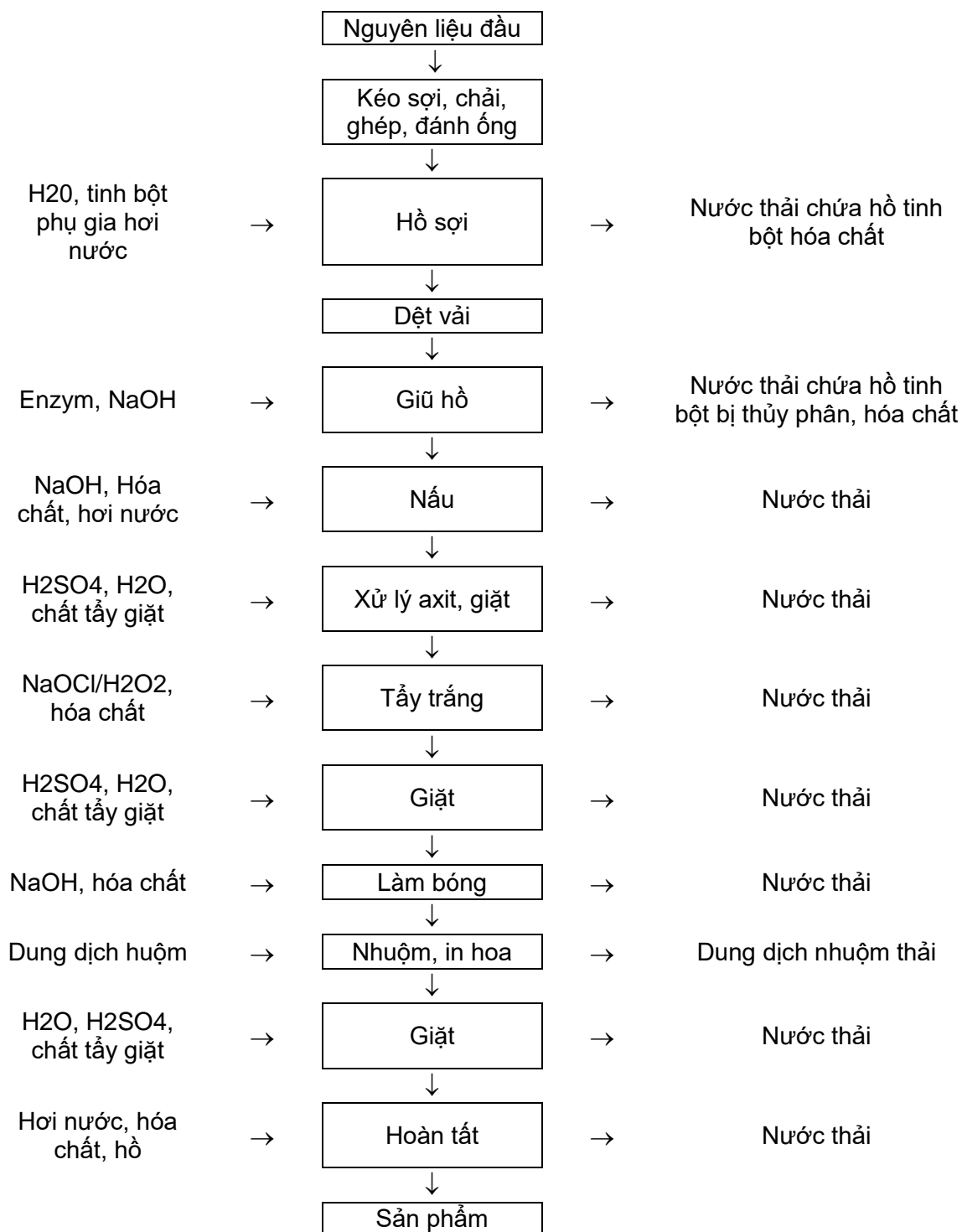
Hiện nay có rất nhiều phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm được đưa ra. Một trong những phương pháp đang được các nhà khoa học quan tâm là ứng dụng các vật liệu Nano (nano materials) vào xử lý nước ô nhiễm, đặc biệt là nước thải dệt nhuộm.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN**1.1. Tổng quan về nước thải dệt nhuộm trong công nghiệp**

Ngành dệt nhuộm là ngành công nghiệp đa sản phẩm, được áp dụng nhiều quy trình sản xuất khác nhau, trong đó nhiều hóa chất và nguyên vật liệu được sử dụng. Nước thải dệt nhuộm đặc biệt nước thải từ công đoạn nhuộm có chứa các chất hữu cơ khó phân hủy, độ màu và độ ô nhiễm cao, có độc tính đối với con người và sinh vật. Vì vậy xử lý nước thải đang là vấn đề cấp thiết.

1.1.1. Các nguồn phát sinh nước thải và đặc tính ô nhiễm của nước thải dệt nhuộm

Nguồn phát sinh nước thải dệt nhuộm



Hình 1.1 : Sơ đồ nguyên lý công nghệ dệt nhuộm và các nguồn nước thải

Bảng 1.1: Nguồn phát sinh và đặc tính nước thải dệt nhuộm

STT	Công đoạn	Chất ô nhiễm trong nước thải	Đặc tính của nước thải
1	Hồ sợi, rũ hồ	Tinh bột glucozo, cacboxyt metyl, cellulose, polyvinl alcohol, nhựa, sáp và chất béo	BOD cao (chiếm 34-50% tổng tải lượng BOD)
2	Nấu	NaOH, chất sáp và dầu mỡ, tro, soda, natri silicat, xơ sợi vụn,...	Độ kiềm cao, màu tối, BOD cao (30% tổng tải lượng BOD)
3	Tẩy trắng	Hypoclorit, hợp chất chứa clo, NaOH, AOX,...	Độ kiềm cao, BOD thấp (5% tổng tải lượng BOD)
4	Làm bóng	NaOH, tạp chất	Độ kiềm cao, BOD thấp
5	Nhuộm	Các loại thuốc nhuộm, axit axetic, các muối kim loại...	Độ màu cao, BOD cao, TS cao
6	In	Chất màu, tinh bột, dầu, đất sét, muối, kim loại,...	Độ màu cao, BOD cao, dầu mỡ
7	Hoàn tất	Vết tinh bột, mỡ động vật, muối	Kiềm nhẹ, BOD thấp, TS thấp

1.1.2. Phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm công nghiệp

Có thể phân chia các dòng thải của nước thải dệt nhuộm tùy theo mức độ ô nhiễm như sau:

- ❖ Dòng ô nhiễm nặng gồm dịch nấu thải, dịch nhuộm thải, nước giặt đầu của công đoạn
- ❖ Dòng ô nhiễm vừa như nước giặt ở các giai đoạn trung gian
- ❖ Dòng ô nhiễm nhẹ như nước làm nguội, nước giặt cuối, dòng thải ô nhiễm nhẹ có thể xử lý sơ bộ để tuần hoàn sử dụng lại cho sản xuất

Các phương pháp được áp dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm:

Cơ học: Sàng, lọc, lắng để tách các hợp chất thô như cặn, xơ sợi rác

Hoá học và hóa lý: phương pháp oxy hóa, hấp phụ à điện hóa để khử màu thuốc nhuộm

Sinh học: để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học như một số loại thuốc nhuộm, hồ tinh bột, hay các tạp chất tách từ sợi.

1.2. Giới thiệu về Nano

1.2.1. Vật liệu nano là gì

Vật liệu nano là loại vật liệu có cấu trúc các hạt, các sợi, các ống, các tấm mỏng... có kích thước đặc trưng từ khoảng 1 nanomet đến 100 nanomet^[2]

Vật liệu Nano là một trong những lĩnh vực nghiên cứu đỉnh cao sôi động nhất trong thời gian gần đây

vật liệu có kích thước rất nhỏ và trong đó có ít nhất một chiều có kích thước nano. Vật liệu nano có khe hở các phân tử đạt đến nanomet từ đó có khả năng xử lý các chất ô nhiễm có trong nước mà vẫn giữ được các thành phần cơ bản trong nước.

Nano được nói đến là một phần tử của cái gì đó, ví dụ một nano dây là một khoảng thời gian bằng một phần tỷ của một giây. Còn nano mà chúng ta dùng ở đây có nghĩa là nano mét, một phần tỷ của một mét. Nói một cách rõ hơn là vật liệu chất rắn có kích thước nm vì yếu tố quan trọng nhất mà chúng ta sẽ làm việc là vật liệu ở trạng thái rắn. Vật liệu nano là thuật ngữ khá phổ biến nhưng không phải ai cũng biết khái niệm rõ ràng về thuật ngữ đó. Để hiểu rõ chúng ta cần biết hai khái niệm có liên quan khoa học nano (nanoscience) và công nghệ nano (nanotechnology). Theo Viện hàn lâm hoàng gia Anh quốc thì : Khoa học nano là ngành khoa học nghiên cứu về các hiện tượng và sự can thiệp (manipulation) vào vật liệu tại các quy mô nguyên tử, phân tử và đại phân tử. Tại các quy mô đó, tính chất của vật liệu khác hẳn với tính chất của chúng tại các quy mô lớn hơn. Công nghệ nano là việc thiết kế, phân tích đặc trưng, chế tạo và ứng dụng các cấu trúc, thiết bị, và hệ thống bằng việc điều khiển hình dáng và kích thước trên quy mô nano mét. Kích thước của vật liệu nano khá rộng, từ vài nm đến vài trăm nm. Vật liệu nano bắt nguồn từ kích thước của chúng rất nhỏ bé có thể so sánh với các kích thước tới hạn của nhiều tính chất hóa lý của vật liệu và đó là

tính chất thú vị của vật liệu. Ví dụ một quả cầu có bán kính bằng quả bóng bàn thì thể tích đó đủ để làm ra rất nhiều hạt nano có kích thước 10 nm, nếu ta xếp các hạt đó thành một hàng dài kế tiếp nhau thì độ dài của chúng bằng một ngàn lần chu vi của trái đất.

1.2.2. Tính chất

Bắt nguồn từ kích thước nhỏ bé vậy nên vật liệu nano có tính chất khá thú vị có thể so sánh với các kích thước tới hạn của nhiều tính chất hóa lý của vật liệu. Chỉ là vấn đề kích thước thôi thì chưa đủ, điều đáng nói ở đây là kích thước tới hạn của vật liệu nano đủ nhỏ để có thể so sánh với các kích thước tới hạn của một số tính chất (Bảng 2). Vật liệu nano nằm giữa tính chất lượng tử của nguyên tử và tính chất khối của vật liệu^[1].

Bảng 1.2: Kích thước tới hạn của một số tính chất

	Tính chất	Độ dài tới hạn (nm)
Điện	Bước sóng điện từ	10-100
	Quãng đường tự do trung bình	1-100
	Hiệu ứng đường ngầm	1-10
Từ	Vách đô men	10-100
	Quãng đường tán xạ spin	1-100
Quang	Hố lượng tử	1-100
	Độ dài suy giảm	10-100
	Độ sâu bề mặt kim loại	10-100
Siêu dẫn	Độ dài liên kết cặp Cooper	0.1-100
	Độ thâm thấu Meisner	1-100
Cơ	Tương tác bất định xử	1-1000
	Biên hạt	1-10
	Bán kính khởi động đứt vỡ	1-100
	Sai hỏng mầm	0.1-10
	Độ nhẵn bề mặt	1-10
Xúc tác	Hình học topo bề mặt	1-10
Siêu phân tử	Độ dài Kuhn	1-100
	Cấu trúc nhị cấp	1-10
	Cấu trúc tam cấp	10-1000
Miễn dịch	Nhận biết phân tử	1-10

1.3. Giới thiệu về Nano Titanoxit

1.3.1. Giới thiệu vật liệu TiO_2

Các phản ứng quang hóa trên bề mặt TiO_2 đã thu hút nhiều sự chú ý về việc ứng dụng thực tế để làm sạch môi trường như làm sạch gạch, kính,... TiO_2 có những lợi thế của sự ổn định hóa học cao, không gây độc, giá thành tương đối thấp, nhưng một bất lợi lớn là chỉ có ánh sáng tử ngoại (chiếm 4% bức xạ mặt trời) được sử dụng cho các phản ứng quang hóa. Vì vậy nó là sự quan tâm rất lớn nhằm tìm cách mở rộng vùng bước sóng hấp thụ của TiO_2 sang vùng nhìn thấy mà không làm giảm hạt tính quang và để sử dụng có hiệu quả hơn đặc tính quang xúc tác của loại vật liệu này. Những nghiên cứu về cấu trúc vật liệu TiO_2 pha tạp đã chứng minh rằng tính chất và đặc điểm cấu trúc vật liệu TiO_2 hoàn toàn có thể thay thế một phần các ion titan bằng các ion của các nguyên tố khác. Hướng nghiên cứu này nhằm mục đích mở rộng các ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực chế tạo vật liệu xử lý môi trường, vật liệu xây dựng thân thiện môi trường, năng lượng sạch... trong điều kiện chiếu sáng thông thường mà không cần bổ sung nguồn sáng tử ngoại (UV).

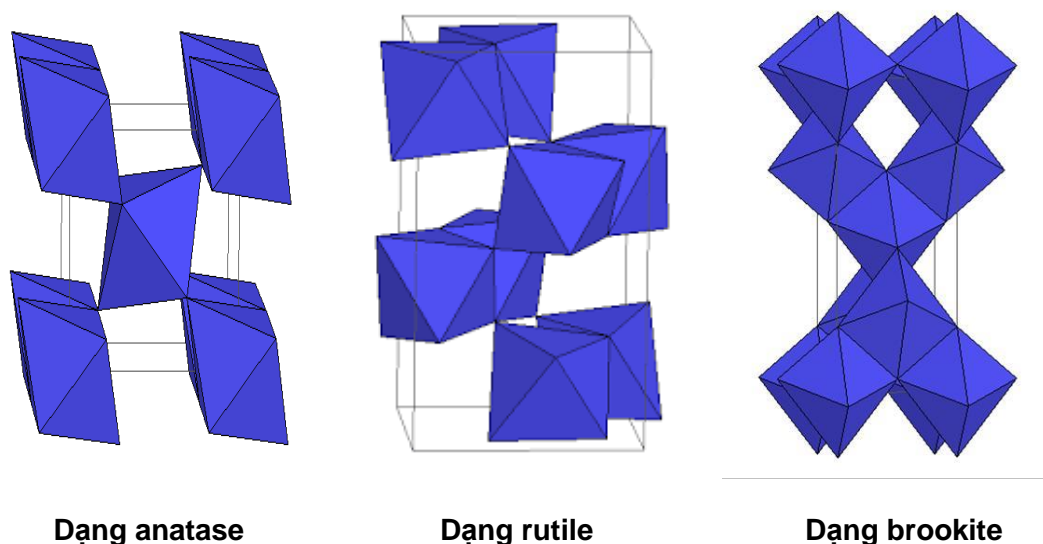
1.3.2. Cấu trúc vật liệu TiO_2

Titan dioxit là chất rắn màu trắng, khi nung nóng có màu vàng khi làm lạnh trở lại màu trắng. Khối lượng phân tử là 79,87 g/mol, trọng lượng riêng từ 4,13-4,25 g/cm³ TiO_2 có độ cứng cao khó nóng chảy ($T_{nc}=1870^\circ\text{C}$), không tan trong nước và các axit như axit sunfuric và clohydric... ngay cả khi đun nóng^[5].

