



Nghiên cứu điều kiện tối ưu cho quá trình oxy hóa phân huỷ xanh methylene bằng tác nhân UV/TiO₂/H₂O₂ trong thiết bị phản ứng loại ống

Optimization of operation parameters for methylene blue degradation by UV/TiO₂/H₂O₂ process in an annular reactor

Phạm Đức Chinh¹, Phạm Mạnh Cường¹, Lê Phương Thanh², Nguyễn Thị Thu Trang³, Nguyễn Minh Tân^{1*}

¹ Viện nghiên cứu và ứng dụng phát triển các hợp chất thiên nhiên (INAPRO), Đại học Bách Khoa Hà Nội (HUST)

² Khoa Môi trường – Nước, Hải Dương học, Đại học Việt – Pháp (USTH)

³ Viện Khoa học công nghệ môi trường, Viện Hàn Lâm – Khoa học Công nghệ Việt Nam (VAST)

*Email: tan.nguyenminh@hust.edu.vn

Hội thảo khoa học “Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng” – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 09/9/2020

Accepted: 10/11/2020

Keywords:

UV/TiO₂/H₂O₂ process,
 Hydrodynamic condition, UV
 intensity, Photocatalytic
 degradation, Annular reactor

ABSTRACT

In this study, the degradation of methylene blue (MB) by UV/TiO₂/H₂O₂ process was investigated in an annular reactor. The effects of the factors: TiO₂ concentration, H₂O₂ dosage, UV density, and hydrodynamic conditions on the reaction rate constant were evaluated by the response surface methodology. The results showed that TiO₂ concentration, H₂O₂ dosage and UV density had a great influence on the k_{app} , hydrodynamics had a lower influence. Design Expert V.11 software is used to optimize the reaction conditions, the optimal apparent reaction rate constant is 0.168 min⁻¹ under the following conditions: TiO₂ concentration of 0.2 g/l, H₂O₂ dosage is 0.063 mol/l, UV density of 287 W/m² and Re number is 10000.

Giới thiệu chung

Quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng quang xúc tác TiO₂ được coi là “công nghệ xanh” và có tiềm năng xử lý triệt để dư lượng các hợp chất hữu cơ độc hại [1-3]. Mặc dù đã có rất nhiều nghiên cứu trong gần nửa thế kỷ qua, nhưng ứng dụng của quang xúc tác trong công nghiệp vẫn còn hạn chế. Những trở ngại liên quan đến cấu hình thiết bị và tiêu thụ năng lượng đã cản trở việc triển khai chúng ở quy mô lớn [4]. Trong những nỗ lực cải thiện hiệu quả sử dụng năng lượng ánh sáng, việc pha tạp các nguyên tố khác vào TiO₂ đang được thực hiện để nâng cao hoạt tính quang xúc tác [5-7]. Bên cạnh đó, các quá trình kết hợp giữa UV/TiO₂ và các tác nhân oxy hóa khác như hydroperoxit,

ozone, hoặc sóng siêu âm đang dần được quan tâm [8-9]. Trong số này, quá trình UV/TiO₂/H₂O₂ đã được nghiên cứu để xử lý một số các hợp chất hữu cơ độc hại như blue-1, xanh metylen [10-11]; phenol, clo-phenol [12] và cho thấy hiệu quả cao hơn so với quá trình UV/TiO₂ đơn lẻ. Số lượng nghiên cứu ngày càng tăng, đặt ra vấn đề đánh giá quá trình này liên quan đến tính kỹ thuật (thông số vận hành, hiệu quả xử lý) và chi phí vận hành (chủ yếu là tiêu thụ năng lượng điện) để cho phép so sánh hiệu quả của chúng với các quá trình oxy hóa tiên tiến khác. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu về quá trình UV/TiO₂/H₂O₂ trước đây đều chỉ thực hiện trong các thiết bị đơn giản, các thông số vận hành (liều lượng xúc tác, mật độ chiếu, chế độ thủy động) thường được bỏ qua hoặc ảnh

hưởng của từng yếu tố đến hiệu suất phản ứng thường được xem xét một cách độc lập với các khía cạnh khác [10-12]. Trong thực tế, các yếu tố vận hành có sự tương tác lẫn nhau và cùng tác động đến hiệu suất phản ứng theo những quy luật phức tạp. Hơn nữa, việc tối ưu hóa quá trình đòi hỏi phải có những mô hình thống kê để làm sáng tỏ mức độ ảnh hưởng của từng thông số vận hành đến hiệu quả xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại.

Để giải quyết vấn đề này, phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) sẽ được áp dụng. RSM là một phương pháp đơn giản kết hợp thống kê toán học và thực nghiệm cho phép phân tích mức độ ảnh hưởng của các yếu tố kỹ thuật đến hàm mục tiêu của quá trình, kể cả trong những hệ thống phức tạp. Phương pháp này đã được ứng dụng trong việc nghiên cứu các quá trình công nghệ hóa học, sinh học và môi trường nhằm tìm ra những điều kiện tối ưu của hệ thống, tiết kiệm thời gian và chi phí vận hành [13].

