

Nghiên cứu chế tạo xúc tác từ khoáng chất của Tuyên Quang ứng dụng cho quá trình xử lý màu nước thải sản xuất bột giấy bằng ozon

Study on Fabrication of Catalyst Based on Minerals of Tuyen Quang for Ozonization of Pulp Mill's Effluents

Bùi Tiến Dũng¹, Đoàn Duy Hoàng², Lê Quang Diễn³, Phan Huy Hoàng^{3*}

¹ Công ty TNHH một thành viên Hóa chất 21, Phú Thọ

² Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Số 9, Đường Tiên Sơn, Việt Trì

³ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 19-6-2017; chấp nhận đăng: 5-9-2017

Tóm tắt

Đã nghiên cứu chế tạo xúc tác từ quặng sắt của Tuyên Quang ứng dụng làm xúc tác cho quá trình ozon hóa xử lý màu nước thải của quá trình sản xuất bột giấy. Quặng sắt được xử lý sơ bộ, nghiền và sàng chọn nhằm thu các hạt khoáng đạt kích thước theo yêu cầu. Quặng sau xử lý do bộ được nghiên cứu chế tạo xúc tác bằng quá trình oxi hóa ở các điều kiện khác nhau. Bên cạnh đó, cũng đã nghiên cứu quy trình chế tạo viên xúc tác có kích thước lớn phù hợp làm xúc tác trong công nghiệp. Xúc tác thu được đã được ứng dụng thử nghiệm cho quá trình ozon hóa xử lý màu nước thải của công ty cổ phần Giấy An Hòa. Kết quả cho thấy xúc tác chế tạo từ quặng sắt của Tuyên Quang thể hiện hoạt tính cao và hiệu quả cao trong khử màu nước thải sản xuất bột giấy bằng phương pháp ozon hóa, khi sử dụng xúc tác với lượng 5 mg/l đã làm giảm khoảng hơn 60% độ màu của nước thải ban đầu. Nước thải sau xử lý có độ màu đạt yêu cầu theo QCVN

Từ khóa: Quặng sắt, Fe₂O₃, ozon hóa, nước thải, bột giấy

Abstract

This study presented the fabrication of catalyst from iron ore of Tuyen Quang and application for ozonization of pulp mill's effluents. Iron ore was treated, refined and screened to obtain the particles with suitable size. The pretreated ore was subjected to fabricate the catalyst by oxidation at different conditions. Furthermore, the process for making of catalyst tablet was also studied to achieve the particles with big size for industrial catalyst. As-obtained catalyst was investigated in ozonization of An Hoa pulp mill's effluents to reduce the effluent colour. The results showed that catalyst from mineral of Tuyen Quang exhibited the high catalytic efficiency in reduction of colour of pulp mill's effluents. By ozonization with catalyst dosage of 5 mg/l, the colour degree of effluents was reduced by 60%. The pulp mill's effluents after treatment had the acceptable colour degree as Vietnam Standard on Environment.

Keywords: Iron ore, Fe₂O₃, Ozonization, Efluents, Pulp

1. Mở đầu

Tài nguyên khoáng sản là một trong những nguồn lực có vị trí rất quan trọng trong sự nghiệp xây dựng và phát triển kinh tế - xã hội. Tuyên Quang là một tỉnh thuộc vùng Tây Bắc nước ta, với nguồn tài nguyên khoáng sản đa dạng và rất phong phú, trong đó có nhiều nguồn kim loại và oxit kim loại, trong đó phải kể đến quặng sắt [1]. Quặng sắt không chỉ đáp ứng cho nhu cầu sản xuất sắt thép, mà còn có ý nghĩa trong công nghiệp sản xuất xi măng dưới dạng phụ gia điều chỉnh. Các khoáng sắt đa dạng này cũng có tiềm năng sử dụng làm nguyên liệu chế tạo vật liệu xúc tác cho các quá trình hóa học.

Trong nước thải của nhà máy sản xuất bột giấy và giấy có rất nhiều xơ sợi, nhiều dẫn xuất của lignin là các hợp chất cao phân tử vòng thơm và các hóa chất khác [2]. Đây là các hợp chất gây màu rất khó bị phân huỷ làm cho nước thải của nhà máy giấy nói chung có màu gây mất mỹ quan và khó đạt các yêu cầu về độ màu theo QCVN. Do đó cần phải nghiên cứu cụ thể để đưa ra dây chuyền công nghệ xử lý màu nước thải ngành giấy một cách hợp lý, đảm bảo nước thải của nhà máy thải ra đạt yêu cầu.

Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý nước thải cũng như xử lý màu của nước thải. Tuy nhiên, ozone là một trong những giải pháp tối ưu vì ozone có thể xử lý, loại bỏ các hợp chất hữu cơ và màu của nước thải, mà các công nghệ truyền thống không giải quyết được [3]. Bên cạnh đó, ozon hóa sử dụng xúc tác là các kim loại và hợp chất của chúng, là một giải pháp hữu hiệu để cải thiện khả năng oxi hóa

* Corresponding author: Tel.: (+84) 982.282.686
Email: hoang.phanhuy@hust.edu.vn

của ozon đối với các chất mang màu và một số hợp chất hữu cơ khó phân hủy khác [4,5].

Do đó, đã nghiên cứu tận dụng khoáng chất của Tuyên Quang để tổng hợp nên xúc tác thích hợp, hoạt tính cao cho phản ứng ozon hóa xử lý màu nước thải sản xuất bột giấy. Với kết quả thu được hy vọng có thể đưa ra một qui trình chế tạo xúc tác từ khoáng sắt của Tuyên Quang, ứng dụng cho quá trình xử lý nước thải sản xuất bột giấy một cách hiệu quả về mặt kinh tế cũng như môi trường

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu và hóa chất

Vật liệu nghiên cứu là các mẫu khoáng chất (quặng sắt) được lấy từ một số công ty khai thác khoáng sản trên địa bàn Tỉnh Tuyên Quang, được lấy theo các phương pháp tiêu chuẩn hóa, phù hợp với tình hình thực tế tại các đơn vị sản xuất.

Hóa chất dùng cho thực nghiệm là hóa chất tinh khiết PA và hóa chất công nghiệp của Trung Quốc sản xuất và hóa chất tinh khiết PA của Sigma-Aldrich.

2.2. Chế tạo vật liệu xúc tác từ quặng sắt

- *Nghiên và sàng*: Mẫu được nghiền trên máy nghiền bi siêu tốc nhằm thu các hạt khoáng đạt kích thước theo yêu cầu, mẫu sau khi nghiền được sàng để loại bỏ các hạt có kích thước to đi, lấy các hạt có kích thước đồng đều nhau.

- *Oxy hóa mẫu quặng*: Cho mẫu với khối lượng xác định vào chén nung, và nung ở các nhiệt độ khác nhau (300-500 °C) trong khoảng 3h, sau đó lấy mẫu ra, để ở ngoài môi trường cho đến khi mẫu trở về nhiệt độ thường. Mẫu sau khi nung được đem đi phân tích cấu trúc bằng phương pháp phổ IR, ảnh SEM.

- *Tạo viên xúc tác*: Đất sét cho vào trong cốc sứ, nghiền nhỏ và trộn đều với mẫu khoáng. Cho từ từ nước vào đảo trộn đều, sau đó tạo thành viên xúc tác hình cầu đường kính 3 cm. Để đo độ bền của viên xúc tác, tiến hành tương tự như trên chỉ khác là xúc tác được cho vào máy ép, ép thành khối hình trụ, sau đó đem sấy ướt nhiệt độ 100 °C thời gian 30 phút, rồi chuyển sang nung ở nhiệt độ 500 °C thời gian 3 giờ liên tục. Các mẫu hình trụ sau nung được mang đi đo độ bền.

2.3. Xử lý màu nước thải sản xuất bột giấy bằng ozon

Tiến hành xử lý một lượng lớn nước thải sản xuất bột giấy từ công ty CP Giấy An Hòa, Tuyên Quang (khoảng 10 lít mỗi lần) theo sơ đồ hai công đoạn (xử lý cơ-lý và xử lý sinh học), nước thu được sau quá trình xử lý trên được sử dụng cho nghiên cứu khử màu bằng ozon.

Mỗi thực nghiệm xử lý bằng ozon được tiến hành với 500 ml nước thải đã qua xử lý sinh học, trong cột thủy tinh dung tích 1000 ml. Ozon được cấp vào cột (sục từ dưới đáy cột) với lưu lượng 800 mg/h. Sau khi kết thúc thực nghiệm, nước thải được phân tích độ màu theo tiêu chuẩn hiện hành.