❖ Các dạng thù hình của TiO_2

Titan dioxit có 3 dạng thù hình chính rutile, anatase và brookite và có cấu trúc tinh thể khác nhau

- Rutile có dạng tinh thể tứ phương
- Anatase có mạng tinh thể tứ phương sai lệch
- Brookite có mạng lưới tinh thể trục thoi



Hình 1.2. Các dạng thù hình của TiO_2

Cấu trúc tinh thể của TiO_2

Cấu trúc mạng lưới tinh thể của rutile, anatase đều được xây dựng từ các đa diện phối trí tám mặt (octahedral) TiO_6 nối với nhau qua cạnh hoặc qua đỉnh oxy chung, mỗi Ti_4^+ được bao quanh bởi 8 mặt tạo bởi 6 ion O_2^- . Đối với rutile, các bát diện hơi lệch về dạng thoi, được sắp xếp không đồng đều, trong khi độ sai lệch của các bát diện còn kém đối xứng hơn hệ trục thoi.

Ngoài 3 thù hình nói trên thì TiO_2 còn tồn tại ở dạng vô định hình nhưng không bền do để lâu trong không khí ở nhiệt độ phòng hoặc khi được nung nóng thì chuyển sang dạng anatase. Dạng vô định hình đó được điều chế bằng cách thủy phân muối vô cơ Ti_4^+ hoặc các dạng hợp chất hữu cơ titan trong nước ở nhiệt độ thấp thu được kết tủa TiO_2 vô định hình. Trong các dạng thù hình TiO_2 thì dạng anatase thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn các dạng còn lại.

Bảng 1.3: Một số tính chất vật lý của TiO_2 , dạng anatase và rutile

STT	Tính chất vật lý	Anatase	Rutile
1	Cấu trúc tinh thể	Tứ phương	Tứ phương
2	Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$)	1800	1850
3	Khối lượng riêng (g/cm^3)	3,84	4,20
4	Độ cứng Mohs	5,5-6,0	6-7
5	Chỉ số khúc xạ	2,54	2,75
6	Hằng số điện môi	31	114
7	Nhiệt dung riêng ($\text{cal}/\text{mol}^{\circ}\text{C}$)	12,96	13,2
8	Mức năng lượng vùng cấm (eV)	3,25	3,05

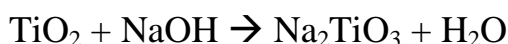
1.3.3. Tính chất hóa học của TiO_2

TiO_2 là hợp chất khá trơ về mặt hóa học, không tác dụng với nước, dung dịch loãng của axit và kiềm. TiO_2 tác dụng chậm với H_2SO_4 nồng độ cao khi đun nóng lâu và tác dụng với kiềm nóng chảy.

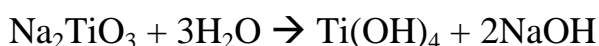
Trong dung dịch H_2SO_4 đặc thì



Với kiềm nóng chảy thì tùy thuộc vào nồng độ MOH sẽ tạo thành M_xTiO_y khác nhau.



Do tính axit yếu và bazơ yếu của các titanat và titanil nên chúng bị phân hủy mạnh trong nước



Sản phẩm của phản ứng là axit metatitanic. Đó là hợp chất có cấu trúc polyme mà thành phần và tính chất biến đổi trong khoảng rộng, tùy thuộc vào điều kiện điều chế. Khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp 2 dạng axit α -titanat và β -titanic được tạo thành và hợp chất polyme trong đó có các bát diện $\text{Ti}(\text{OH})_6$ liên kết với nhau qua cầu nối OH, dạng β -titanic khó tan trong cả axit và kiềm do sự mất nước và chuyển từ cầu nối OH trong dạng α sang dạng β .



1.3.4. Tính chất xúc tác quang hóa của TiO_2

TiO_2 là chất bán dẫn cảm quang có nhiều đặc điểm của chất xúc tác quang hóa tốt. Xúc tác quang hóa là chất có tác dụng thúc đẩy nhanh phản ứng hóa học dưới tác dụng của ánh sáng.

Đặc điểm các chất xúc tác quang hóa tốt:

- ❖ Có chiều rộng vùng cấm không quá lớn để có thể sử dụng được ánh sáng nhìn thấy hoặc vùng UV gần.
- ❖ Trơ về mặt hóa học và sinh học
- ❖ Có hoạt tính xúc tác ổn định, bền vững

- ❖ Rẻ tiền không độc hại

1.3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của TiO₂

- Hiệu ứng tái hợp electron - lỗ trống

Tốc độ tái hợp của electron và lỗ trống phải nhỏ trong phản ứng xúc tác vì cặp e và h⁺ quang sinh tái hợp sẽ không tham gia phản ứng hóa học với các chất hấp thụ trên bề mặt nữa.

- ❖ Hoạt tính xúc tác của TiO₂ anatase và rutile

Trong quá trình xúc tác, năng lượng cần cung cấp cho rutile là 3,05 eV, anatase là 3,29 eV, nhờ vào giá trị năng lượng của vùng cấm lớn hơn, trong hầu hết các phản ứng quang hóa xúc tác với oxy là tác nhân oxy hóa anatase thể hiện hoạt tính cao hơn rutile. Khi có những tác nhân oxy khác như Ag⁺, H₂O₂ thì rutile lại cho thấy khả năng xúc tác quang hóa cao hơn anatase.

Sự khác biệt giữa hoạt tính quang hóa của anatase và rutile có thể xuất phát từ những sai khác về vị trí vùng dẫn (dương hơn với rutile) và về tốc độ tái hợp electron - Lỗ trống (nhanh hơn trong trường hợp của rutile).

- ❖ Nhiệt độ

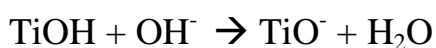
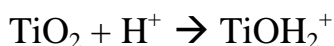
Phản ứng quang hóa không nhạy với sự thay đổi nhiệt độ. Chất xúc tác được kích thích bằng photon ánh sáng nên không đòi hỏi sự hoạt hóa bằng nhiệt độ. Vì năng lượng hoạt hóa thực tế rất nhỏ nên ảnh hưởng tới nhiệt độ thấp. Không cần nhiệt độ là một thuận lợi của phản ứng quang hóa xúc tác đặc biệt ứng dụng cho lĩnh vực xử lý môi trường. Nhiệt độ thích hợp là từ 20-80°C.

- ❖ Khối lượng xúc tác

Vận tốc phản ứng liên quan đến khối lượng xúc tác ban đầu, khi khối lượng chất xúc tác tăng vận tốc phản ứng tăng nhưng tăng đến một giá trị nào đó thì vận tốc phản ứng không còn phụ thuộc vào khối lượng nữa.

- ❖ Ảnh hưởng của pH môi trường

pH ảnh hưởng đến trạng thái ion hóa bề mặt TiO₂ theo các phản ứng:



Trạng thái này tác động đến các phân tử chất cần phân hủy, sự thay đổi pH ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ các chất này lên bề mặt xúc tác.

❖ Hiệu ứng bề mặt

Tốc độ phản ứng giữa các electron và lỗ trống với các chất nhanh hơn khi diện tích bề mặt lớn với mật độ các chất trên bề mặt không đổi bởi số lượng các chất bao quanh cặp electron - lỗ trống nhiều hơn. Theo đó thì diện tích bề mặt càng lớn thì hoạt động quang hóa càng cao.

1.3.6. Nguyên lý cơ bản của xúc tác quang hóa bằng TiO_2

Phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi có bức xạ ánh sáng với năng lượng ánh sáng đủ lớn sẽ phá vỡ liên kết hóa học trong chất phản ứng. Khi năng lượng ánh sáng bức xạ nhỏ hơn năng lượng liên kết hóa học, phản ứng quang hóa chỉ xảy ra khi có chất xúc tác quang. Trong quá trình bức xạ quang, các chất xúc tác thường sinh ra các hạt có khả năng oxy hóa và khử mạnh. Các hạt bán dẫn có chứa trong một hệ xúc tác quang dị thể đóng vai trò xúc tác quang. Từ trạng thái này khơi mào cho các trạng thái tiếp theo như các phản ứng oxy hóa khử và biến đổi phân tử. Sự chênh lệch năng lượng giữa mức năng lượng thấp nhất của vùng dẫn (CB) và mức năng lượng cao nhất của vùng hóa trị (VB) được gọi là khe năng lượng vùng cấm E_g . Nó tương đương với năng lượng tối thiểu của ánh sáng cần làm cho vật liệu trở lên dẫn điện.

Các electron trong vùng hóa trị sẽ được kích thích và đủ năng lượng để nhảy lên một mức năng lượng cao hơn trong vùng dẫn khi hạt bán dẫn được chiếu sáng bởi nguồn năng lượng $h\nu$ lớn hơn năng lượng vùng cấm. Kết quả trên vùng dẫn có các electron (e^-) mang điện tích âm và trên vùng hóa trị sẽ xuất hiện các lỗ trống mang điện tích dương (h^+). Tuy nhiên electron có khuynh hướng nhảy trở lại vùng hóa trị để kết hợp lại với lỗ trống, cùng với việc giải phóng năng lượng ở dạng photon hoặc nhiệt năng, hoặc có thể tham gia vào các phản ứng truyền điện tử (phản ứng oxy – hóa khử) với các chất trong dung dịch do mức năng lượng trong vùng hóa trị thấp^[4].

Bức xạ phải có bước sóng λ bằng hay thấp hơn bước sóng tương ứng với E_g , mới có thể kích hoạt chất xúc tác bán dẫn, được tính toán theo phương trình planck:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}$$

Trong đó:

- E_g là năng lượng vùng cấm
- h là hằng số planck
- c là vận tốc ánh sáng

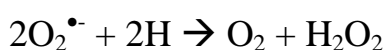
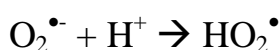
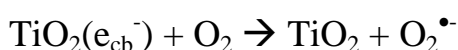
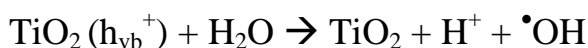
Mặt khác, để các phản ứng oxy hóa xảy ra trên bề mặt bán dẫn, biên năng lượng vùng hóa trị VB của xúc tác phải có thế oxy hóa cao hơn thế oxy hóa của chất phản ứng trong điều kiện khảo sát.

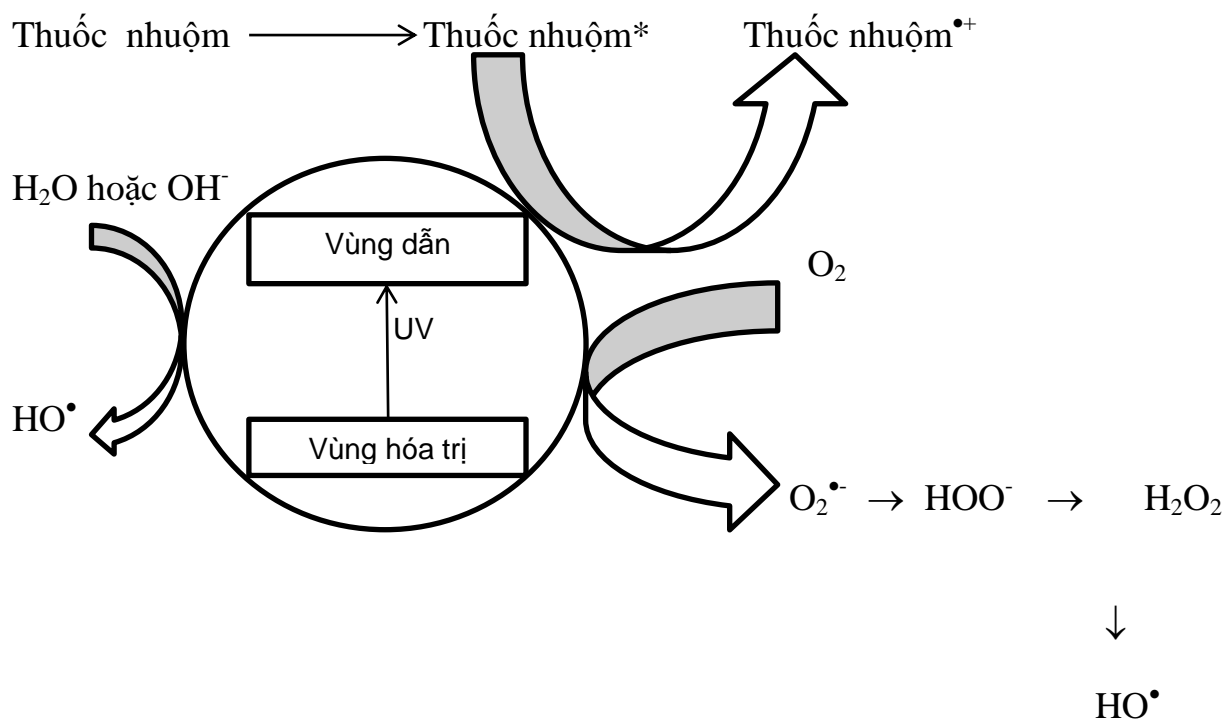
Thế oxy hóa khử của VB và CB của TiO_2 tương ứng là +3,1 và -0,1V^[4]. TiO_2 (dạng antase) có độ rộng năng lượng vùng cấm $E_g = 3,2$ eV nên vật liệu bán dẫn TiO_2 có thể hấp thụ được bức xạ tử ngoại gần ($\lambda < 387,5$ nm).