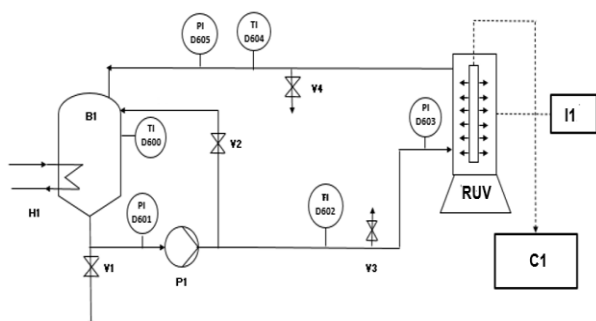
Trong nghiên cứu này, các yếu tố ảnh hưởng (nồng độ xúc tác TiO_2 và H_2O_2 , chế độ thủy động, mật độ chiếu xạ UV) đến hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng phân hủy xanh metylen được đánh giá và tối ưu hóa bởi phương pháp bề mặt đáp ứng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

- Xanh metylen, Xilong, Trung Quốc
- H_2O_2 , Merck, CHLB Đức
- TiO_2 – P25, Jepsen and Jensen, Singapor.

Hệ thống thí nghiệm

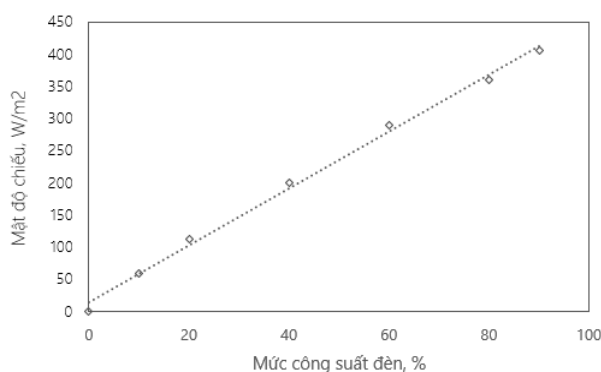


Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

- B1: Thùng chứa (V= 8 lít) PI601, PI603, PI605: các đồng hồ đo áp suất
 P1: Bơm ly tâm V1: vị trí lấy mẫu

- RUV- Thiết bị phản ứng V2: Van tuần hoàn
 TI600, TI604: các thiết bị V3, V4: vị trí lấy mẫu đo nhiệt độ
 FI602: Lưu lượng kế H1: Hệ thống làm mát
 I1: Cảm biến đo mật độ C1: Bộ điều khiển và đồng hồ chiếu

Thiết bị phản ứng được sử dụng trong nghiên cứu này được chế tạo bằng thép không gỉ SUS316 và có dạng hình ống, kích thước 500x100 mm (chiều cao x đường kính trong). Bên trong thiết bị phản ứng chứa ống thạch anh có đường kính ngoài 40 mm. Đèn UV thủy ngân áp suất thấp UXPM LAB với công suất tối đa 400W được đặt trong ống thạch anh. Ánh sáng phát xạ chủ yếu ở vùng UV-A với bước sóng đặc trưng là 365 nm. Hệ thống đèn UXPM LAB có khả năng điều chỉnh mật độ chiếu dựa vào bộ điều khiển C1 và cảm biến đo mật độ chiếu I1 (UMEX, Đức). Giá trị mật độ chiếu ngay sát bề mặt ống thạch anh (I_0) tương ứng với các mức điều khiển đã được khảo sát và ghi lại trong Hình 1 dưới đây:



Hình 2: Sự tương quan giữa mật độ chiếu và mức công suất đèn

Chuẩn bị hệ huyền phù TiO_2 và dung dịch xanh metylen 20 mg/l

Cân chính xác khối lượng xúc tác TiO_2 -P25 cần thiết trên cân phân tích Precisa (dải đo 0,01-220g) và trộn với 1 lít nước khử ion. Hỗn hợp huyền phù được phân tán bằng thiết bị siêu âm LC 60H Elma, công suất 30W, trong vòng 15 phút.

Cân chính xác 0,12 gam bột xanh metylen bằng cân phân tích, hòa tan hoàn toàn trong 5 lít nước deion. Hỗn hợp huyền phù TiO_2 sau khi phân tán sẽ được trộn vào với dung dịch xanh metylen vừa chuẩn bị để tạo thành hỗn hợp huyền phù, có nồng độ xanh metylen là 20 mg/l (thể tích tổng là 6 lít)