2.4. Các phương pháp phân tích

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các mẫu phân tích được ghi trên máy Perking ELMER và Thermo Nicolet 6700 FT-IR. Phổ nhiễu xạ Ronghen XRD của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Bruker D8 Advance (Đức) ống phát tia Ronghen bằng Cu (có bước sóng $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$); góc quét thay đổi từ 5° đến 70°; bước quét 0,05° và tốc độ quét 0,5 giây tại phòng thí nghiệm Công nghệ Lọc Hóa dầu và Vật liệu Xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

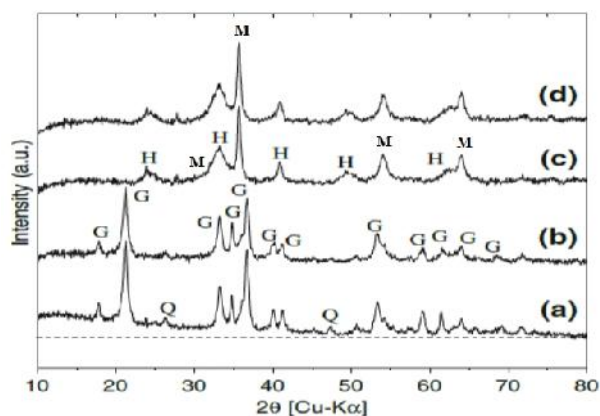
Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM): Được đo trên máy Philips Tecnai - 10 microscope, độ phân giải kích thước nguyên tử, điện áp 100 KV. Hình ảnh SEM mẫu nghiên cứu được ghi trên máy chụp trên máy Hitachi S4800 của Nhật thuộc Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu xác lập chế độ công nghệ chế tạo xúc tác từ quặng sắt

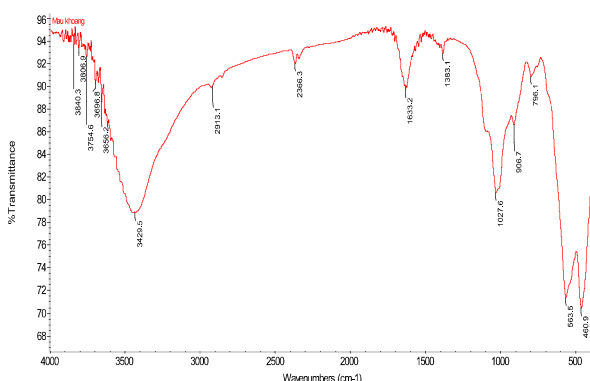
3.1.1. Nghiên cứu quá trình oxy hóa quặng limonit

Nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác cho phản ứng ozon hóa khử màu nước thải, mẫu khoáng chất sau khi nghiền và sàng chọn được tiến hành quá trình oxy hóa bằng không khí ở các nhiệt độ khác nhau. Sau khi kết thúc phản ứng, mẫu khoáng chất được phân tích phổ XRD và IR, kết quả được thể hiện trong hình 1 và 2.



Hình 1. Phổ XRD của mẫu khoáng chất trước và sau quá trình oxy hóa ở các nhiệt độ khác nhau, (a): ban đầu, (b): 300 °C, (c): 400 °C và (d) 500 °C

Limonit chứa thành phần chủ yếu là pha goethite α -FeO(OH), pha tinh thể này có thể được chuyển hóa thành α -Fe₂O₃ (hematite) ở nhiệt độ tương đối cao, từ khoảng trên 300 °C. Từ kết quả XRD thu được trên hình 1 ta thấy, có sự chuyển pha tinh thể mạnh mẽ sau quá trình khử. Đã có những pha tinh thể mới xuất hiện đồng thời với những pha tinh thể biến mất. Ban đầu mẫu khoáng chất còn chứa hỗn tạp nhiều pha tinh thể trong đó có cả pha Quartz (SiO₂), nhưng khi tăng nhiệt độ quá trình oxi hóa lên 300 °C thì đã chuyển hóa hết thành pha goethite và khi nhiệt độ tăng lên nữa 400 °C và 500 °C thì chuyển hóa thành pha tinh thể hematite và maghemite. Hematite (Fe₂O₃) và maghemite (Fe₃O₄) là xúc tác hoạt tính cao trong công nghệ hóa học, là xúc tác cho nhiều loại phản ứng trong đó có quá trình oxi hóa sử dụng tác nhân ozon.