TiO_2 sẽ hấp thụ các photon ($h\nu$) nên khi có các điện tử e^- trong vùng hóa trị sẽ bị kích thích và nhảy lên vùng dẫn, để lại một lỗ trống h^+ có điện tích dương trong vùng hoá trị, khi được chiếu sáng bởi ánh sáng có năng lượng bằng hoặc năng lượng có vùng cấm ($\lambda < 387,5$ nm). Đồng thời khi có sự hiện diện của chất hữu cơ hấp phụ lên, trên bề mặt TiO_2 , tùy thuộc vào thế oxy hóa khử của chất hữu cơ hấp phụ lên, trên bề mặt TiO_2 xảy ra các quá trình truyền điện tử :



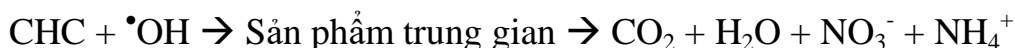
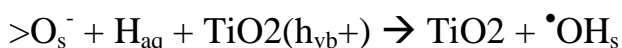
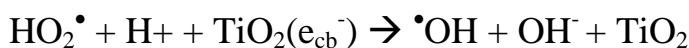
Cặp điện tử và lỗ trống sinh ra di chuyển đến bề mặt chất xúc tác, tại đó chúng phản ứng với nhóm hydroxyl bề mặt hoặc nước và oxy hòa tan để tạo thành các gốc hydroxyl, peroxyit và superoxit theo các phương trình:





Hình 1.3: Phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt TiO₂

Các gốc [•]OH có thể bị quang oxy hóa qua quá trình khử điện tử của HO₂[•] với điện tử CB. Lỗ trống sinh ra có thể phản ứng với các ion oxy của mạng TiO₂ để tạo thành các gốc [•]OH. Những gốc này có thể tiếp tục phản ứng với các phân tử hữu cơ để thực hiện phản ứng khoáng hóa hoàn toàn với sự hình thành CO₂, H₂O và nito vô cơ^[5].



Trong những năm gần đây, titan dioxit(TiO₂) được sử dụng như một xúc tác quang hóa để xử lý ô nhiễm môi trường, đặc biệt là để loại các hợp chất độc hại trong nước thải^[3].

Titan oxit là một trong những chất xúc tác quang hợp quan trọng vì hoạt tính cao, ổn định hóa học, chống lại sự ăn mòn, độc tính thấp, không ô nhiễm và sẵn có chi phí thấp đặc biệt là giải độc trong nước và không khí. Tuy nhiên những thiếu sót của các hóa chất xúc tác bột thường là hiệu quả thấp trong việc sử dụng ánh sáng, khó khuấy và tách ra trong quá trình chuẩn bị. Những bất lợi của

TiO₂ dẫn đến hiệu suất thấp trong hoạt động xúc tác quang học trong ứng dụng thực tế.

1.4. Ứng dụng

1.4.1. Ứng dụng của TiO₂

Với vai trò là chất xúc quang những lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng chính của vật liệu TiO₂ có thể kể đến là: quá trình tự làm sạch, diệt khuẩn, virus và nấm mốc, khử mùi độc hại để làm sạch không khí, xử lý nước nhiễm bẩn, chống tạo sương mù trên lớp kính và tiêu diệt những tế bào ung thư.

1.4.2. Vật liệu tự làm sạch

Ta có thể chế tạo các vật liệu tự làm sạch như sơn, gạch men, các tấm kính...Đó là khía cạnh khá độc đáo của TiO₂. Về bản chất chúng đều được tạo ra từ những hạt TiO₂ có kích thước nano phân tán trong huyền phù hoặc nhũ tương với dung môi là nước. Ví dụ trên các cửa kính được tráng một lớp TiO₂ siêu mỏng, vẫn có khả năng cho ánh sáng đi qua nhưng lại hấp thụ tia tử ngoại để phân hủy các hạt bụi nhỏ, các hạt dầu mỡ...Các vết bẩn này khi có mưa dễ dàng bị loại bỏ, đó là ái lực lớn của bề mặt với nước, sẽ tạo ra một lớp nước mỏng trên bề mặt.

1.4.3. Các vật liệu chống bám sương

Hiện tượng mà ta thường thấy đó là trên bề mặt các gạch men, kính thường có hơi nước phù thành lớp sương và đọng thành các giọt nước nhỏ gây mờ kính. Sản phẩm gạch men, kính được phủ một lớp mỏng TiO₂ kết hợp với một số chất phụ gia thích hợp sẽ kéo các giọt nước trên bề mặt trải dàn ra thành một mặt phẳng đều và ánh sáng có thể truyền qua mà không gây biến dạng hình ảnh.

1.4.4. Sản phẩm diệt khuẩn, khử trùng, chống rêu mốc

Bằng việc khử một lớp phim mỏng TiO₂ lên bề mặt các vật liệu như gạch men, sơn tường...dưới tác động của tia cực tím có thể xảy ra phản ứng quang hóa tạo ra các tác nhân oxy hóa mạnh (mạnh gấp trăm lần so với các tác nhân khử trùng bình thường như chlor, ozon) tiêu diệt vi khuẩn, nấm mốc. Các sản

phẩm trên được dùng phổ biến ở các công trình đòi hỏi yêu cầu vệ sinh cao như bệnh viện, phòng vô trùng.

1.4.5. Tiêu diệt các tế bào ung thư

TiO₂ ở dạng hạt nano sẽ được đưa vào cơ thể, tiếp cận các tế bào ung thư. Tia UV được dẫn thông qua sợi thủy tinh quang học và chiếu trực tiếp trên các hạt TiO₂. Các tác nhân oxy hóa mạnh có khả năng tiêu diệt các tế bào ung thư nhờ phản ứng quang xúc tác.

1.4.6. Sản xuất nguồn năng lượng sạch H₂

Nguồn năng lượng hóa thạch đang dần cạn kiệt nên đòi hỏi tìm ra nguồn năng lượng mới, sạch, thân thiện môi trường. H₂ đang được xem là giải pháp hữu hiệu, vừa đảm bảo nguồn năng lượng lớn, sạch vì chỉ tạo ra sản phẩm phụ là H₂O. Thông qua phản ứng xúc tác quang TiO₂/UV sẽ tạo ra H₂ có thể thu hồi làm nguyên liệu.

1.4.7. Khử mùi, làm sạch không khí

Vật liệu TiO₂ được lắp chứa trong nhiều máy điều hòa nhiệt độ với chức năng tiêu diệt vi khuẩn, nấm mốc và các khí ô nhiễm. Các nghiên cứu cho thấy vật liệu TiO₂ có khả năng xử lý Nox, các dung môi hữu cơ, các khí phát sinh mùi và khói thuốc lá.

1.4.8. Xử lý nước nhiễm bẩn

Do khả năng sản sinh các gốc oxy hóa - khử mạnh khi có mặt UV vật liệu TiO₂ đang được xem là hướng mới trong xử lý các thành phần ô nhiễm trong nước.

TiO₂ được ứng dụng để xử lý nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ, tiêu diệt vi khuẩn, xử lý dầu, thuốc nhuộm, các chất hoạt động bề mặt, chuyển hóa các kim loại nặng về dạng ít độc cho hệ sinh thái và con người. Các vật liệu TiO₂ được ứng dụng trong quá trình xử lý nước thải như: TiO₂ dạng bột kích thước nano, TiO₂ dạng phim mỏng, hạt bead.

1.4.9. Ứng dụng TiO₂ trong xử lý nước thải dệt nhuộm

Một số công trình ứng dụng TiO₂ trong nước thải dệt nhuộm

Nhóm tác giả Vũ Anh Tuấn và cộng sự^[19] thuộc Viện Hóa học – Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tổng hợp vật liệu TiO₂ pha tạp các kim loại chuyển tiếp như vanadi, crom, sắt và nito bằng phương pháp thủy nhiệt. Các kết quả đặc trưng cho thấy, sau khi pha tạp, TiO₂ vẫn giữ cấu trúc pha tinh thể anatas, phổ hấp thụ dịch chuyển về vùng ánh sáng nhìn thấy. Hoạt tính quang xúc tác được thể hiện trong quá trình khoáng hóa xylen (pha hơi), metylen xanh và thuốc nhuộm hoạt tính (pha lỏng). Kết quả cho thấy, khi so sánh với TiO₂ không pha tạp, TiO₂ đã pha tạp thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Luận án tiến sĩ của tác giả Lê Diên Thân^[20] đã nghiên cứu tổng hợp thành công bột nano TiO₂ biến tính nito theo phương pháp thủy phân TiCl₄ trong nước có mặt NH₃ có hoạt tính cao dưới ánh sáng nhìn thấy. Hiệu quả xử lý metylen xanh đạt 100% sau 90 phút chiếu sáng bằng đèn compact, 45 phút dưới ánh sáng mặt trời.

Trong nghiên cứu của tác giả Nguyễn Cao Khang^[21], khi dùng 100 mg TiO₂ pha N để xử lý 50 ml metylen xanh có nồng độ 100 ppm thì sau 3 giờ chiếu sáng bằng đèn 220V – 100 W, nồng độ metylen xanh còn lại là 19,9%^[22].

Tác giả Lê Thị Thanh Thúy và cộng sự^[22] đã nghiên cứu ứng dụng xúc tác TiO₂ pha tạp đồng thời Fe và C phủ trên nền than hoạt tính trong phân hủy Rhodamine B. Trong nghiên cứu này, than hoạt tính được tiền xử lý bằng axit nitric hoặc poly natri styren sulfonat (PSS) trước khi tổng hợp. Kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác dưới bức xạ nhìn thấy (đèn compact 36W) cho thấy dung dịch Rhodamine B nồng độ 20 mg/l bị loại bỏ hoàn toàn bởi xúc tác Fe-C-TiO₂/AC sau 90 phút bức xạ. Trong đó, quá trình hấp phụ bởi than hoạt tính đạt khoảng trên 50% và quá trình hấp phụ này đạt cân bằng sau 60 phút.

Nhóm tác giả Pekakis và cộng sự^[23] đã đánh giá hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng TiO₂ dạng huyền phù dưới bức xạ UVA. Kết quả cho thấy sau 4 giờ xử lý, độ màu của nước thải bị loại bỏ hoàn toàn, lượng COD xử lý được từ 40% đến 90% phụ thuộc vào điều kiện vận hành. Bên cạnh đó, các yếu tố chính

ảnh hưởng đến quá trình quang xúc tác như nồng độ xúc tác, pH dung dịch và bổ sung thêm H_2O_2 được xem xét.

Nhóm tác giả Balcioglu và cộng sự^[13] nghiên cứu xử lý dòng thải của nhà máy dệt nhuộm trong hai trường hợp chưa xử lý sơ bộ và đã qua xử lý sơ bộ. Tốc độ và hiệu quả xử lý bằng quang xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào mức độ tiền xử lý, phương pháp tiền xử lý (keo tụ, sinh học) và mức độ ô nhiễm của dòng thải. Hiệu quả xử lý COD và TOC là 43 và 26% sau 1 giờ phản ứng khi oxi hóa đồng thời bằng $TiO_2/H_2O_2/UV$, khi thêm 1 mM ion Fe^{3+} , những giá trị này lần lượt tăng lên 66 và 62%.

Nhóm tác giả Moraes và cộng sự^[14] so sánh khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm của quá trình quang xúc tác TiO_2 và ozon hóa. Nghiên cứu tập trung vào xử lý TOC, độ màu và độ độc cấp tính (trên đối tượng là *E. coli*). Trong thời gian phản ứng 60 phút, hiệu quả xử lý màu và TOC khi sử dụng xúc tác quang hóa là 90% và 50%. Trong khi đó, quá trình ozon hóa chỉ xử lý độ màu được khoảng 60% còn TOC giảm không đáng kể. Khi kết hợp quang xúc tác TiO_2 và quá trình ozon hóa hiệu quả xử lý màu đạt 100% và hiệu quả xử lý TOC lên đến 60%.

Li và cộng sự [16] đã tổng hợp composit $Fe-TiO_2$ /than hoạt tính (FTA) bằng phương pháp sol-gel ứng dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm dòng liên tục. Các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý như hàm lượng ion Fe, lượng xúc tác, công suất đèn UV và tốc độ dòng thải được phân tích, đánh giá và đưa ra điều kiện vận hành tối ưu. Kết quả thực nghiệm cho thấy FTA có tốc độ xử lý nhu cầu oxy hóa học (COD) cao hơn so với TiO_2 , TiO_2 pha tạp Fe (FT) và TiO_2 phủ lên than hoạt tính (TA). Đặc biệt, khi sử dụng xúc tác FTA với hàm lượng ion Fe là 0,33%, hằng số tốc độ của phản ứng loại bỏ COD $k = 0,0376$ cao hơn so với tổng của cả TA (0,0205) và 0,33% FT (0,016). Các thông số tối ưu cho hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm là hàm lượng ion Fe là 0,33%, lượng xúc tác là 6 g/l, công suất đèn UV là 60W, tốc độ dòng là 300 ml/giờ. Nghiên cứu về khả năng tái sử dụng xúc tác cho thấy xúc tác 0,33% FTA hầu như không bị mất hoạt tính.

Luận án tiến sĩ của tác giả Mạc Đình Thiết ^[17] đã khảo sát thăm dò khả năng ứng dụng thực tế với vai trò quang xúc tác của oxit hệ TiO₂-CeO₂ tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đối với quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm làng 39 nghề Vạn Phúc – Quận Hà Đông – Hà Nội. Sau khi tiến hành phân hủy dưới ánh sáng mặt trời trong 3 giờ với sự có mặt của H₂O₂ có nồng độ 0,02 mol/l làm chất trợ xúc tác, phẩm nhuộm trong nước thải đã gần như bị phân hủy hoàn toàn. Đề tài “Xử lý nước thải nhuộm bằng cách oxy hóa dùng vật liệu nano titan dioxit làm xúc tác quang hóa” của trường đại học Bách Khoa do TS Nguyễn Minh Tân làm chủ nhiệm đề tài được thực hiện trong thời gian từ năm 2012 đến 2015. Đề tài tập trung nghiên cứu khả năng triển khai và áp dụng kỹ thuật quang xúc tác TiO₂ vào thực tế xử lý nước thải dệt nhuộm tại một số nhà máy dệt nhuộm ở Đà Nẵng. Luận án này nằm trong nội dung nghiên cứu cơ bản của đề tài.