Phản ứng phân huỷ xanh metylen bằng quá trình AOP sử dụng tác nhân UV/TiO₂/H₂O₂

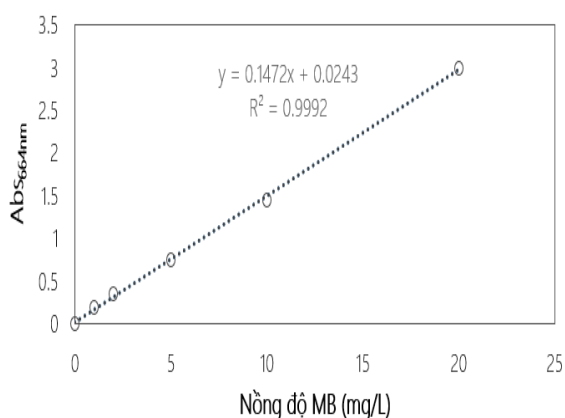
Hỗn hợp huyền phù TiO₂- xanh metylen được chuẩn bị sẽ được thêm một lượng H₂O₂ 30% cần thiết để tạo thành hỗn hợp phản ứng và chuyển vào thùng chứa (B1). Bật hệ thống nước làm mát, bơm (P1) và điều khiển tốc độ dòng chảy trong hệ thống bằng van V2. Hỗn hợp được chạy tuần hoàn trong hệ thống ở điều kiện bóng tối (không bật đèn UV-A) trong vòng 40 phút để đạt cân bằng hấp phụ.

Sau đó, đèn UV-A được bật và điều chỉnh mật độ chiếu theo yêu cầu thí nghiệm, bắt đầu tính thời gian phản ứng (t=0 phút). Quá trình phân huỷ dung dịch xanh metylen được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ không đổi (30±1 °C). Các mẫu hỗn hợp phản ứng được lấy theo thời gian tại điểm V1 (thùng chứa) để theo dõi tốc độ phản ứng phân huỷ xanh metylen

Phương pháp phân tích

Xác định nồng độ xanh metylen trong dung dịch

Dung dịch xanh metylen được lấy tại vị trí V1 và được lọc qua màng vi lọc có kích thước lỗ 0,2 micromet nhằm mục đích loại bỏ TiO₂ trước khi tiến hành xác định nồng độ xanh metylen bằng phương pháp đo UV-VIS tại bước sóng 664 nm



Hình 3: Đường chuẩn xác định nồng độ xanh metylen

Xác định chuẩn số Re

Chuẩn số Reynolds được xác định theo công thức

$$Re = \frac{v \rho d_{\epsilon}}{\mu} \tag{1}$$

Trong đó, v là vận tốc dòng chảy bên trong thiết bị phản ứng quang xúc tác dạng hình khuyên (m/s)

v có thể tính toán từ lưu lượng dòng chảy Q (m³/s) và tiết diện ngang của thiết bị phản ứng F (m²)

$$v = \frac{Q}{F} \tag{2}$$

Ở đây, Q (m³/s) được điều khiển theo từng thí nghiệm và theo dõi bởi lưu lượng kế. F = 0,0065 m²

ρ là khối lượng riêng của dung dịch huyền phù TiO₂ được xác định gần đúng bằng tỷ trọng kế (kg/m³)

μ: độ nhớt động học của hệ huyền phù (m²/s), được xác định bằng thiết bị đo độ nhớt RV2300

d_ε là đường kính tương đương của thiết bị phản ứng, d_ε = 0.06 m

Động học của phản ứng phân huỷ xanh metylen

Thông thường, phản ứng phân huỷ xanh metylen có thể mô tả bởi một mô hình giả động học bậc nhất Langmuir- Hinshenwood:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} \cdot t \tag{3}$$

Với, k_{app} (phút⁻¹) là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến, C₀ là nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu (20 mg/l); C là nồng độ dung dịch xanh metylen tại thời điểm t (phút)

Giá trị k_{app} có thể được xác định bằng độ dốc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ -ln(C/C₀) và t

Thiết kế ma trận quy hoạch thực nghiệm

Ban đầu, một số thí nghiệm đơn lẻ được tiến hành để đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến phản ứng phân huỷ metylen và phạm vi của chúng. Dựa trên kết quả thực nghiệm sơ bộ, phạm vi và mức độ ảnh hưởng của bốn thông số: liều lượng xúc tác TiO₂; nồng độ H₂O₂, mật độ chiếu, chế độ thủy động (Re) đã được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 1: Ma trận kế hoạch thực nghiệm

Thông số	Biến mã hóa				
	-α	-1	0	1	+α
X ₁ : C _{TiO₂} , g/l	0	0.2	0.4	0.6	0.8
X ₂ : C _{H₂O₂} , mol/l	0	0,0615	0,123	0,1845	0,246
X ₃ : I ₀ , W/m ²	25	112,5	200	287,5	375
X ₄ : Re	1000	4000	7000	10000	13000

Thiết kế quy hoạch thực nghiệm tâm xoay (CCRD) đã được thiết lập với tất cả 30 thí nghiệm được tiến hành, trong đó có 6 thí nghiệm tại tâm và 6 thí nghiệm tại cánh tay tròn (các mức $\pm\alpha = \pm 2$). Hàm mục tiêu được lựa chọn là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k , phút⁻¹) của phản ứng phân huỷ dung dịch xanh metylen. Mô hình thống kê thu được có dạng đa thức bậc 2

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j,u=1}^k b_{ju} x_j x_u + \dots + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (4)$$

Trong đó; y là hàm mục tiêu, b_0 , b_j , b_{ju} , b_{jj} là các hệ số của hàm hồi quy.