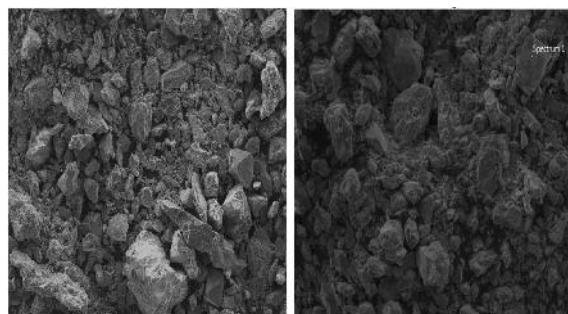


Hình 2. Phổ FT-IR kết hợp của xúc tác sau nung ở 500 °C

Đánh giá cấu trúc bề mặt của mẫu khoáng sau khi nung bằng cách phổ FT-IR trong dải số sóng từ (550÷1380) cm⁻¹. Đối với mẫu nghiên cứu có xuất hiện các dao động tại các số sóng của khoảng 1380, 560, 729, 796 và 905, 665 và 838, và 1027 cm⁻¹ là đặc trưng dao động của hợp chất sắt oxit và hydroxit. Vẫn còn các peak của hợp chất goethite, sederite nhưng yếu hơn trong khi cường độ của các peak đặc trưng cho hematite và maghemite thì xuất hiện với cường độ mạnh hơn (796, 1027 và 560). Chứng tỏ rằng mẫu khoáng chất sau quá trình nung trong không khí ở nhiệt độ cao (500 °C) thì đã chuyển hóa hầu hết thành pha tinh thể hematite và maghemite. Ta thấy kết quả của phổ hồng ngoại IR là chính xác, bổ sung thêm cho kết quả XRD thu được của mẫu phân tích (hình 1), thể hiện được đầy đủ các liên kết của các pha tinh thể xác định được trong phổ cấu trúc XRD của mẫu khoáng sau nung.

Từ hình SEM của mẫu khoáng chất trước và sau quá trình khử ở hình 3 ta thấy, hình thái bề mặt của các hạt khoáng chất và hạt xúc tác thu được sau quá trình oxi hóa không có nhiều khác biệt, đều có các hạt rời rạc và được thể hiện bằng các hạt rời rạc trên ảnh

SEM. Có thể là do trong mẫu khoáng và mẫu xúc tác sau oxi hóa đều có chứa các hạt oxit sắt và oxit silic và chúng có hình dạng hạt giống nhau.



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu khoáng chất trước (bên trái) và sau (bên phải) quá trình oxi hóa

3.1.2. Nghiên cứu quá trình tạo viên xúc tác

Để có thể ứng dụng làm xúc tác công nghiệp cho quá trình ozon hóa nước thải, việc tạo viên xúc tác với hình dạng và kích thước khác nhau phù hợp với yêu cầu cụ thể của quá trình là rất cần thiết. Để thu được viên xúc tác có độ bền cơ học cần phải phối trộn sử dụng chất kết dính với mức dùng phù hợp, thời gian nung phù hợp. Từ kết quả nghiên cứu ở phần trên cho thấy, xúc tác được oxi hóa bằng quá trình nung tại nhiệt độ 500 °C là phù hợp nhất, do đó ở phần này đã chọn nhiệt độ nung là 500 °C để nung viên xúc tác. Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của mức dùng chất kết dính đến độ bền cơ học của viên xúc tác ở các mức dùng khác nhau là: 10, 20, 30; 40; 50% (so với lượng xúc tác sử dụng) với thời gian nung là 3 giờ, nhiệt độ nung là 500 °C. Chất kết dính được bổ sung vào xúc tác với lượng thích hợp, trộn đều và tạo viên, sau đó viên xúc tác được mang đi đo độ bền cơ học. Kết quả được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của mức dùng chất kết dính (CKD) đến độ bền cơ của viên xúc tác