Bảng 1.4: Tóm tắt các kết quả nghiên cứu ứng dụng TiO₂ trong xử lý nước thải dệt nhuộm

Vật liệu xúc tác	Đặc trưng nước thải	Điều kiện thí nghiệm	Hiệu quả xử lý	Tài liệu tham khảo
TiO ₂ (P25)	Nước thải dệt nhuộm sau xử lý sinh học: + pH: 8,35 + COD 103 mg/l + BOD5 10 mg/l + TOC 46 mg/l	+ Nguồn bức xạ: UVA 20W + Lượng xúc tác: 1 g/l TiO ₂ + 15 mM H ₂ O ₂ + 1 mM Fe ³⁺ + Thể tích nước thải: 1000 ml + Thời gian phản ứng: 60 phút	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UVA: + 43% COD, + 26% TOC TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UVA + 1 mM Fe ³⁺ : + 66% COD + 62% TOC	[12]
TiO ₂ (P25) huyền phù	Nước thải dệt nhuộm từ nhà máy dệt len QingHe, Bắc Kinh, Trung Quốc + BOD 31,91 mg/l + COD 121,59 mg/l	+ Nguồn bức xạ: Đèn thủy ngân áp suất trung bình, 500W + Lượng xúc tác: 5 g/l + Thể tích nước thải: 500 ml + Thời gian phản ứng: 30 phút	+ 100% độ màu + 44,78% COD	[13]
TiO ₂ (P25) TiO ₂ + Ozon	Ozon Nước thải dệt nhuộm vùng Campinas (Sao Paulo, Brazil)	+ Nguồn bức xạ: Đèn thủy ngân áp suất cao 125W + TiO ₂ : 0,1 g/l + O ₃ : 14 mg/l + Thể tích nước thải: 200 ml + Thời gian phản ứng: 60 phút	O ₃ : 60% Độ màu TiO ₂ : + 90% Độ màu; + 50% TOC TiO ₂ + O ₃ : + 95% Độ màu; + 60% TOC	[14]

Vật liệu xúc tác	Đặc trưng nước thải	Điều kiện thí nghiệm	Hiệu quả xử lý	Tài liệu tham khảo
TiO ₂ /sợi không dệt	Lượng thuốc nhuộm: + Drimarene K2LR CDG Blue (2,78 mg/l); + Drimarene KG Orange (3 mg/l); + Drimarene K8B CDG Red (24,3 mg/l) COD 70 mg/l	+ Nguồn bức xạ: UVA 15W*2 + Diện tích bề mặt lớp phủ xúc tác: 30x30 cm ² + Thể tích nước thải: 500 ml	+ 32% COD + 81% độ màu	[15]
Fe-TiO ₂ /AC	Nước thải dệt nhuộm nhà máy ở Hunan, Trung Quốc qua lọc cát để loại bỏ chất rắn lơ lửng pH: 7-8	+ Nguồn bức xạ: UV 60 W + Lượng xúc tác: 6 g/l + Tốc độ sục khí: 56 ml/s + Tốc độ dòng: 150 ml/giờ	> 82% COD 100% Độ màu	[16]
TiO ₂ -CeO ₂	Nước thải làng nghề dệt nhuộm vạn phúc Hà Đông, Việt Nam COD 440 mg/l	+ Nguồn bức xạ: Ánh sáng mặt trời + Lượng xúc tác: 1,5 g/l + Thời gian phản ứng: 4 giờ	pH = 9,6: COD: 73,9% pH = 3: COD: 78,2%	[17]
TiO ₂ /sợi xellulo	Nước thải từ các công ty dệt nhuộm của Bồ Đào Nha Valintec SA (ReV): + COD 9800 mg/l + Abs 0,15 (420 nm) Gravotextil SA (ReG) + COD 12000 mg/l + Abs 8,0 (490 nm)	+ Nguồn bức xạ: UVA BLB 15W x 2 + Diện tích bề mặt lớp phủ xúc tác: 30x9x30 cm ² + Thể tích nước thải: 300 ml + Thời gian lưu: 1,0 h-1 (ReV) và 2,2 h-1 (ReG)	pH = 10,1 + 2% COD + 33% độ màu pH = 5,5: + 5% COD + 42% độ màu pH = 5,5: + 2% COD; + 43% độ màu 4	[18]

1.5. Giới thiệu về phương pháp tẩm vật liệu nano trên bề mặt chất mang

Phương pháp tẩm là phương pháp phổ biến, có một số ưu điểm so với các phương pháp khác là: đơn giản, sử dụng các nguyên tố hoạt động hiệu quả hơn, lượng các chất thải độc hại thấp: Phương pháp tẩm gồm các giai đoạn sau:

- ❖ Chọn và xử lý bề mặt chất rắn trước khi tẩm.
- ❖ Tẩm dung dịch chứa pha hoạt tính lên chất rắn và loại bỏ phần dung dịch dư.
- ❖ Xử lý nhiệt xúc tác (sấy, nung).
- ❖ Hoạt hóa xúc tác

1.5.1. Các chất mang nano titan dioxit

Một chất mang tốt cho xúc tác quang hóa phải đảm bảo các yếu tố sau :

- ❖ Không cản trở sự truyền tia UV nhưng trên thực tế khó có thể tìm được loại chất mang đáp ứng yêu cầu này.
- ❖ Liên kết hóa lý giữa TiO_2 và bề mặt phải đủ mạnh mà không có bất kì bất lợi nào ảnh hưởng đến tính chất xúc tác của TiO_2 .
- ❖ Chất mang phải có diện tích bề mặt cao.
- ❖ Chất mang phải có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ cần xử lý
- ❖ Chất mang phải trơ về mặt hóa học.

1.5.2. Các loại chất mang

Các loại chất mang bao gồm: Thủy tinh, than hoạt tính, vật liệu có cấu trúc xốp

- ❖ Thủy tinh

Do có liên kết bền Ti-O-Si được hình thành nhờ nhóm $-\text{OH}$ và nhóm Si-OH hoạt tính trên chất nền SiO_2 và khả năng truyền tia UV mà thủy tinh được lựa chọn làm chất mang xúc tác TiO_2 .

Các loại chất nền thủy tinh khác nhau được sử dụng như: thủy tinh borosilicat, thủy tinh cơ bản, silic nấu chảy, thủy tinh pyrex, thủy tinh vôi natri cacboate hay quartz. Các loại thủy tinh này có chứa natri hay các ion kim loại kiềm với các hàm lượng khác nhau, do đó khả năng truyền ánh sáng UV, độ bền nhiệt và mật độ Si-OH trên bề mặt cũng khác nhau.

Độ ổn định bám dính của quang xúc tác TiO_2 cố định trên chất nền có tầm quang trọng rất lớn khi sử dụng trong thời gian dài ở điều kiện vận hành thực tế [10,11]. Độ bám dính liên quan trực tiếp đến quy trình chế tạo để được quang xúc tác cố định trên chất nền. Ngoài việc cố định các bột TiO_2 bằng cách xử lý ở nhiệt độ cao, các phương pháp phủ sol-gel được bắt đầu bởi sự phân hủy tiền chất titan và tạo liên kết ở giai đoạn xử lý nhiệt cuối cùng ở nhiệt độ trung bình thông thường là khoảng $350\text{-}550^\circ\text{C}$. Để hình thành các liên kết Ti-O-Si ổn định trong suốt quá trình nung các nhóm OH bề mặt và các nhóm Si-OH hoạt tính đóng vai trò quan trọng. Do đó, việc tiền xử lý chất nền là một cách để tăng mật độ trên bề mặt của các liên kết Si-OH. Nó cũng làm tăng độ nhám bề mặt của chất nền và do đó đóng vai trò tích cực cho việc ổn định TiO_2 với kết cấu bề mặt

xù xì như cát thạch anh, có thể mang lại diện tích bề mặt lớn hơn cho việc cố định TiO_2 ^[8].

1.5.3. Các kỹ thuật cố định xúc tác quang hóa TiO_2 lên vật liệu mang

- Phương pháp sử dụng chất kết dính

Chất kết dính cố định xúc tác quang trực tiếp lên chất nền. Các chất dính hay được sử dụng ở đây là các polyme, keo SiO_2 , các polyme organosilane có các nhóm chức hữu cơ. Nhờ các nhóm này liên kết TiO_2 -polyme được hình thành^[8].

Nhược điểm phương pháp là nó làm giảm bề mặt của TiO_2 cho quá trình hấp phụ và phản ứng do một phần hay toàn bộ TiO_2 nằm trong lớp phủ của chất kết dính.

- Phương pháp không sử dụng chất kết dính

Có rất nhiều phương pháp không sử dụng chất kết dính như: phương pháp xử lý nhiệt, Phương pháp sol-gel, phương pháp CVD, lắng đọng điện li...

❖ Phương pháp xử lý nhiệt

Đây là phương pháp đơn giản nhất trong số các phương pháp cố định titan dioxide lên chất mang. Phương pháp này sử dụng trực tiếp bột TiO_2 tinh thể do đó rất thuận lợi để thực hiện. Xúc tác quang hóa được lắng đọng trước trên bề mặt chất nền bằng cách bao phủ chất nền bằng huyền phù xúc tác ở nồng độ tối ưu. Tuy nhiên quan trọng nhất là nhiệt độ xử lý phải phù hợp với độ ổn định hóa học và nhiệt của chất nền. Và nhiệt độ không được ảnh hưởng xấu đến hoạt tính quang xúc tác do nhiệt độ có thể làm ảnh hưởng đến các tính chất hóa lý của bề mặt hay trong lòng xúc tác. Nhiệt độ quá cao cũng ảnh hưởng không tốt đến việc duy trì diện tích bề mặt riêng cho quá trình hấp phụ các phân tử chất phản ứng^[9].

❖ Phương pháp bốc bay

Việc sử dụng kỹ thuật chân không từ chế tạo màng mỏng là công nghệ lắng đọng pha hơi vật lý, bởi vì trong công nghệ này, các phân tử hóa hơi (như phân tử, cụm nguyên tử, nguyên tử) nhận được bằng phương pháp vật lý. Từ các kỹ thuật tạo ra nguồn bốc bay, nguồn hóa hơi trong chân không khác nhau, chúng ta có các phương pháp để chế tạo màng mỏng như sau:

- Bốc bay nhiệt truyền thông (bốc bay nhiệt).
- Bốc bay bằng chùm tia điện tử (bốc bay chùm tia điện tử).
- Bốc bay bằng laze xung (boosc bay laze).
- Epitaxy chùm phân tử.

Ưu điểm của phương pháp

- Môi trường chế tạo mẫu sạch, nhờ có chân không cao;
- Độ tinh khiết của màng so với vật liệu gốc được đảm bảo do chùm tia điện tử cấp nhiệt trực tiếp cho vật liệu gốc và các phân tử hóa hơi xảy ra tức thì dưới tác dụng nhanh của nhiệt;
- Bốc bay được hầu hết các loại vật liệu khó nóng chảy vì chùm tia điện tử hội tụ có năng lượng rất lớn;
- Dễ điều chỉnh áp suất, nhiệt độ và thành phần khí và dễ theo dõi quá trình lắng đọng;
- Có thể sử dụng ít vật liệu gốc ($\leq 10\text{mg}$), vì vậy trong các trường hợp cần tiến hành nhiều thực nghiệm, tiết kiệm đáng kể nguồn vật liệu nhất là vật liệu quý hiếm^[10].

❖ Phương pháp sol-gel

Màng mỏng TiO_2 có thể được lắng đọng trên các chất nền bởi các kỹ thuật khác nhau trong đó kỹ thuật sol-gel có những ưu điểm^[11].

- Giá thành thấp và dễ khống chế các thông số lắng đọng.
- Đồng đều về chiều dày lớp phủ cũng như thành phần hóa học.
- Tính đa năng của quá trình và sự đồng nhất ở mức phân tử và không yêu cầu độ chân không cao vì quá trình có thể thực hiện trong điều kiện thường.

CHƯƠNG II: THÍ NGHIỆM**2.1. Thiết bị dụng cụ và hóa chất cần thiết****2.1.1. Thiết bị**

Thiết bị để tiến hành thí nghiệm bao gồm:

Bảng 2.1: Danh mục thiết bị cần thiết

STT	Tên thiết bị	Mục đích
1	Tủ sấy	Sấy vật liệu
2	Cân điện tử	Cân vật liệu, hóa chất
3	Máy khuấy từ tổng hợp vật liệu	Hỗ trợ khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu
4	Máy quang phổ hấp phụ UV-Vis	Xác định nồng độ quang sau hấp phụ
5	Lò nung	Nung vật liệu
6	Máy cất nước	Lấy nước cất

2.1.2. Dụng cụ

Dụng cụ để tiến hành thí nghiệm bao gồm:

- Bình tam giác các loại
- Cốc thủy tinh
- Bình định mức các loại
- Ống đong các loại
- Pipet

2.1.3. Hóa chất

Hóa chất để tiến hành thí nghiệm bao gồm:

- Isopropanol
- Axit H_3PO_4 (đặc)
- Dung dịch Titanium isopropoxide $Ti(OC_3H_7)_4$ (100%,MERCK, Đức)
- Metyl xanh($C_{16}H_{18}N_3CIS$)
- Sợi thủy tinh
- Nước cất

2.2. Nội dung thực nghiệm

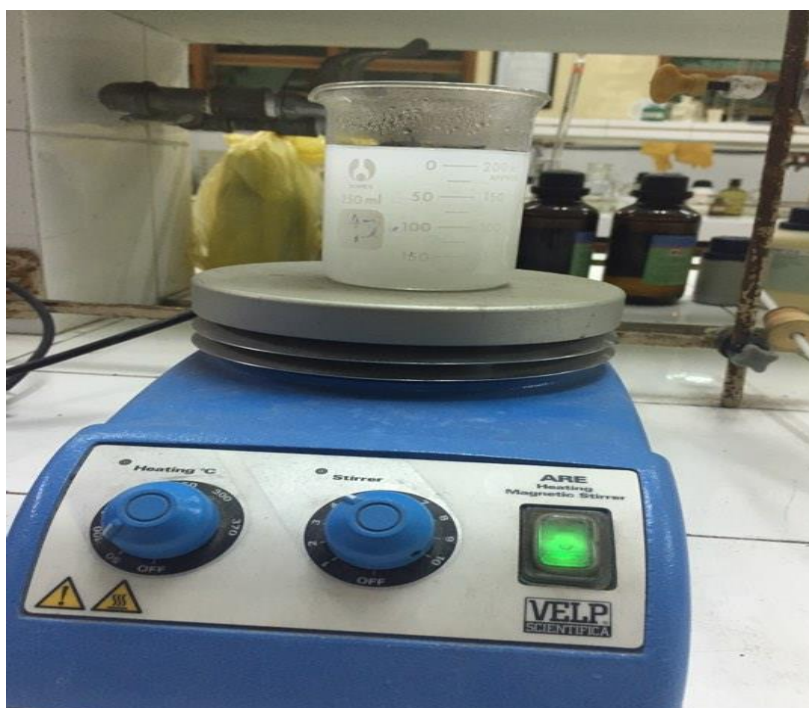
Tiến hành khảo sát hiệu suất xử lý độ màu của quá trình quang xúc tác TiO_2 từ các loại nước thải tự tổng hợp từ thuốc nhuộm metyl xanh công thức hóa học $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ ($M=373,9\text{g/mol}$).

