



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026371

(51)<sup>7</sup> C02F 1/66; C02F 9/04; C02F 103/34; (13) B  
B09B 3/00; C02F 1/72

(21) 1-2014-00309

(22) 26/06/2012

(86) PCT/KR2012/005037 26/06/2012

(87) WO 2013/002535 A2 03/01/2013

(30) 10-2011-0063918 29/06/2011 KR; 10-2011-0139034 21/12/2011 KR

(45) 25/11/2020 392

(43) 26/05/2014 314A

(73) SK ENERGY CO., LTD. (KR)

(Seorin-dong, SK Bldg.) 26, Jongro, Jongro-gu, Seoul 110-110, Republic of Korea

(72) SONG, Bang Un (KR); LEE, Sung Ho (KR); YOON, Young Seek (KR); OH, Seung Hoon (KR).

(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XÚT THẢI

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý xút thải. Phương pháp này được tạo ra từ quá trình của nhà máy lọc dầu, quá trình hóa dầu, v.v. thông qua một quy trình trong đó một loạt các bước xử lý được tích hợp, trong đó phương pháp này được tiến hành với các điều kiện đơn giản không bao gồm các điều kiện về nhiệt độ cao và/ hoặc áp suất cao và có thể có lợi cho một quy trình xử lý sau kể từ khi lượng sản phẩm phụ là nhỏ.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến một phương pháp xử lý xút thải. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến một phương pháp xử lý xút thải được tạo ra từ quá trình lọc dầu, quá trình hóa dầu hoặc tương tự bởi một quy trình tích hợp một loạt các phương pháp xử lý.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Thông thường, để loại bỏ các tạp chất, chẳng hạn như hydro sulfua, mecaptan (R-SH), axit hữu cơ và các chất tương tự, có trong sản phẩm được tạo ra từ quá trình lọc dầu và quá trình hóa dầu, sản phẩm này được tiếp xúc với xút (NaOH) hoặc được cọ rửa. Xút (dung dịch nước), mà là một bazơ mạnh điển hình, tồn tại ở trạng thái tinh thể trắng mờ, chảy rữa do hấp thụ hơi ẩm trong không khí, và được sử dụng dưới dạng một dung dịch nước, trong đó xút được hòa tan trong nước. Cụ thể, xút thường xuyên được sử dụng như một chất phản ứng chính để loại bỏ các tạp chất bởi vì nó có hiệu quả trong việc loại bỏ các tạp chất cũng như an toàn và có hiệu quả kinh tế.

Tuy nhiên, xút được sử dụng trong việc loại bỏ các tạp chất bị chuyển đổi thành xút thải. Xút thải phải được xử lý một cách phù hợp bởi vì nó có hại cho cơ thể con người. Cụ thể, dung dịch xút thải rất khó để xử lý trực tiếp bằng một phương pháp xử lý nước thải sinh học thông thường bởi vì nó có độ pH cao, nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), nhu cầu oxy hóa học (COD), tổng cacbon hữu cơ (TOC) rất cao và tương tự.

Một số phương pháp đã được đề xuất để xử lý xút thải như vậy. Trong số các phương pháp này, phương pháp thiêu đốt thường được sử dụng. Trong phương pháp thiêu đốt, các thành phần lỏng của dung dịch xút thải bị bốc hơi bằng cách đốt nhiên liệu dầu hoặc tương tự sinh ra khí cacbon dioxit, cacbonat kim loại kiềm và tương tự, và các hợp phần có hại được loại bỏ bởi một phương

tiện xử lý như lò đốt hoặc tương tự và sau đó được thải vào khí quyển hoặc hệ thống nước. Tuy nhiên, phương pháp thiêu đốt này gặp bất lợi bởi chi phí hoạt động của nó là rất cao, và nó gây ra ô nhiễm không khí khi thiêu đốt.

Tiếp theo, phương pháp oxy hóa pha lỏng cũng được biết đến. Trong phương pháp oxy hóa pha lỏng, xút thải được xử lý bằng cách đưa xút thải vào các vi bọt khí oxy để gây ra một phản ứng oxy hóa và sau đó khuếch tán sản phẩm phản ứng đậm đặc bằng cách sử dụng lượng lớn chất lỏng. Trong trường hợp này, vật liệu hữu cơ được chuyển thành cacbon dioxit và nước, và vật liệu vô cơ (sulfua) được chuyển đổi thành thiosulfat hoặc sulfat. Tuy nhiên, phương pháp oxy hóa pha lỏng gặp vấn đề trong việc yêu cầu chi phí đầu tư cao bởi vì nó cần tháp trao đổi nhiệt, lò phản ứng oxy hóa, thiết bị làm mát và thiết bị tách.