Quá trình tính toán hệ số của mô hình hồi quy (x) và tối ưu hóa đã được thực hiện bởi phần mềm Design Expert V11. Phân tích phương sai (ANOVA) của dữ liệu đã được thực hiện với mức ý nghĩa $p < 0,05$.

Kết quả và thảo luận

Động học phản ứng phân huỷ xanh metylen bởi quá trình UV/TiO₂/H₂O₂

Hình 4 trình bày mối quan hệ giữa $-\ln(C/C_0)$ và t của một số thí nghiệm phản ứng phân huỷ xanh metylen trong các điều kiện tiến hành khác nhau

Bảng 2: Chi tiết các thí nghiệm kiểm tra động học phản ứng phân huỷ xanh metylen

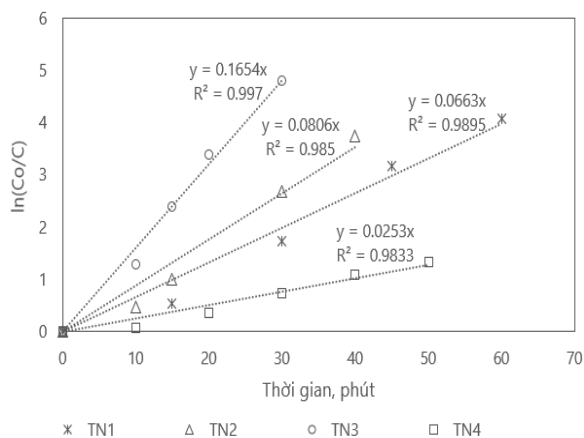
(C_{0-MB} = 20 mg/l, t = 30 ± 1 °C; không điều chỉnh pH)

Mã thí nghiệm	Điều kiện thí nghiệm
TN1	[TiO ₂] = 0,4g/l; [H ₂ O ₂] = 0,0123mol/l; I ₀ = 200 W/m ² , Re=4000
TN2	[TiO ₂] = 0,6g/l; [H ₂ O ₂] = 0,1845mol/l. I ₀ = 112,5 W/m ² , Re=10000
TN3	[TiO ₂] = 0,2g/l; [H ₂ O ₂] = 0,0615mol/l. I ₀ = 287.5 W/m ² , Re=10000
TN4	[TiO ₂] = 0,6g/l; [H ₂ O ₂] = 0,185mol/l. I ₀ = 375 W/m ² , Re=4000

Kết quả cho thấy, các thí nghiệm phân huỷ xanh metylen nồng độ ban đầu 20 mg/l bằng quá trình kết hợp UV/TiO₂/H₂O₂ đều có thể mô tả bằng mô hình giả động học bậc nhất. Các hệ số tương quan đều có giá trị cao (R² > 0,98).

Thông thường, bậc của phản ứng phân huỷ các hợp chất hữu cơ bằng quá trình oxi hóa tiên tiến thường phụ thuộc vào nồng độ [14]. Trong trường hợp nồng

độ chất hữu cơ ban đầu ở mức thấp, phản ứng thường được mô tả bởi động học bậc nhất Langmuir-Hinshenwood.



Hình 4: Động học phản ứng phân huỷ xanh metylen

Một kết quả kiểm tra tương tự cũng được trình bày trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự [11]. Các kết quả thực nghiệm kiểm chứng đã khẳng định sự tương hợp của kết quả thực nghiệm với mô hình động học bậc nhất Langmuir – Hinshenwood, đây là cơ sở chắc chắn cho việc tính toán, đánh giá ảnh hưởng của các thông số vận hành đến hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k_{app}) của quá trình phân huỷ xanh metylen bằng phương pháp bề mặt đáp ứng.

Phân tích mô hình hồi quy

Thiết kế 4 biến Box-Wilson đã được áp dụng để phân tích ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ (nồng độ TiO₂, liều lượng H₂O₂, mật độ chiếu, và chế độ thủy động) đến hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k_{app}) của quá trình phân huỷ MB. Kết quả được trình bày trong các Bảng 3, Bảng 4.