Pha dung dịch metyl xanh 0,05g hòa tan vào nước cất và định mức 1000ml thu được dung dịch metyl xanh nồng độ 10^{-5}M . Khi pha cần chú ý metyl xanh dễ dàng bám vào thành thủy tinh dẫn đến sai số.

2.3. Các bước tiến hành

Phương pháp điều chế nano Titanoxit được thực hiện theo nghiên cứu của Nguyễn Xuân Văn đại học Quốc Gia Hà Nội, theo nghiên cứu này hạt TiO_2 điều chế được có kích thước từ 20 đến 30nm.

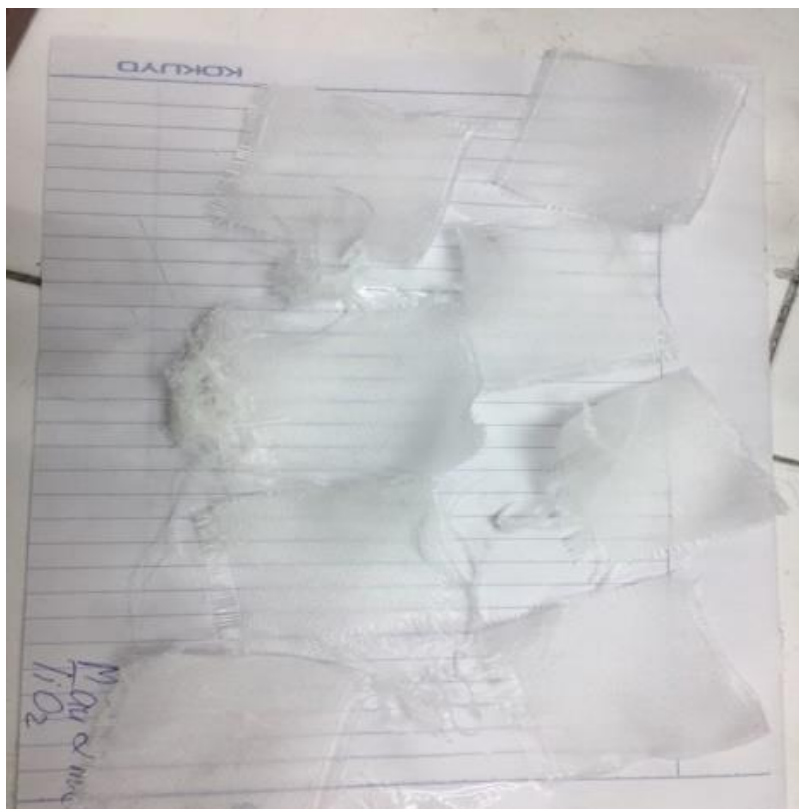
- Dùng pipet lấy một lượng chính xác 5ml Isopropanol và 1ml H_3PO_4 định mức trong bình 200ml (5 bình) và khuấy đến 70°C



Hình 2.1: Hình ảnh quá trình khuấy mẫu

- Dùng pipet nhỏ dung dịch TiOC_3H_7 lần lượt vào 5 cốc theo thứ tự 0; 0,5; 1; 1,5; 2 ml để ổn định trong 30 phút

- Cắt sợi thủy tinh kích thước $3*3\text{cm}$ sau đó nhúng và rút ra từ từ trong 1 phút.



Hình 2.2: Hình ảnh sợi thủy tinh sau khi nhúng vào dung dịch

- Cho sợi thủy tinh vào tủ sấy 120°C trong 1h
- Lấy mẫu cho vào lò nung để 550°C để nung qua đêm

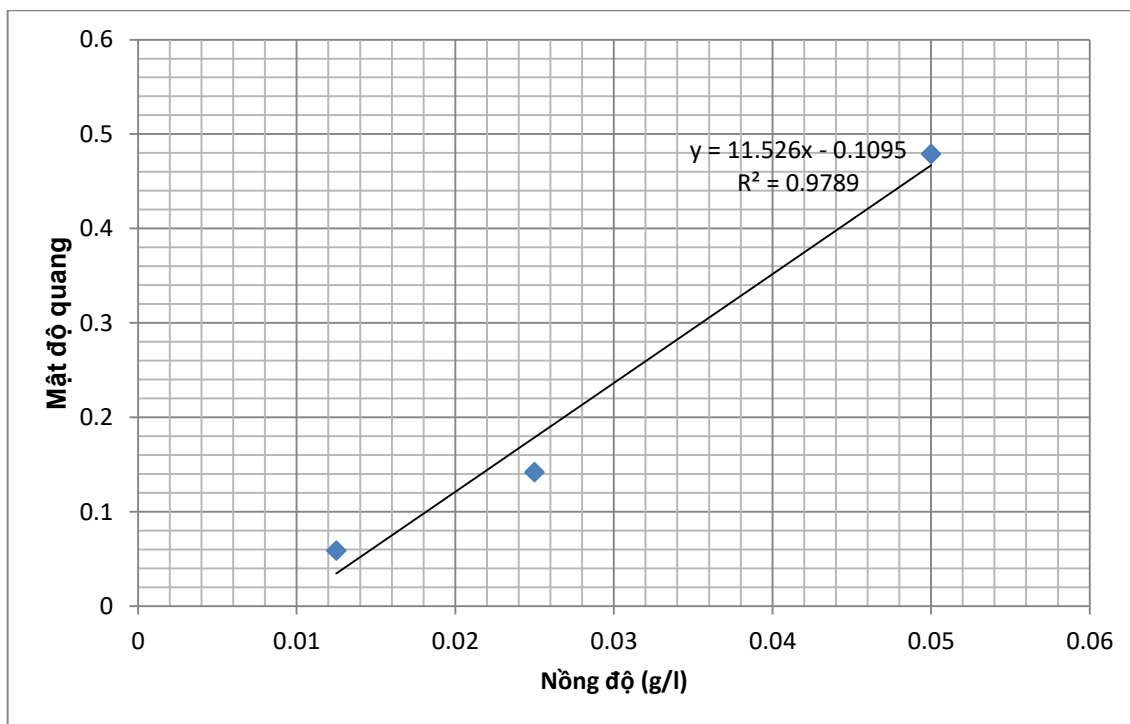
2.4. Quy trình xây dựng đường chuẩn bằng phương pháp trắc quang

- Hòa tan 0,05g metyl xanh vào bình định mức 1000ml
- Pha loãng mẫu theo tỉ lệ 1:2, 1:4, 1:8 mang đi đo quang
- Lấy 100ml mẫu đầu vào cốc thủy tinh cho mẫu sợi thủy tinh vào khuấy trong khoảng thời gian khác nhau là 30, 60, 90, 120 phút.

- Xác định nồng độ metyl xanh sau hấp phụ bằng phương pháp trắc quang bước sóng 620(nm)

Bảng 2.2: Xây dựng đường chuẩn

C(g/l)	0,0125	0,025	0,05
Abs	0,059	0,142	0,479



Hình 2.3: Đồ thị đường chuẩn metyl xanh

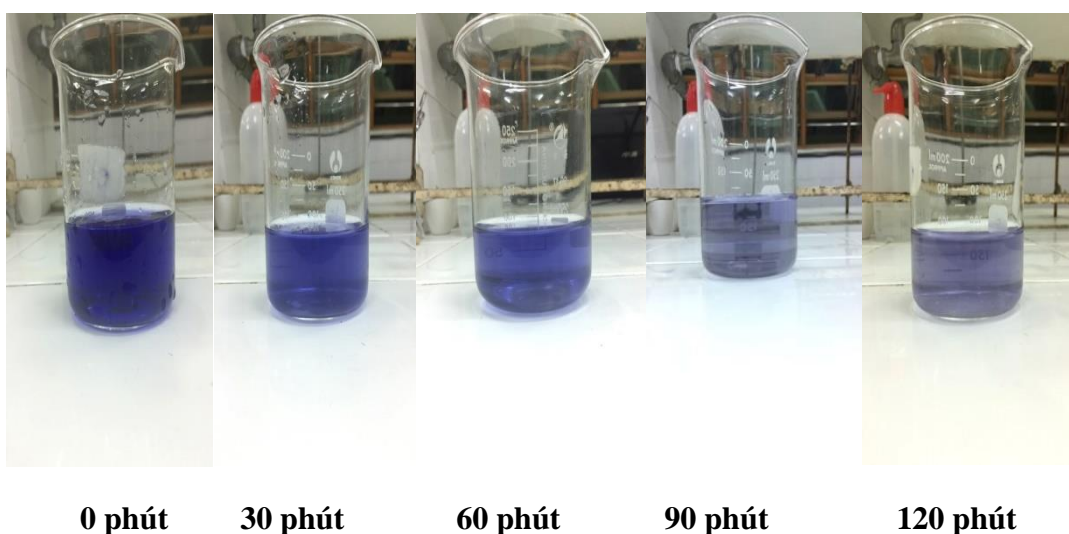
Phương trình đường chuẩn để xác định nồng độ Metyl xanh sau quá trình hấp phụ có dạng $y = 11,526x - 0,1095$, hệ số R^2 cao, gần sát 1 thể hiện phương pháp đo có độ lặp lại cao và sai số thấp.

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ

3.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý của vật liệu

Bảng 3.1: Nồng độ metyl xanh theo thời gian dịch (mẫu 0,5ml)

Thời gian(Phút)	0	30	60	90	120
Abs	0,479	0,223	0,139	0,092	0,08
C(g/l)	0,05	0,0289	0,0216	0,0175	0,0165

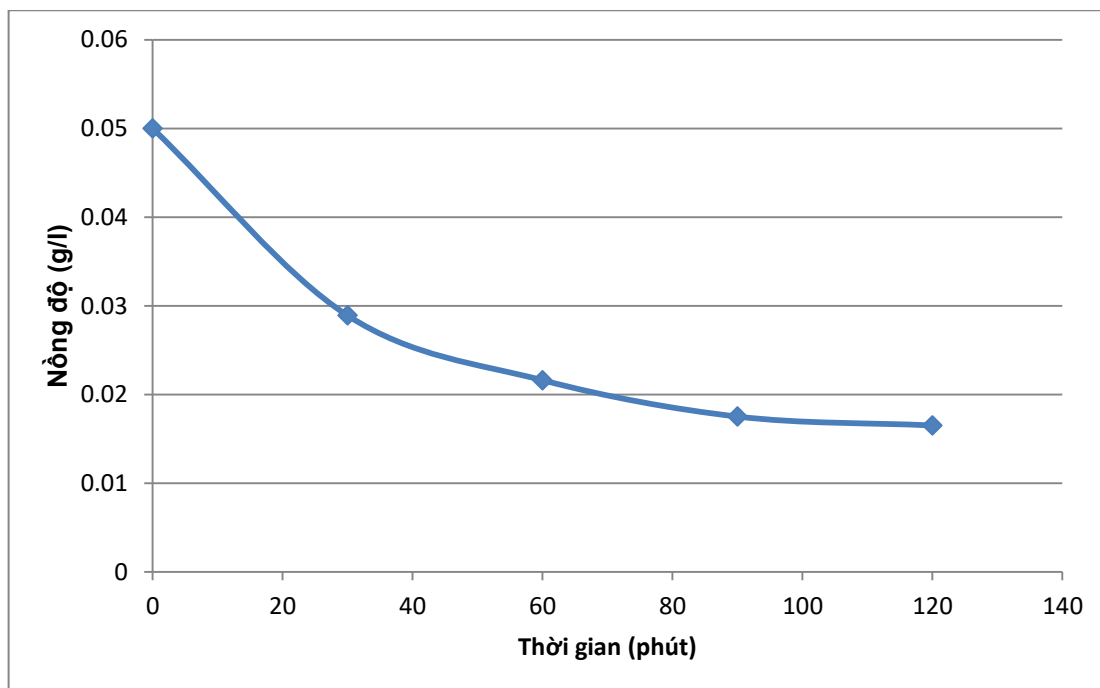


Hình 3.1: Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 0,5ml)

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ 0,5ml Titanium isopropoxide $Ti(OC_3H_7)_4$ theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.1 hình 3.1 và hình 3.2

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng dần theo thời gian phản ứng

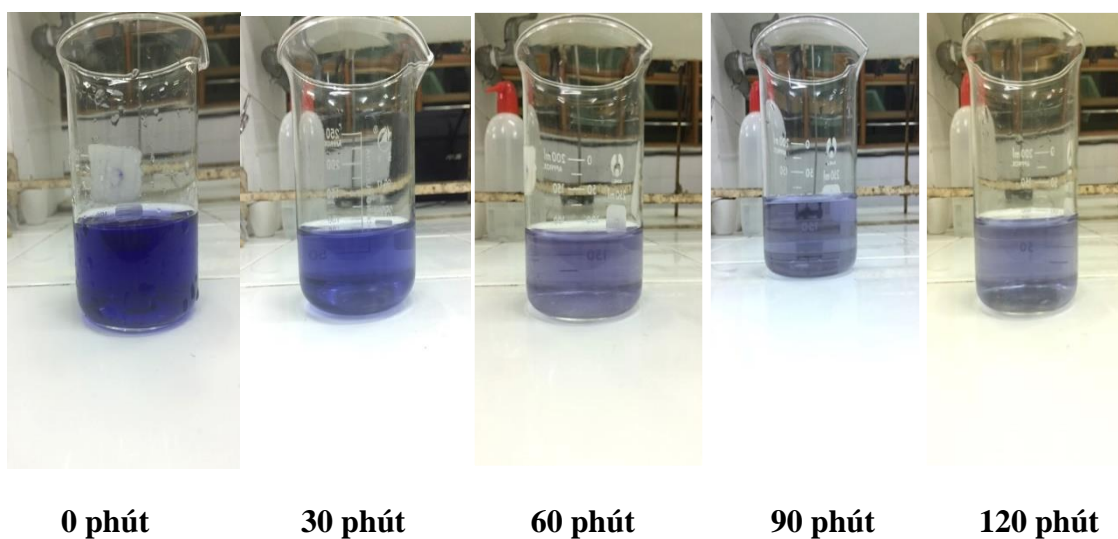
Nồng độ metyl xanh giảm từ 0,0289 xuống 0,0165 g/l. Từ đó ta thấy khi thời gian tăng khả năng hấp phụ tăng và nồng độ chất bị hấp phụ giảm.