Bên cạnh đó, khi các loại dầu có tính axit (dầu dross cresol, dầu gốc naphten, v.v.) có trong xút thải được thải ra từ quá trình lọc dầu và/ hoặc một quá trình hóa dầu được xử lý bằng phương pháp oxy hóa pha lỏng, các điều kiện phản ứng (nhiệt độ và áp suất) phải được kiểm soát tỉ mỉ, và, cụ thể, các điều kiện phản ứng nhiệt độ cao và/ hoặc áp suất cao phải được tạo ra theo các thuộc tính của các dầu có tính axit này, do đó làm tăng chi phí.

Trong khi đó, phương pháp xử lý oxy hóa với tác nhân Fenton sử dụng các hợp chất sắt hóa trị hai (ví dụ, sulfat sắt ( $\text{FeSO}_4$ ), sắt clorua ( $\text{FeCl}_2$ ), v.v.) và hydro peroxit cũng được biết đến. Tuy nhiên, phương pháp xử lý oxy hóa với tác nhân Fenton này gặp phải vấn đề về tạo ra một lượng lớn bùn vô cơ.

Gần đây, trong các nhà máy lọc dầu và hóa dầu, các quy định đối với nước thải dạng lỏng hay khí thải gây ô nhiễm không khí hoặc nước đã trở nên chặt chẽ hơn. Hơn nữa, xút thải khó xử lý bởi vì chúng có BOD và COD cao, vì vậy chúng được quy định rõ ràng trong đạo luật về thu hồi và bảo tồn tài nguyên của Mỹ (RCRA) mà xút thải được định nghĩa là "D003 (sulfua phản ứng)".

Như vậy, xút thải phải được xử lý đúng cách để tuân theo các quy định khí thải nhà máy. Đó là, một phương pháp xử lý thích hợp cần được sử dụng trong sự xem xét đến loại hình và các đặc tính của xút thải. Cụ thể, khi xút thải có chứa một lượng tương đối lớn các hợp chất gốc phenol (phenol, cresol, v.v.) được biết đến như là các chất gây ung thư rất nguy hiểm, chúng cần được chú ý cẩn thận hơn.

Theo đó, phương pháp xử lý xút thải cần phải được cải thiện hơn so với các công nghệ truyền thống.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Sáng chế này chủ định đề xuất một phương pháp xử lý xút thải, mà có thể loại bỏ một cách hiệu quả các hợp chất hữu cơ khác nhau chứa trong xút thải và có thể giảm thiểu sự hình thành các sản phẩm phụ do các bước xử lý trung hòa (điều chỉnh pH) và xử lý oxy hóa được tích hợp với nhau.

#### **Dung dịch kỹ thuật**

Một khía cạnh thứ nhất của sáng chế này đề xuất một phương pháp xử lý xút thải, bao gồm các bước: a) cung cấp xút thải được tạo ra từ ít nhất một quy trình trong quá trình lọc dầu và quá trình hóa dầu; b) thêm một axit vào xút thải để trung hòa xút thải tới độ pH khoảng từ 1 đến 9 để tách xút thải thành một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bởi chất tách phân lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như là một sản phẩm phụ và c) xử lý oxy hóa phân lớp bên dưới với sự có mặt của chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bằng cách cho thêm vào một chất oxy hóa.

Một khía cạnh thứ hai của sáng chế này đề xuất một phương pháp xử lý xút thải, bao gồm các bước: a) cung cấp xút thải chứa mecaptan với một lượng ít hơn lượng được lựa chọn từ 150 đến 200 mg/L, mecaptan được đưa vào trong một quá trình xử lý sản phẩm thu được từ ít nhất một trong một quá trình lọc dầu và hóa dầu với xút; b) thêm một axit vào xút thải để trung hòa xút thải đến độ pH từ 1 đến 5 để tách xút thải thành phân lớp bên trên và một phân lớp bên

dưới bởi chất tách phân lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như một sản phẩm phụ, và c) xử lý oxy hóa phân lớp bên dưới với sự có mặt của chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bằng cách cho thêm vào một chất oxy hóa.

Khía cạnh thứ ba của sáng chế này đề xuất một phương pháp xử lý xút thải, bao gồm các bước: a) cung cấp xút thải chứa mecaptan với lượng lớn hơn lượng đã chọn từ khoảng 150 đến 200 mg/L, mecaptan được đưa vào trong một quá trình xử lý sản phẩm thu được từ ít nhất một trong một quá trình lọc dầu và hóa dầu với xút; b) thêm một axit vào xút thải để trung hòa xút thải đến độ pH từ 1 đến 5 để tách xút thải thành phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bởi chất tách phân lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như một sản phẩm phụ, và c) xử lý oxy hóa phân lớp bên dưới với sự có mặt của chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bằng cách cho thêm vào một chất oxy hóa.