Bảng 3: Kết quả thí nghiệm xây dựng mô hình hồi quy

STT	Nồng độ TiO ₂ , g/l	Nồng độ H ₂ O ₂ , mol/l	Mật độ chiếu, W/m ²	Re	Kapp phút ⁻¹
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y
1	0,2	0,0615	112,5	4000	0,082
2	0,6	0,0615	112,5	4000	0,063
3	0,2	0,1845	112,5	4000	0,065
4	0,6	0,1845	112,5	4000	0,041
5	0,2	0,0615	287,5	4000	0,1805
6	0,6	0,0615	287,5	4000	0,0982
7	0,2	0,1845	287,5	4000	0,091

8	0,6	0,1845	287,5	4000	0,0645
9	0,2	0,0615	112,5	10000	0,1144
10	0,6	0,0615	112,5	10000	0,0586
11	0,2	0,1845	112,5	10000	0,0806
12	0,6	0,1845	112,5	10000	0,039
13	0,2	0,0615	287,5	10000	0,1654
14	0,6	0,0615	287,5	10000	0,119
15	0,2	0,1845	287,5	10000	0,1361
16	0,6	0,1845	287,5	10000	0,127
17	0	0,123	200	7000	0,205
18	0,8	0,123	200	7000	0,102
19	0,4	0	200	7000	0,09
20	0,4	0,246	200	7000	0,049
21	0,4	0,123	25	7000	0,0502
22	0,4	0,123	375	7000	0,146
23	0,4	0,123	200	1000	0,055
24	0,4	0,123	200	13000	0,058
25	0,4	0,123	200	7000	0,066
26	0,4	0,123	200	7000	0,0661
27	0,4	0,123	200	7000	0,0662
28	0,4	0,123	200	7000	0,0663
29	0,4	0,123	200	7000	0,0664
30	0,4	0,123	200	7000	0,067

Phương trình hồi quy có dạng:

$$Y = 0,00663 - 0,0184 X_1 - 0,0133X_2 + 0,0262X_3 + 0,0067X_4 - 0,0015X_1X_3 + 0,0183X_1^2 + 0,00882X_3^2$$

Dữ liệu phân tích ANOVA được thể hiện trong Bảng 4 cho thấy mô hình hồi quy thu được phù hợp với bức tranh thực nghiệm, giá trị F của mô hình là 15,91 tương ứng với $p < 0,05$. Giá trị R^2 dự đoán và R^2 hiệu chỉnh lần lượt có giá trị là 94% và 87,5% . Như vậy, phương trình đa thức bậc hai đã tìm được có thể sử dụng để dự đoán gần đúng các giá trị hằng số tốc độ phản ứng của quá trình phân huỷ xanh metylen trong phạm vi đã khảo sát.

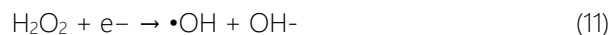
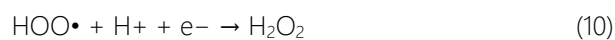
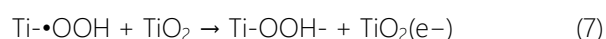
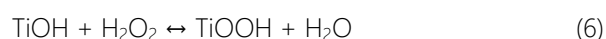
Bảng 4: Phân tích ANOVA mô hình hồi quy

STT	Thông số	Kết quả
1	Tổng bình phương	0,0426
2	Bậc tự do của mô hình	14

3	Giá trị F của mô hình	15,91
4	Mức ý nghĩa	$p < 0,05$
5	Độ lệch chuẩn tương đối	0,0138
6	Độ tương hợp R^2 , %	93,96
7	R^2 hiệu chỉnh, %	87,5

Từ việc xem xét các hệ số của mô hình hồi quy, có thể thấy mức độ ảnh hưởng của các yếu tố đến hàm mục tiêu diễn ra theo thứ tự mật độ chiếu > nồng độ TiO_2 > Nồng độ H_2O_2 > Re.

Trong mô hình hồi quy, các hệ số b_1 , b_3 đều có giá trị âm, đồng thời ảnh hưởng của các biến bậc hai là x_1^2 và x_3^2 là có ý nghĩa thống kê ($p < 0.05$). Kết quả này ngụ ý rằng, tồn tại một điểm mà ở đó k_{app} đạt giá trị tối ưu, việc tiếp tục thay đổi liều lượng H_2O_2 và TiO_2 vượt qua khỏi giá trị tối ưu thì sẽ có tác động tiêu cực đến hằng số tốc độ phản ứng. Theo đó, việc tăng TiO_2 sẽ làm tăng bề mặt tiếp xúc pha, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng. Nhưng nếu tăng liều lượng TiO_2 quá mức cần thiết sẽ làm hỗn hợp phản ứng đục hơn, ngăn cản sự truyền tia UV-A qua hỗn hợp phản ứng, các hạt xúc tác TiO_2 ở cách xa nguồn chiếu xạ sẽ không nhận được năng lượng photon nên gốc tự do OH^* không được sinh ra, và hiệu quả phản ứng sẽ giảm [15]. Bên cạnh đó, trong quá trình kết hợp UV/ H_2O_2 / TiO_2 , thì hydro peroxit đóng vai trò là chất tạo phức với TiO_2 để tạo thành phức $TiOOH$, giúp cho khả năng tạo ra gốc OH^* dễ dàng hơn [16].