Hình 3.2: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 0,5ml)

Bảng 3.2: Nồng độ metyl xanh theo thời gian khác nhau (mẫu 1ml)

Thời gian(Phút)	0	30	60	90	120
Abs	0,479	0,198	0,137	0,088	0,072
C(g/l)	0,05	0,0267	0,0214	0,0172	0,0158

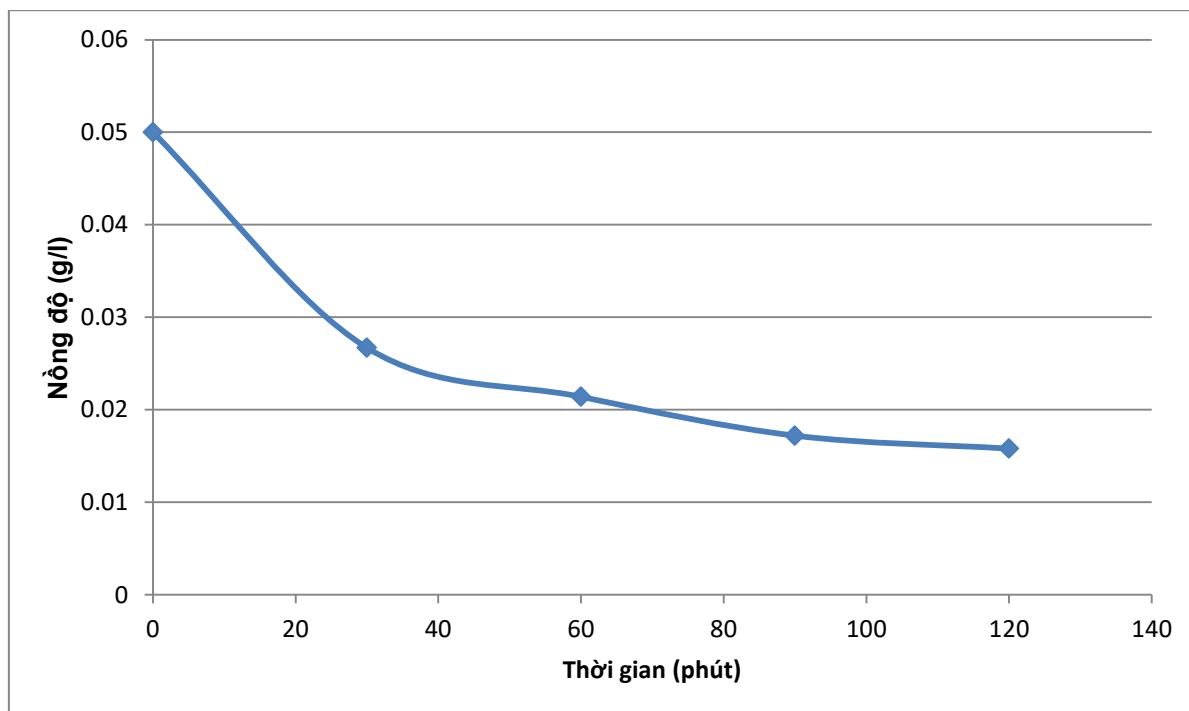


Hình 3.3 Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 1ml)

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ 1ml Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.2 hình 3.3 và hình 3.4

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng dần theo thời gian phản ứng

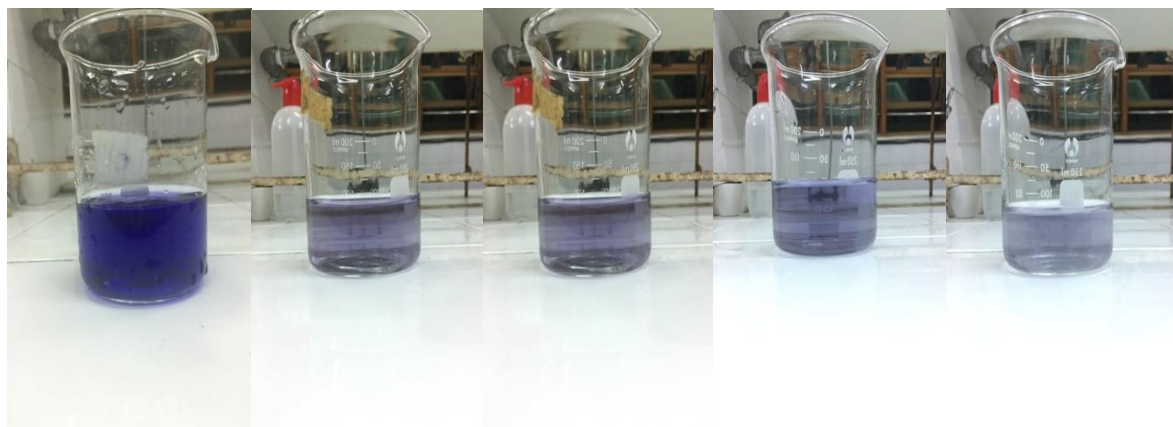
Nồng độ metyl xanh giảm từ 0,0267 xuống 0,0158 g/l. Từ đó ta thấy khi thời gian tăng khả năng hấp phụ tăng và nồng độ chất bị hấp phụ giảm.



Hình 3.4: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 1ml)

Bảng 3.3: Nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 1,5ml)

Thời gian(Phút)	0	30	60	90	120
Abs	0,479	0,119	0,08	0,034	0,021
C(g/l)	0,05	0,0199	0,0165	0,0125	0,0114



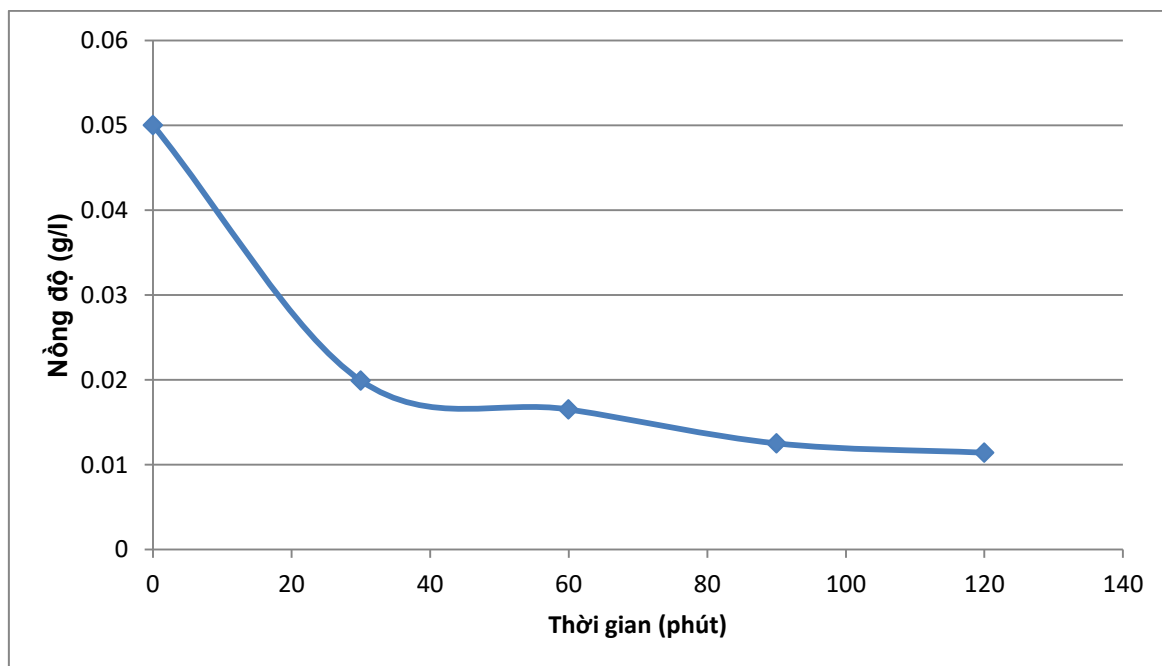
0 phút 30 phút 60 phút 90 phút 120 phút

Hình 3.5: Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 1,5ml)

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ 1,5ml Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.3 hình 3.5 và hình 3.6

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng dần theo thời gian phản ứng

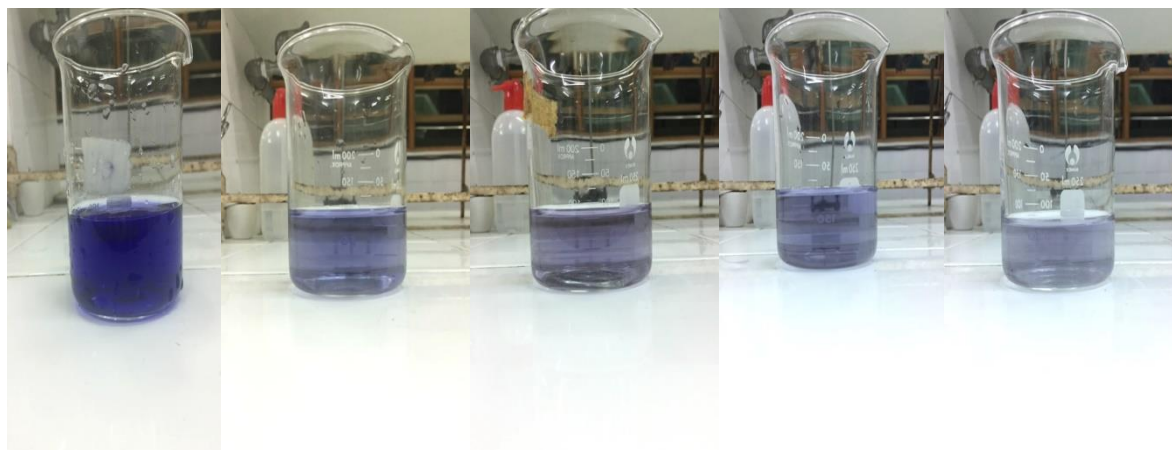
Nồng độ metyl xanh giảm từ 0,0199 xuống 0,0114 g/l. Từ đó ta thấy khi thời gian tăng khả năng hấp phụ tăng và nồng độ chất bị hấp phụ giảm.



Hình 3.6: Đồ thị biểu hiện nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 1,5ml)

Bảng 3.4: Nồng độ metyl xanh theo thời gian (mẫu 2ml)

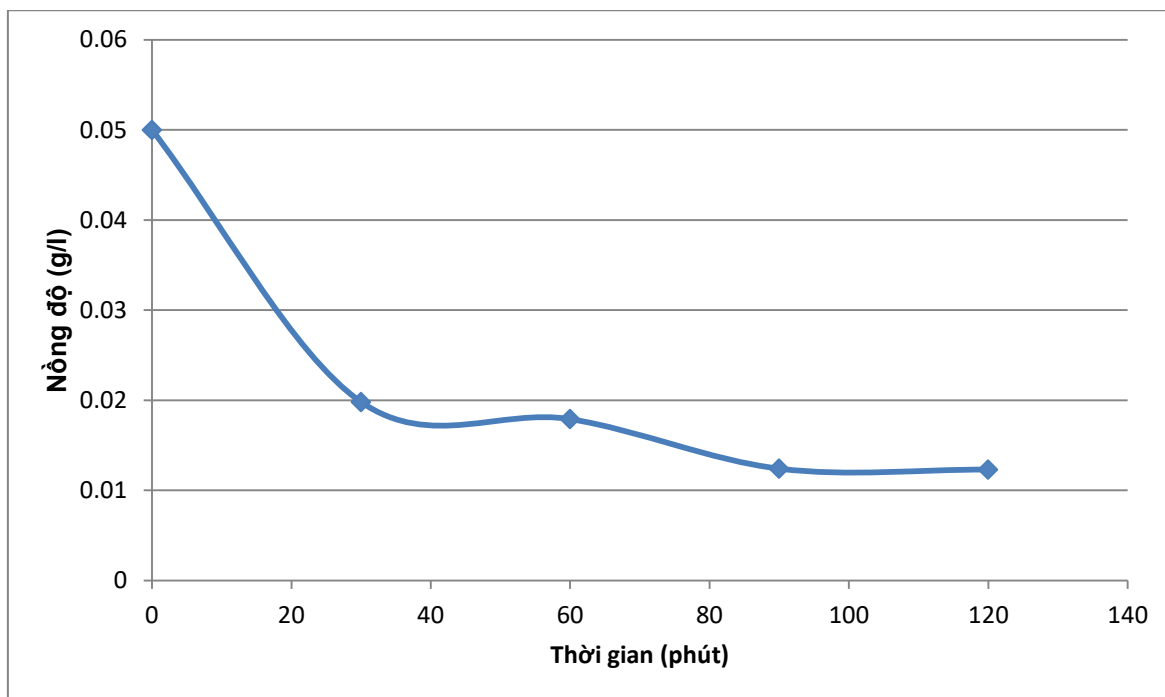
Thời gian(Phút)	0	30	60	90	120
Abs	0,479	0,118	0,088	0,06	0,031
C(g/l)	0,05	0,0198	0,0179	0,0124	0,0123

**0 phút****30 phút****60 phút****90 phút****120 phút****Hình 3.7: Hình ảnh mẫu khuấy ở các khoảng thời gian khác nhau (mẫu 2ml)**

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ 2ml Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.4 hình 3.7 và hình 3.8

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng dần theo thời gian phản ứng

Nồng độ metyl xanh giảm từ 0,0189 xuống 0,0123g/l. Từ đó ta thấy khi thời gian tăng khả năng hấp phụ tăng và nồng độ chất bị hấp phụ giảm.