Phương pháp theo khía cạnh thứ ba có thể bao gồm thêm các bước: d) thêm một axit vào xút thải đã xử lý oxy hóa để điều chỉnh độ pH của nó tới khoảng 2 hoặc thấp hơn, và e) tách xút thải được điều chỉnh độ pH của bước d) thành một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bởi chất tách lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như là một sản phẩm phụ.

Phương pháp theo một phương án thực hiện sáng chế có thể được áp dụng cho xút thải có chứa phenol và/ hoặc các hợp chất dầu axit naphtenic.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba có thể có oxit sắt (oxit sắt (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )).

Theo một phương án thực hiện sáng chế, axit được sử dụng để giảm độ pH của xút thải có thể là axit sulfuric.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, chất oxy hóa được sử dụng trong việc xử lý oxy hóa có thể là hydro peroxit.

Phương pháp theo một phương án thực hiện sáng chế có thể bao gồm thêm các bước xử lý bổ sung xút thải đã xử lý bằng cách sử dụng phương pháp tuyển nổi khí hòa tan. Nếu cần thiết, trước khi tiếp tục xử lý, cần thêm vào một

bazơ để điều chỉnh độ pH của xút thải từ 6 đến 8, cụ thể, khoảng 7 đến khoảng 7,5 như vậy việc xử lý tiếp theo sẽ được thực hiện phù hợp.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, việc xử lý oxy hóa có thể được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 30 đến khoảng 90°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 10 atm, cụ thể, ở nhiệt độ khoảng từ 40 đến 70°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 3 atm, và thời gian xử lý oxy hóa có thể được điều chỉnh trong phạm vi khoảng 60 đến khoảng 420 phút, cụ thể, khoảng 90 đến khoảng 210 phút.

Tuy nhiên, theo khía cạnh thứ hai và thứ ba, do các thuộc tính của xút thải để được xử lý oxy hóa có thể thay đổi tùy thuộc vào điều kiện điều chỉnh độ pH (sự trung hòa) trước đó (ví dụ, khoảng pH), mỗi lần xử lý oxy hóa trong các khía cạnh thứ hai và khía cạnh thứ ba có thể là từ khoảng 60 đến khoảng 240 phút và từ khoảng 60 đến khoảng 420 phút, cụ thể, khoảng 90 đến khoảng 180 phút và khoảng 180 đến khoảng 360 phút.

#### Hiệu ứng thuận lợi

Theo phương pháp xử lý xút thải của sáng chế này, quy trình có thể được thực hiện trong các điều kiện không nghiêm ngặt không kèm theo các điều kiện nhiệt độ cao và/ hoặc áp suất cao, và các sản phẩm phụ được tạo ra với lượng nhỏ, trong đó phương pháp này có thể là thuận lợi cho các quy trình xử lý tiếp theo. Cụ thể, theo phương pháp này, xút thải có chứa một lượng lớn các hợp chất phenol cũng có thể được xử lý hiệu quả, vì vậy phương pháp này có thể được sử dụng rộng rãi trong xử lý xút thải tạo ra từ nhiều nguồn khác nhau (quá trình lọc dầu và/hoặc quá trình hóa dầu).

Vì lý do này, phương pháp này là có lợi thế so với công nghệ thông thường, trong đó một quá trình lọc dầu và một quá trình hóa dầu được thực hiện riêng rẽ hoặc xút thải thải từ quá trình lọc dầu được xử lý bổ sung. Hơn nữa, do các phương án theo khía cạnh thứ hai và khía cạnh thứ ba có thể được kết hợp lại để thực hiện trong một quy trình, một hoạt động chuyển đổi có thể được tiến

hành theo các thuộc tính và trạng thái của xút thải, do đó đảm bảo quy trình linh hoạt.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Fig. 1 là một hình vẽ quy trình giản đồ cho thấy một phương pháp xử lý xút thải theo thứ tự các bước điều chỉnh độ pH và xử lý oxy hóa theo một phương án thực hiện sáng chế;

Fig. 2 là một hình vẽ quy trình giản đồ cho thấy một phương pháp xử lý xút thải theo thứ tự các bước điều chỉnh độ pH lần thứ nhất, xử lý oxy hóa và điều chỉnh độ pH lần thứ hai theo một phương án thực hiện sáng chế;

Fig. 3 là một hình vẽ quy trình giản đồ cho thấy một thiết bị thử nghiệm được sử dụng trong ví dụ 1 và 2 và ví dụ so sánh 2 và

Fig. 4 là hình vẽ quy trình giản đồ cho thấy một thiết bị thử nghiệm được sử dụng trong ví dụ so sánh 3.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sáng chế có thể được thể hiện dưới nhiều hình thức khác nhau mà không xuất phát từ đặc điểm quan trọng của sáng chế. Do đó, các phương án của sáng chế này chỉ được bộc lộ cho mục đích minh họa và không nên được hiểu như là hạn chế sáng chế.