Sự dư thừa H_2O_2 sẽ có tác động tiêu cực đến phản ứng bởi lúc này, lượng H_2O_2 dư sẽ tạo thành gốc HO_2^* có thể oxi hóa thấp hơn so với gốc OH^* , tốc độ phản ứng sẽ giảm. Kết quả này tương tự với nhận định của Zhang và cộng sự, Chu và cộng sự [11, 17]

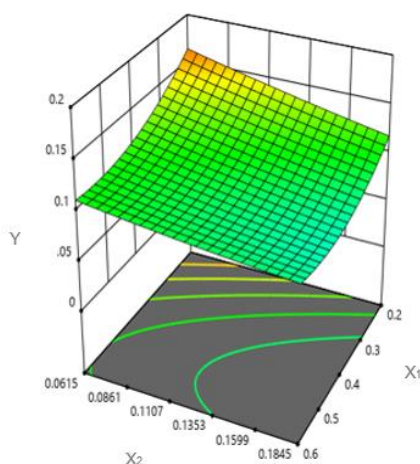
Mặt khác, trong miền khảo sát, sự tăng mật độ chiếu UV-A ban đầu góp phần thúc đẩy tốc độ phản ứng, nhưng nếu tăng quá mức cần thiết cũng không mang lại ý nghĩa tích cực cho việc cải thiện hằng số tốc độ phản ứng phân huỷ xanh metylen. Bởi ở mật độ chiếu cao, sự tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống sẽ chiếm ưu thế hạn chế sự sinh ra của gốc tự do OH^* - một tác

nhân chính của phản ứng. Điều này cũng đã được P.T.H. Quynh và cộng sự, Hermann và cộng sự mô tả trong các nghiên cứu của mình [15, 18].

Từ mô hình hồi quy cũng có thể thấy, trong miền khảo sát chuẩn số Re tăng sẽ làm tăng tốc độ phản ứng quang xúc tác. Điều này là do, khi tăng chuẩn số Re sẽ làm tăng tốc độ khuếch tán của các phân tử đến bề mặt hạt xúc tác, do đó làm tăng hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến [19], hơn nữa việc vận hành ở chế độ dòng chảy quá độ hoặc xoáy sẽ giúp hệ phản ứng có sự đảo trộn hoàn hảo, các gốc tự do OH* sinh ra sẽ được phân bố đồng đều trong thiết bị phản ứng, đây cũng là một nguyên nhân góp phần làm gia tăng hiệu quả phân hủy xanh metylen.

Trong mô hình hồi quy tìm được, sự tương tác lẫn nhau giữa hai thông số mật độ chiếu (I_0) và nồng độ TiO₂ được sử dụng là có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Có thể thấy rằng, trong thiết bị phản ứng quang xúc tác dạng thể dạng huyền phù nếu sử dụng nồng độ xúc tác cao (đồng nghĩa với hỗn hợp phản ứng có độ đục cao hơn) thì cần bố trí đèn có công suất lớn hơn để có thể cung cấp đủ năng lượng photon (chiếu xạ UV) cho phản ứng. Tuy nhiên, việc tăng đồng thời cả hai yếu tố này đều bất lợi đến hằng số tốc độ phản ứng, lúc này trong thiết bị phản ứng dạng hình khuyên, phần xúc tác ngay sát bề mặt ống quark nhận được nguồn chiếu xạ rất mạnh sẽ gây ra hiện tượng tái tổ hợp cặp electron lỗ trống, làm giảm lượng OH* được sinh ra ở khu vực này. Từ đây, có thể thấy không thể xem xét ảnh hưởng của từng yếu tố vận hành đến hằng số tốc độ phản ứng (k_{app}) một cách đơn lẻ và độc lập với các yếu tố khác. Để tối ưu hóa quá trình, cần phải xem xét cả sự tương tác lẫn nhau của các thông số vận hành.

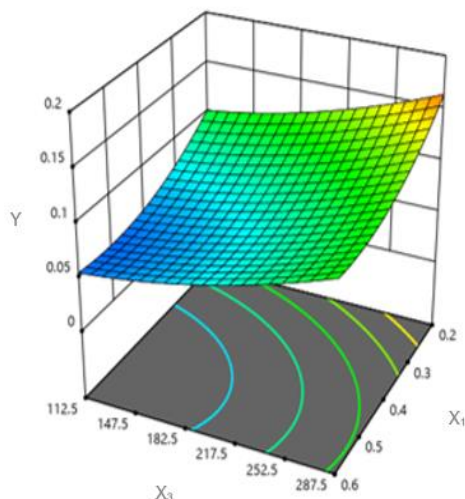
Phân tích bề mặt đáp ứng



Hình 5: Mối quan hệ của liều lượng TiO₂; H₂O₂ và k ($I_0=285,7 \text{ W/m}^2$; $Re=7000$)

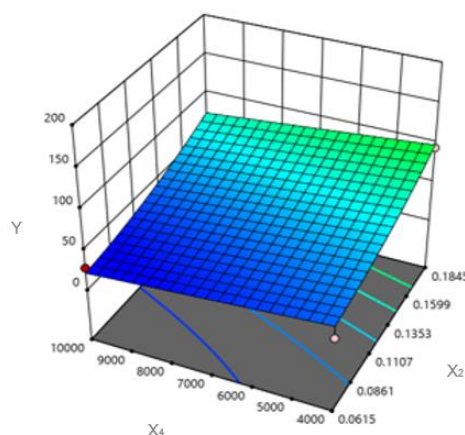
Bề mặt đáp ứng thể hiện sự tương tác của các yếu tố đến hàm mục tiêu đã được biểu diễn trong các Hình 5, Hình 6, Hình 7 và Hình 8.