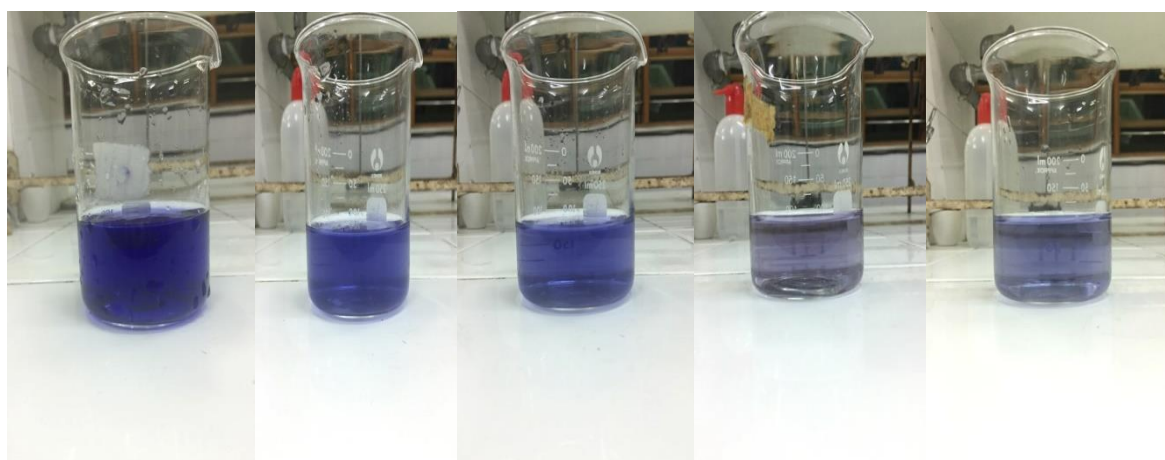


Hình 3.8: Đồ thị biểu hiện nồng độ methyl xanh theo thời gian (mẫu 2ml)

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ Titanium isopropoxide đến hiệu quả xử lý của vật liệu

Bảng 3.5: Nồng độ methyl xanh khi khuấy dung dịch trong 30 phút

Dd Titanium isopropoxide(ml)	0	0,5	1	1,5	2
Abs	0,479	0,223	0,198	0,119	0,118
C(g/l)	0,05	0,0289	0,0267	0,0199	0,0198



0ml

0,5ml

1ml

1,5ml

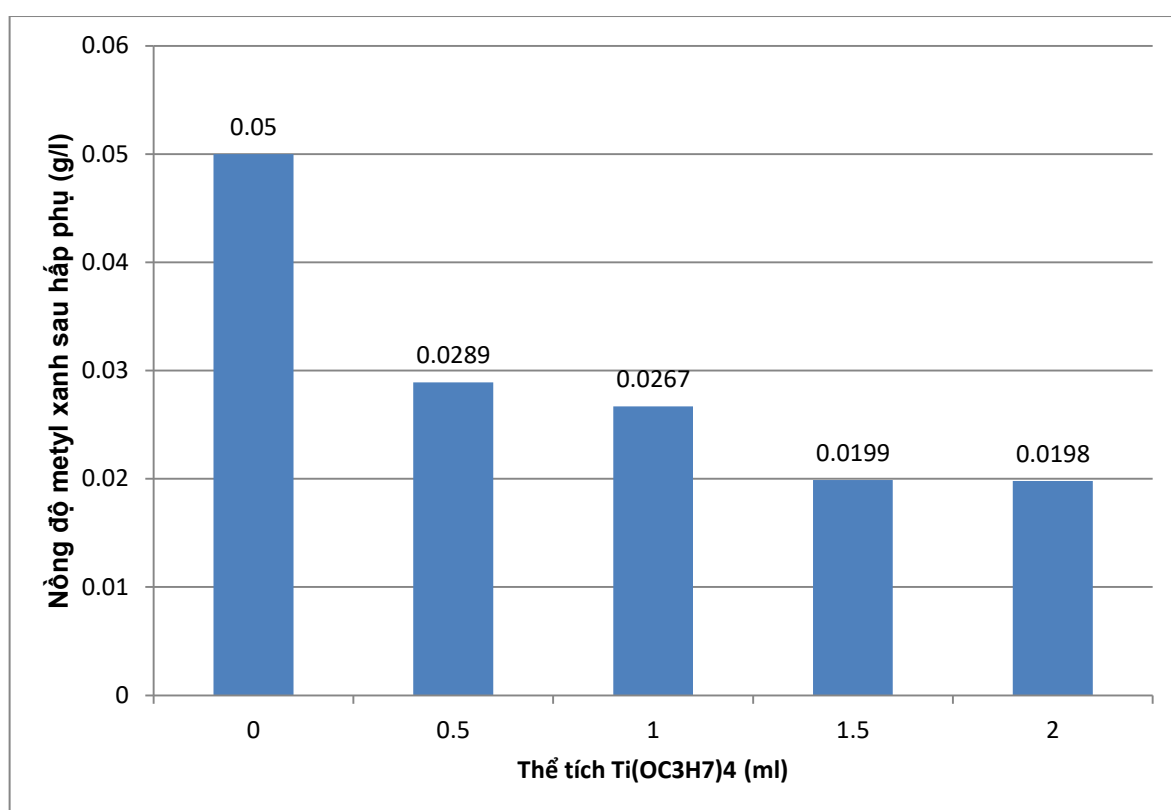
2ml

Hình 3.9: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (30 phút)

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ Titanium isopropoxide theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.5 hình 3.9 và hình 3.10

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng khi thể tích dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ tăng từ 0,5 đến 2ml.

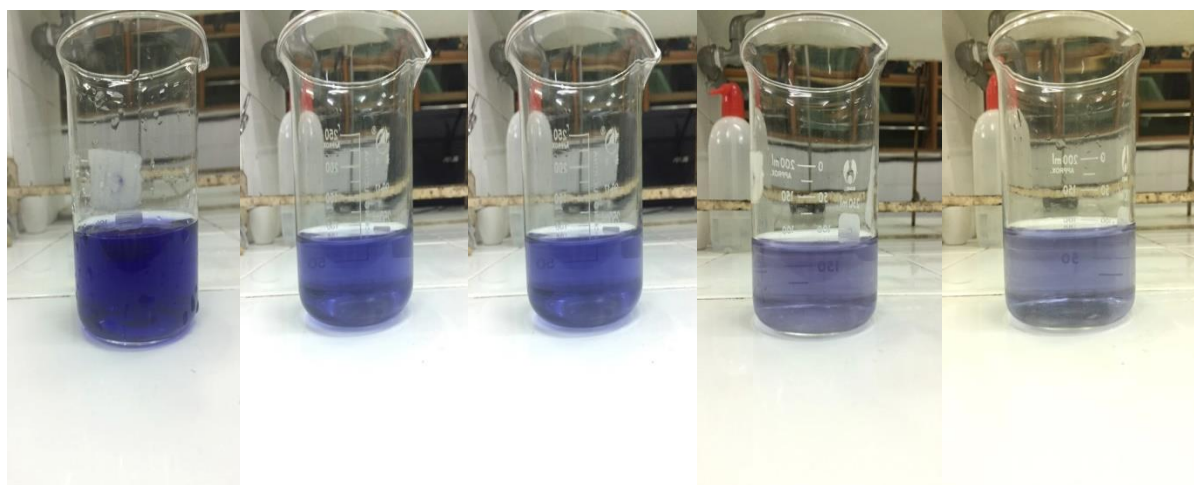
Từ đó ta thấy ở cùng thời gian khuấy khả năng hấp phụ tăng hay giảm phụ thuộc vào nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, khi nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ tăng thì khả năng hấp phụ tăng.



Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn nồng độ methyl xanh của các mẫu có nồng độ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 30 phút

Bảng 3.6: Nồng độ methyl xanh khi khuấy dung dịch trong 60 phút

Dd Titanium isopropoxide(ml)	0	0,5	1	1,5	2
Abs	0,479	0,139	0,137	0,08	0,096
C(g/l)	0,05	0,0216	0,0214	0,0179	0,0165



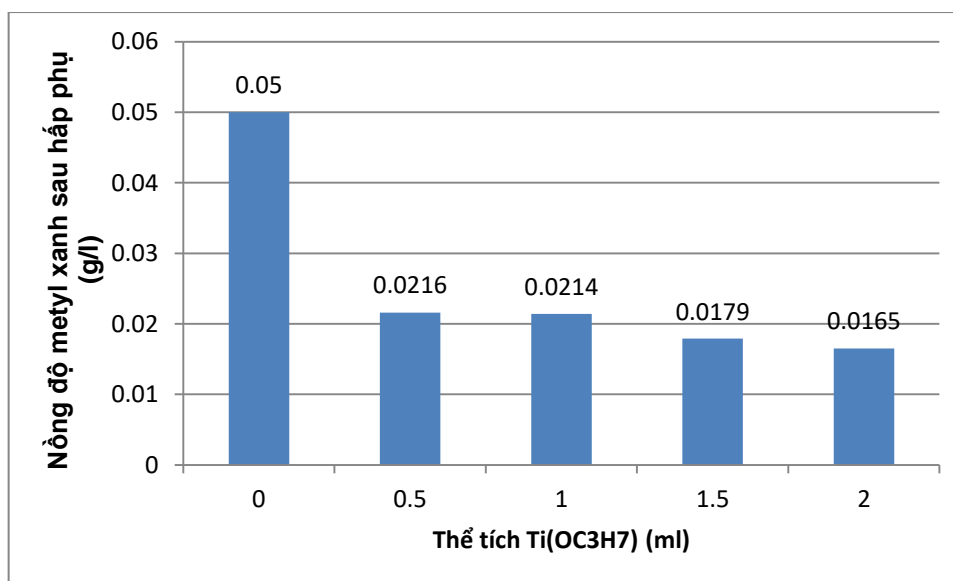
0ml 0,5ml 1ml 1,5ml 2ml

Hình 3.11: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (60 phút)

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ Titanium isopropoxide theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.6, hình 3.11 và hình 3.12

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng khi thể tích dung dịch Titanium isopropoxide tăng từ 0,5 đến 2ml.

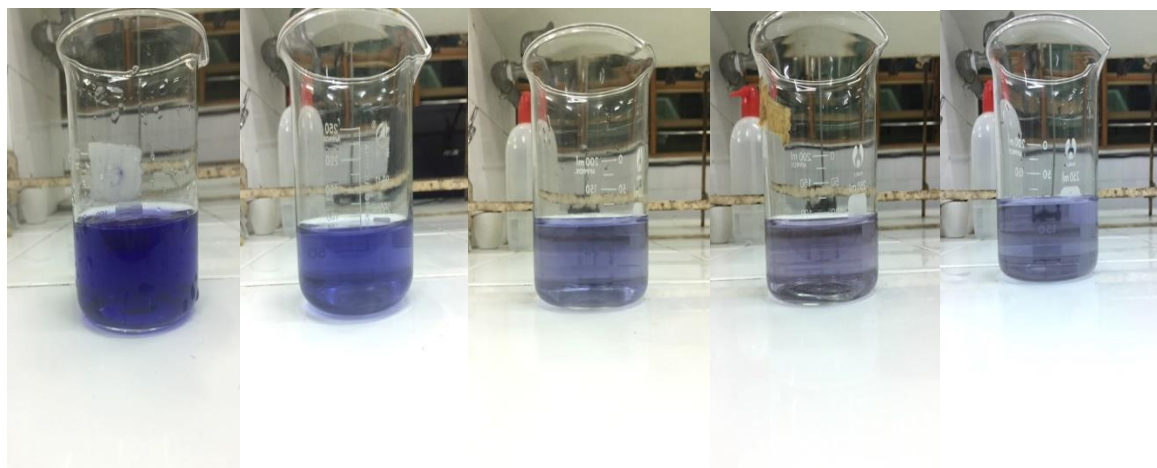
Từ đó ta thấy ở cùng thời gian khuấy khả năng hấp phụ tăng hay giảm phụ thuộc vào nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, khi nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide tăng thì khả năng hấp phụ tăng.



Hình 3.12: Đồ thị biểu diễn nồng độ methyl xanh của các mẫu có nồng độ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 60 phút

Bảng 3.7: Nồng độ metyl xanh khi khuấy dung dịch trong 90 phút

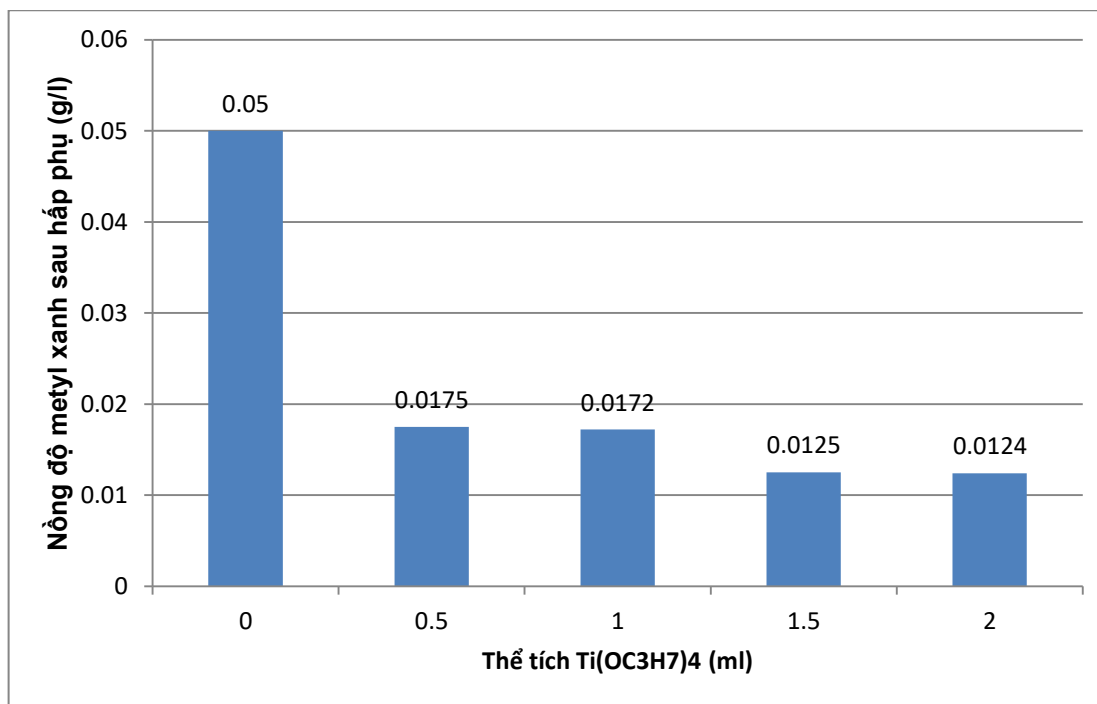
Dd Titanium isopropoxide(ml)	0	0,5	1	1,5	2
Abs	0,479	0,092	0,088	0,034	0,033
C(g/l)	0,05	0,0175	0,0172	0,0125	0,0124

**0ml****0,5ml****1ml****1,5ml****2ml****Hình 3.13: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (90 phút)**

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.7 hình 3.13 và hình 3.14

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng khi thể tích dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ tăng từ 0,5 đến 2ml.