TT	Mức dùng CKD, %	Áp lực (N)	Độ bền cơ d (N/m ²)	Giá trị trung bình (N/m ²)
1	20	660	200,1x10 ⁻⁴	205,3x10 ⁻⁴
2	20	670	210,5x10 ⁻⁴	
3	30	720	235,9x10 ⁻⁴	
4	30	780	275,9x10 ⁻⁴	255,9x10 ⁻⁴
5	40	740	290,8 x10 ⁻⁴	
6	40	800	297,6 x10 ⁻⁴	294,9x10 ⁻⁴
7	50	880	345,8x10 ⁻⁴	
8	50	900	334,8 x10 ⁻⁴	

Đối với trường hợp sử dụng 10% chất kết dính thì độ bền cơ học của viên xúc tác không cao, các

thành phần không có độ kết dính và dễ vỡ vụn ra. Do đó, ở mức dùng chất kết dính này thì không thể đo được độ bền cơ học. Từ kết quả trong bảng 1 ta nhận thấy khi mức dùng chất kết dính tăng từ 30 đến 50% thì độ bền cơ của viên xúc tác cũng tăng. Điều này là hoàn toàn phù hợp vì khi mức dùng chất kết dính tăng thì khả năng liên kết giữa hạt xúc tác và chất kết dính và giữa các chất kết dính với nhau sẽ tăng, giúp cho độ bền của viên xúc tác thu được sẽ tăng. Khi tăng mức dùng chất kết dính từ 20 lên 30% thì có độ bền của viên tăng lên một cách rõ rệt. Khi tiếp tục tăng mức dùng các chất kết dính lên 40%, 50% thì độ bền cơ có tăng nhưng không nhiều. Bên cạnh đó, có thể nhận thấy sự chênh lệch độ bền của 2 mẫu cùng ở mức dùng 30% là khá lớn (so với chênh lệch của 2 mẫu ở các mức dùng khác), điều này có thể là do trong quá trình tiến hành thí nghiệm, việc trộn các chất kết dính và hạt xúc tác không đều. Ở mức dùng 30% chất kết dính thì viên xúc tác thu được cũng đã có độ bền tương đối cao, khi cho vào nước không bị tan vỡ ra. Do vậy ở mức dùng chất kết dính này thì viên xúc tác đã đủ bền và có thể dùng làm xúc tác trong môi trường nước, ngoài ra nếu dùng chất kết dính nhiều thì sẽ làm giảm lượng xúc tác sử dụng, do đó có thể làm giảm hiệu quả xúc tác. Vì thế, đã chọn mức dùng chất kết dính là 30% để tiến hành tạo viên xúc tác.

Thời gian nung cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của viên xúc tác. Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian nung đến độ bền cơ học của viên xúc tác ở thời gian nung khác nhau là: 3, 5, 7h với mức dùng chất kết dính là 30% (so với lượng xúc tác sử dụng) và nhiệt độ nung là 500 °C. Kết quả thu được, được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian nung đến độ bền cơ của viên xúc tác

TT	Thời gian nung (h)	Áp lực (N)	Độ bền cơ δ (N/m ²)
1	3	780	$275,9 \times 10^{-4}$
2	5	795	$290,4 \times 10^{-4}$
3	7	802,5	$301,2 \times 10^{-4}$

Từ kết quả thu được nhận thấy khi tăng thời gian nung cũng làm cho độ bền cơ học của viên xúc tác tăng lên. Nhưng có thể thấy mức tăng độ bền cơ từ 5 lên 7h nung là không nhiều, trong khi thời gian nung quá lâu sẽ làm tăng chi phí về nhiên liệu và năng lượng. Do đó chọn thời gian nung phù hợp là 5h.

Qua các kết quả nghiên cứu được, có thể đưa ra điều kiện công nghệ phù hợp cho quá trình tạo viên xúc tác như sau:

- Nung ở 500 °C

- Mức dùng chất kết dính: 30%

- Thời gian nung: 5h

Viên xúc tác thu được có độ bền cơ học khoảng 795 N là độ bền đủ đáp ứng khi dùng làm xúc tác trong môi trường nước, đủ giúp cho xúc tác không bị vỡ trong quá trình lưu giữ, vận chuyển và không bị tan vỡ ra khi cho vào nước.