Hình 5. cho thấy trong miền khảo sát khi tăng nồng độ xúc tác TiO₂ thì hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến giảm, giá trị tối ưu của hằng số tốc độ phản ứng k đạt được từ 0,14-0,17 (1/phút) trong khoảng liều lượng TiO₂ từ 0,2 – 0,3g/L và nồng độ H₂O₂ từ 0,0615 – 0,11 mol/l.



Hình 6: Mối quan hệ của liều lượng TiO₂; Mật độ chiếu và k ($C_{H_2O_2}=0,063M$; $Re=7000$)

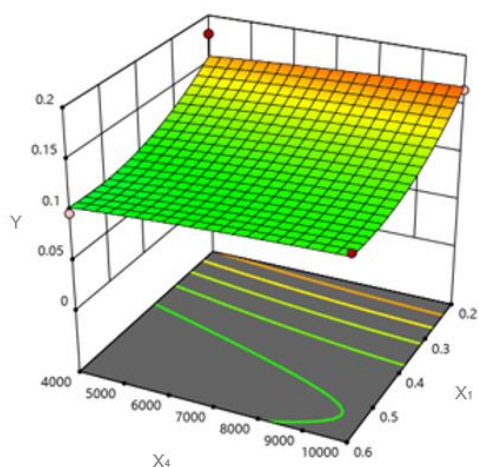
Mặt khác, trong miền khảo sát khi tăng cường độ ánh sáng thì hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến tăng, giá trị tối ưu của hằng số tốc độ phản ứng k đạt được từ 0,14-0,17 (phút⁻¹) trong khoảng mật độ chiếu từ 252,5 – 287,5 và liều lượng TiO₂ từ 0,2 – 0,3g/L, kết quả thể hiện trong Hình 6. đã chứng minh tính đúng đắn của nhận định này.



Hình 7: Mối quan hệ của liều lượng H₂O₂, Re và k ($C_{TiO_2} = 0,4 \text{ g/l}$ $I_0=285,7 \text{ W/m}^2$)

Hình 7 cho thấy trong miền khảo sát khi tăng cường nồng độ H₂O₂ thì hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến

giảm, và ngược lại khi tăng chuẩn số Re thì k_{app} sẽ tăng. Giá trị tối ưu của hằng số tốc độ phản ứng k đạt được từ 0,15-0,17 (phút⁻¹) trong dải nồng độ từ 0,0615 – 0,07M với Re từ 6000 – 10000.



Hình 8: Ảnh hưởng của liều lượng TiO₂, Re và k (C_{H₂O₂}=0.063M; Re=7000)

Hình 8. cho thấy trong miền khảo sát khi tăng nồng độ xúc tác thì hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến giảm, giá trị tối ưu của hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến đạt được từ 0,15-0,17 (1/phút) trong khoảng liều lượng TiO₂ từ 0,2 – 0,225g/L và chế độ thủy động ảnh hưởng tương đối ít tới quá trình, điều này phù hợp với mô hình thống kê, trong đó hệ số của biến độc lập X₄ là nhỏ nhất so với các biến độc lập còn lại (X₁, X₂,X₃).

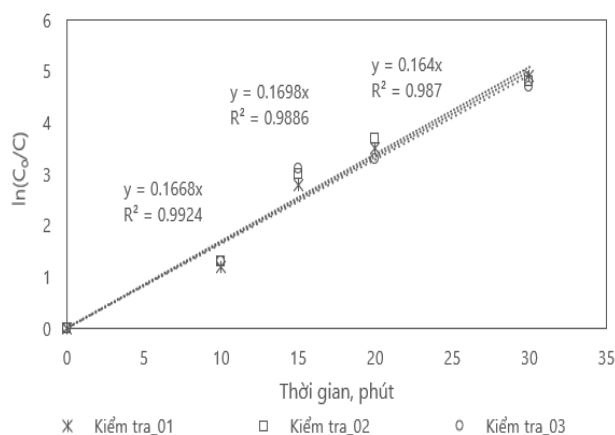
Tối ưu hóa các thông số công nghệ của phản ứng phân hủy xanh metylen bởi quá trình UV/TiO₂/H₂O₂

Dựa trên cơ sở các điều kiện ràng buộc và mô hình hồi quy thu được, công việc tối ưu hóa quá trình phân hủy xanh metylen bằng công nghệ UV/TiO₂/H₂O₂ trong thiết bị hình khuyên quy mô phòng thí nghiệm được thực hiện nhờ sự hỗ trợ của phần mềm Design Expert V.11.