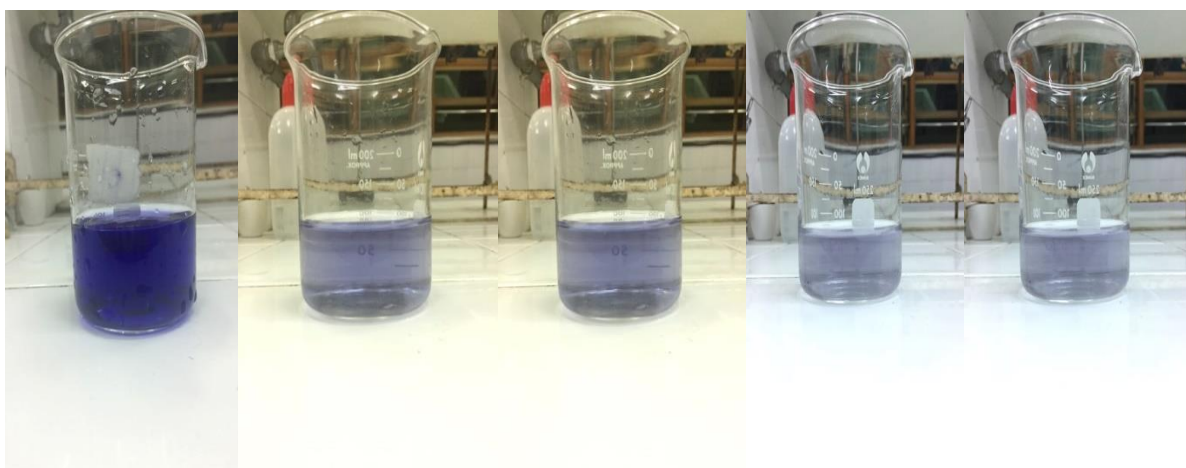
Từ đó ta thấy ở cùng thời gian khuấy khả năng hấp phụ tăng hay giảm phụ thuộc vào nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, khi nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ tăng thì khả năng hấp phụ tăng.



Hình 3.14: Đồ thị biểu diễn nồng độ methyl xanh của các mẫu có nồng độ $Ti(OC_3H_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 90 phút

Bảng 3.8: Nồng độ methyl xanh khi khuấy dung dịch trong 120 phút

Dd Titanium isopropoxide(ml)	0	0,5	1	1,5	2
Abs	0,479	0,08	0,072	0,021	0,031
C(g/l)	0,05	0,0165	0,0158	0,0114	0,0123



0ml

0,5ml

1ml

1,5ml

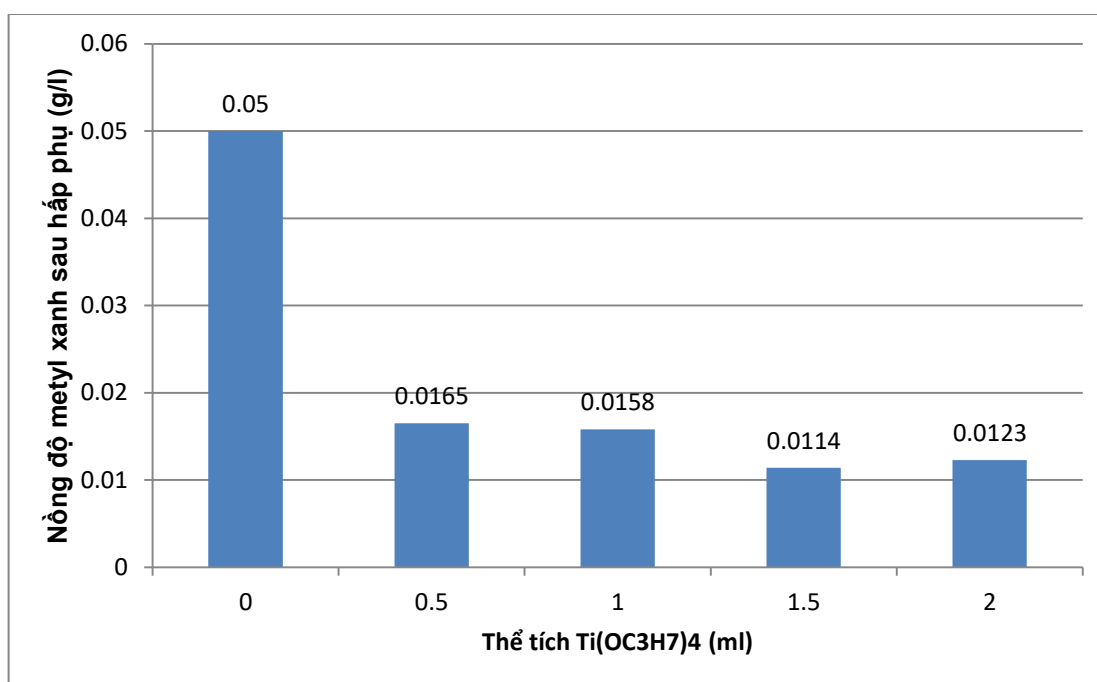
2ml

Hình 3.15: Hình ảnh mẫu khuấy ở các nồng độ khác nhau (120 phút)

Hiệu quả xử lý màu của vật liệu nano TiO_2 nồng độ Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ theo thời gian phản ứng được thể hiện qua bảng 3.8 hình 3.15 và hình 3.16

Từ bảng kết quả có thể nhận thấy khả năng hấp phụ trên bề mặt vật liệu tăng khi thể tích dung dịch Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ tăng từ 0,5 đến 1,5ml và từ 1,5 đến 2ml khả năng hấp phụ vật liệu giảm biểu hiện nồng độ methyl xanh giảm từ 0,05 xuống 0,0114 và tăng từ 0,014 đến 0,0123.

Hiện tượng này có thể do nồng độ Titanium isopropoxide $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ cao dẫn đến các hạt TiO_2 bị co cụm, không dàn đều làm giảm hiệu quả xử lý.



Hình 3.16: Đồ thị biểu diễn nồng độ methyl xanh của các mẫu có nồng độ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ khác nhau khi khuấy dung dịch trong 120 phút

Bảng 3.9: Hiệu suất xử lý

Phút ml	30	60	90	120
0,5	42,2%	56,8%	65%	67%
1	46,6%	57,2%	65,6%	68,4%
1,5	60,2%	67%	75%	77,2%
2	60,4%	64,2%	75,2%	75,4%

Từ bảng trên ta thấy hiệu suất xử lý của bề mặt hấp phụ khá cao đạt 77,2%. Hiệu suất xử lý cao nhất khi thể tích dung dịch Titanium isopropoxide $Ti(OC_3H_7)_4$ là 2ml và thời gian khuấy 120 phút.

Hiệu suất xử lý thấp nhất là 42,2% khi thể tích dung dịch và thời gian khuấy thấp.

Từ đó ta thấy hiệu suất xử lý phụ thuộc vào thời gian và nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide $Ti(OC_3H_7)_4$, khi thời gian và thể tích tăng thì hiệu suất tăng và thời gian và thể tích giảm thì hiệu suất giảm.

Mối quan hệ giữa thời gian và nồng độ methyl xanh: **Thời gian càng tăng thì nồng độ methyl xanh càng giảm=> Khả năng hấp phụ vật liệu tăng và hiệu suất quá trình xử lý tăng.**

Mối quan hệ giữa nồng độ dung dịch Titanium isopropoxide và nồng độ methyl xanh: **Hàm lượng dung dịch càng tăng thì nồng độ methyl xanh càng giảm => Khả năng hấp phụ của vật liệu tăng và hiệu suất quá trình tăng.**

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chứng minh được khả năng xử lý màu của nước thải dệt nhuộm bằng nano TiO_2 điều chế được. Thời gian phản ứng càng dài thì hiệu suất xử lý càng cao. Nồng độ Titanium isopropoxide càng cao thì vật liệu có khả năng xử lý tốt. Tuy nhiên khi nồng độ Titanium isopropoxide quá cao có thể dẫn đến mật độ nano TiO_2 lớn, làm các hạt co cụm làm giảm khả năng xử lý vật liệu.

Nghiên cứu mới chỉ tiến hành khảo sát khả năng xử lý màu của nước thải dệt nhuộm ở điều kiện thường. Một số nghiên cứu khác đã chứng minh tia UV có khả năng làm tăng hiệu quả xử lý. Do đó, hướng nghiên cứu tiếp theo của khóa luận là khảo sát ảnh hưởng của UV đến hiệu quả xử lý của vật liệu nano TiO_2 tẩm trên sợi thủy tinh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nanoscience and nanotechnologies opportunities and uncertainties, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, London (2004)
- [2] Bách khoa toàn thư
- [3] Ngô Tuấn anh, Vũ Thị thu hà, Nguyễn đình lâm khoa hóa học, đại học bách khoa đà nẵng Viện Hóa học công nghệ việt nam trang 67
- [4] Trần Mạnh Trung, Trần Mạnh Trí (2005), Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước thải, cơ sở khoa học ứng dụng. Nxb khoa học và kỹ thuật
- [5] M.S. Kim, J.G. Chung (2001), "A study on the adsorption characteristics of orthophosphates on rutile-type titanium dioxide in aqueous solutions", *Journal of colloid and interface science*, Vol.233(1), 31-37.
- [6] M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski (2004), "Development of novel TiO₂ sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation", *Applied Catalysis B: Environment*, Vol.53(4), 209-219.
- [7] T.Kanki, S. Hamasaki, N. Sano, A. Toyoda, K. Hirano (2005), "Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO₂-coated ceramic particles", *Chemical Engineering Journal*, Vol.108(1-2), 155-160.
- [8] D. Robert, V. Keller, N. Keller, Immobilization of a semiconductor photocatalyst on solid supports: Methods, materials, and applications, Photocatalysis and water purification: From fundamentals to recent applications, P. Pichat, Editor. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
- [9] J.C. Yu, J. Lin, D. Lo, S.K. Lam (2000), "Influence of thermal treatment on the adsorption of oxygen and photocatalytic activity of TiO₂", *Langmuir*, Vol. 16, 7304-7308.
- [10] Nguyễn Năng Định (2005), "Vật lý và kỹ thuật màng mỏng". Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội,
- [11] A.M. Gaur, R. Joshi, M. Kumar (2011), "Deposition of doped TiO₂ thin film by sol gel technique and its characterization: A review", Proceedings of the World Congress on Engineering, London, U.K.

[12] I.A. Balcioglu, I. Arslan (1998), "Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the Kraft bleaching process and textile industry", *Environmental Pollution*, Vol. 103(2–3), 261-268.

[13] C. Hu, Y. Wang (1999), "Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater", *Chemosphere*, Vol. 39(12), 2107- 2115.

[14] S.G. De Moraes, R.S. Freire, N. Duran (2000), "Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes", *Chemosphere*, Vol. 40(4), 369-373.

[15] A. Alinsafi, F. Evenou, E. M. Abdulkarim, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine (2007), "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis", *Dyes and Pigments*, Vol. 74(2), 439-445.

[16] Y. Li, J. Chen, J. Liu, M. Ma, W. Chen, L. Li (2010), "Activated carbon supported TiO₂-photocatalysis doped with Fe ions for continuous treatment of dye wastewater in a dynamic reactor", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 22(8), 1290-1296.

[17] Mạc Đình Thiết (2013), "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu quang xúc tác nano hệ TiO₂-CeO₂ và thăm dò khả năng ứng dụng trong xử lý môi trường", Luận án Tiến sĩ, Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

[18] M.D. Motta, R. Pereira, M.M. Alves, L. Pereira (2014), "UV/TiO₂ photocatalytic reactor for real textile wastewaters treatment", *Water Science and Technology*, Vol. 70(10), 1670-6.

[19] Anh Tuan Vu, Quoc Tuan Nguyen, Thi Hai Linh Bui, Manh Cuong Tran, Tuyet Phuong Dang, Thi Kim Hoa Tran (2010), "Synthesis and characterization of TiO₂ photocatalyst doped by transition metal ions (Fe³⁺, Cr³⁺ and V⁵⁺)", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and nanotechnology* Vol. 1.

[20] Lê Diên Thân (2013), "Nghiên cứu các quá trình điều chế và tính chất của bột TiO₂ kích thước nanomet được biến tính bằng N và Fe", Luận án Tiến sĩ, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[21] Nguyễn Cao Khang (2012), "Chế tạo vật liệu nano TiO₂ pha Fe, Co, Ni, N, vật liệu TiO₂/GaN và nghiên cứu một số tính chất vật lý của chúng", Luận án Tiến sĩ, Đại học Sư phạm Hà Nội.

[22] Lê Thị Thanh Thúy (2013), "Nghiên cứu biến tính TiO₂ bằng sắt và cacbon làm chất xúc tác quang hóa vùng khả kiến để xử lý các hợp chất hữu cơ bền trong môi trường nước", Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[23] P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos (2006), "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis", Water Research, Vol. 40(6), 1276- 1286.