3.2. Nghiên cứu ứng dụng xúc tác cho phản ứng ozon hóa xử lý màu nước thải

Để chứng minh hoạt tính của xúc tác thu được, đã tiến hành nghiên cứu ứng dụng cho quá trình ozon hóa xử lý màu nước thải của công ty Giấy An Hòa. Thực nghiệm quá trình ozon hóa sử dụng xúc tác từ mẫu quặng với mức dùng trong khoảng (1 ÷ 7) mg/lít. Ozon được tạo ra từ máy tạo ozon BKzone H08, công suất 13 mg/phút (800 mg/h). Thời gian xử lý được duy trì là 30 phút. Điều kiện thí nghiệm cụ thể như sau:

- Nhiệt độ xử lý tiến hành ở 30 °C.
- Thời gian xử lý tiến hành trong 30 phút.
- pH = 6 ÷ 7
- Tốc độ sục ozon 13 mg/phút
- Mức dùng xúc tác: 1 ÷ 7 mg/l

Kết quả của quá trình xử lý màu nước thải bằng ozon sử dụng xúc tác thu được từ mẫu quặng được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả mức dùng xúc tác ảnh hưởng đến độ màu của nước thải

Lượng xúc tác (mg/l)	1	3	5	7
Độ màu (Pt-Co)	271	180	119	117

Từ kết quả thu được trong bảng trên nhận thấy, khi có mặt xúc tác thì hiệu quả xử lý màu tăng lên rõ rệt, với lượng xúc tác 1mg/l, sau 30 phút phản ứng thì độ màu nước thải đã giảm từ 373 (Pt-Co) (độ màu ban đầu của nước thải) xuống còn 271 (Pt-Co). Cũng đã tiến hành thực nghiệm với mẫu đối chứng, xử lý màu bằng sục ozon trong vòng 30 phút với các điều kiện tương tự chỉ có không dùng xúc tác. Độ màu của nước thải thu được sau xử lý này là 295 (cao hơn độ màu sau xử lý có xúc tác với mức dùng 1 mg/l). Kết quả thu được cũng chứng tỏ rằng, bổ sung xúc tác cho hiệu quả đáng kể. Bên cạnh đó cũng nhận thấy, hiệu quả khử màu nước thải tăng dần khi ta tăng dần lượng xúc tác. Như vậy kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất xúc tác cho thấy khả năng khử màu tăng khi tăng lượng xúc tác, tuy nhiên mức độ tăng rõ rệt khi tăng lượng xúc tác trong khoảng từ 5 mg/l thì

hiệu suất khử màu đạt cao nhất, khoảng >60%. Mức độ tăng sẽ chậm dần và gần như không đổi khi tăng lượng xúc tác từ (6÷7) mg/l. Do đó, mức dùng xúc tác trong khoảng (4 ÷ 5) mg/lít là thích hợp nhất đạt được cấp B QCVN12:2008/BTNMT.

4. Kết luận

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu có thể đưa ra các kết luận như sau:

1. Đã nghiên cứu chế tạo và xác định được các đặc trưng của xúc tác từ khoáng chất là quặng sắt của Tuyên Quang.

2. Đã xác lập được chế độ công nghệ phù hợp chế tạo xúc tác từ khoáng chất của Tuyên Quang như sau:

- Mức dùng chất kết dính: 30% đất sét.
- Nung ở 500 °C.
- Thời gian nung: 5 giờ.

3. Đã nghiên cứu ứng dụng thử nghiệm thành công xúc tác chế tạo từ khoáng chất cho công đoạn xử lý màu nước thải bằng ozon. Kết quả thu được là tăng

được hiệu quả trong khử màu nước thải sản xuất bột giấy bằng phương pháp ozon hóa.

Tài liệu tham khảo

- [1] Tạp chí địa chất số 6 (1962), “Đặc điểm các loại mỏ quặng sắt ở Thái Nguyên, Tuyên Quang, Cao Bằng, Bắc Cạn”.
- [2] Lê Quang Diễm, “Công nghệ sản xuất bột giấy”, NXB Bách Khoa, Hà Nội (2015).
- [3] Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, Howard H.Lo, Constantine Yapijiakis, Waste Treatment in the Process Industries, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [4] Wu, C.H., Kuo, C.Y., Chang, C.L., Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154, 748–755.
- [5] Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Montero-de-Espinosa, R., Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. Water Research, 2005, 39, 3553–3564.