Các điều kiện tối ưu để phân hủy xanh metylen bởi quá trình UV/TiO₂/H₂O₂ đã được tìm thấy. Liều lượng TiO₂ và H₂O₂ tương ứng là 0,2 g/l và 0,063 mol/l; mật độ chiếu I₀ là 287 W/m² và Re= 10000. Trong điều kiện này, hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến k_{app} = 0,168 phút⁻¹.

Để kiểm tra tính chính xác của kết quả tối ưu hóa, tiến hành thí nghiệm kiểm chứng 3 lần ở các điều kiện tối ưu đã tìm được, kết quả cho thấy, hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến thu được từ thực nghiệm có giá trị lần lượt là 0,67; 0,170 và 0,164 phút⁻¹, sai lệch khoảng từ 0,6-2,4 % so với kết quả tối ưu hóa bằng phần mềm

Design Expert V11. Điều này cho thấy, sự hiệu quả của phương pháp bề mặt đáp ứng trong việc tối ưu hóa quá trình phân hủy xanh metylen bằng công nghệ UV/TiO₂/H₂O₂.



Hình 8: Kết quả thí nghiệm kiểm định giá trị tối ưu

Kết luận

Quá trình quang xúc tác với sự có mặt của H₂O₂ dưới tia cực tím cho thấy hiệu quả tốt trong việc phân hủy xanh metylen. Thông qua phương pháp thống kê Box – Wilson và bề mặt đáp ứng, các điều kiện tối ưu cho quá trình phân hủy xanh metylen đã được đề xuất: Liều lượng TiO₂ là 0,2 g/l, nồng độ H₂O₂ là 0,063 mol/l; mật độ chiếu I₀ và Re tương ứng là 287 W/m² và Re=10000. Khi đó hằng số tốc độ biểu kiến k_{app} = 0,168 phút⁻¹ Các kết quả thu được là cơ sở để tính toán chi phí đầu tư, chi phí vận hành (chủ yếu liên quan đến năng lượng điện) và so sánh với các giải pháp oxi hóa tiên tiến khác.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (MOST), Bộ Kinh tế và Năng lượng CH Liên Bang Đức (BMW) đã tài trợ cho nghiên cứu này thông qua Đề tài Nghị định thư Việt Nam - CHLB Đức mã số NĐT.59. GER/19.

Tài liệu tham khảo

1. H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C.Zhang, X. He, Y. He, Water Res., 79 (2015) 128-146 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
2. R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio, Catal. Today, 281 (2017) 144-164 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>

3. I. K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
4. S. Mozia, *Sep. Purif. Technol.*, 73 (2010) 71-91
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.021>
5. S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, *J. Hazard. Mater.*, 170 (2009) 560–56
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>
6. N.T.T. Trang, N.T. Nhiem, T.Q. Vinh, N.K. Hong, L.T.H. Nam, N.M. Tan, *J. Exper. Nanosci.* 11 (2016) 226-238
<https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1053541>
7. J.Q. Wei, X.J. Chen, P.F. Wang, Y.B. Han, J.C. Xu, B. Hong, H.X. Jin, D.F. Jin, X.L. Peng, J. Li, Y.T. Yang, H.L. Ge, X.Q. Wan, *Chem. Phys.* 510 (2018) 47-53
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.012>
8. D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, U. Hübner, *Water Res.* 139 (2018) 118-131
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
9. N. N. Mahamuni, Y. G. Adewuyi, *Ultrasonics Sonochem.* 17 (2010) 990–1003
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.005>
10. M. Saquiba, M. Abu Tariqa, M.M. Haquea, M. Muneer, *J. Environ. Manag.* 88 (2008) 300–306
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.012>
11. Q. Zhang, C. Li, T. Li, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 407–413
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.106>
12. A. Dixit, A.K. Mungra, M. Chakraborty, *Inter. J. Chem. Eng. Appl.*, 1 (2010) 247-250
13. C. Sahoo, A.K. Gupta, *J. Hazard. Mater.* 215–216 (2012) 302–310
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.072>
14. M.I. Franch, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, *Catal. Today* 76 (2002) 221-233
<https://doi.org/10.3103/S1063455X13050019>
15. P.T.H. Quynh, N.T. Thao, T.T.H. Trang, N.T.T. Trang, P.D. Chinh, N.M. Tan, *Vietnam J. Catal. Ad.*, 8-issue 2 (2019) 81-85
16. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698
<https://doi.org/10.1021/cr00018a003>
17. W.H. Chu, N. Y. Gao, Y. Deng, *Clean soil and water*, 37-issue 3 (2009) 233-238
<https://doi.org/10.1002/clen.200900002>
18. J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.* 22 (1983) 333-343
19. J. Kumar, A. Bansal, *Heat Mass Transfer.* 48 (2012) 2069–2077
<https://doi.org/10.1007/s00231-012-1052-4>