Theo các đối tượng khác ở trên, các tính năng và lợi thế của sáng chế sẽ được hiểu rõ ràng hơn từ các mô tả chi tiết sau đây kết hợp với các hình vẽ kèm theo.

Các thuật ngữ được sử dụng ở đây được định nghĩa như sau.

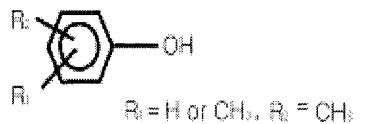
- COD (nhu cầu oxy hóa học) là một giá trị thu được bằng cách chuyển đổi một lượng chất oxy hóa ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) cần thiết để phân hủy hóa học và oxy hóa các chất ô nhiễm trong nước vào lượng oxy.

- BOD (nhu cầu oxy sinh hóa) là một lượng oxy cần thiết cho việc phân hủy và oxy hóa các chất hữu cơ trong nước bởi vi khuẩn hiếu khí, lượng của

chúng được thể hiện bằng ppm, mg/L hoặc tương tự. Có nghĩa là BOD càng cao, mức độ ô nhiễm trong nước thải càng cao.

- Một hợp chất phenol là một hợp chất trong đó một nhóm hydroxy (OH-) được liên kết trực tiếp đến hydrocacbon thơm. Ví dụ, các hợp chất phenol được đại diện bởi Công thức hóa học 1 dưới đây:

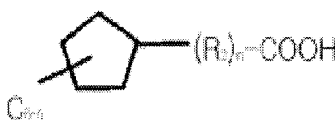
[Công thức hóa học 1]



Ví dụ về các hợp chất phenol có thể bao gồm phenol, cresol, dimetyl phenol và tương tự. Cụ thể, các hợp chất phenol này có với một lượng xút thải gốc cresyl.

- Axit naphtenic là một axit cacboxylic ( $R\text{-COOH}$ ), trong đó R là một xycloalkyl có 5-6 nguyên tử cacbon hoặc một dẫn xuất của chúng, và không bay hơi. Trong bản mô tả này, axit naphtenic có thể là một hỗn hợp của nhiều axit naphtenic. Axit naphtenic mẫu có thể được đại diện bởi Công thức hóa học 2 dưới đây:

[Công thức hóa học 2]



trong đó  $R_2$  là alkylen có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và n là một số nguyên 7-30.

- Mecaptan là một hợp chất có cấu trúc  $R\text{-SH}$ , và là một thành phần có mùi hôi.

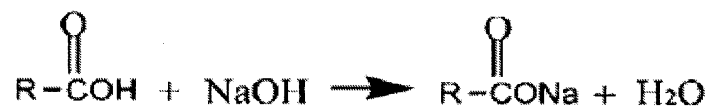
Như mô tả ở trên, xút thải thường được tạo ra từ quá trình lọc dầu và/hoặc quá trình hóa dầu. Các nguồn hình thành của nó được minh họa trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

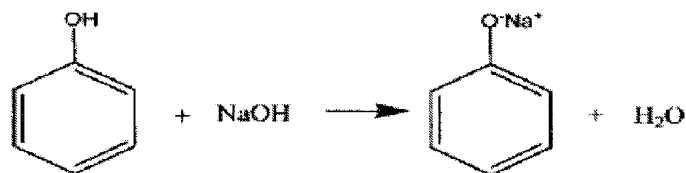
| Loại              | Quy trình hình thành    | Chức năng của xút                                     |
|-------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|
| Quá trình lọc dầu | Quy trình Kero Merox    | Loại bỏ H <sub>2</sub> S và axit naphtenic từ dầu hỏa |
|                   | Quy trình LPG Merox     | Loại bỏ H <sub>2</sub> S và mecaptan từ LPG           |
|                   | Quy trình LSR Merox     | Loại bỏ H <sub>2</sub> S và mecaptan từ xăng          |
|                   | Quy trình FCC, GSU      | Loại bỏ H <sub>2</sub> S và mecaptan từ xăng          |
| Quá trình hóa dầu | quy trình bể gãy naphta | Loại bỏ H <sub>2</sub> S và CO <sub>2</sub> từ naphta |

Như nguồn hình thành xút thải được đề cập ở trên, ví dụ, trong quy trình Merox của quá trình lọc dầu, xút thải có thể được điều chế bởi các công thức phản ứng 1 đến 4 sau đây:

[Công thức phản ứng 1]



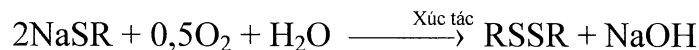
[công thức phản ứng 2]



[công thức phản ứng 3]



[công thức phản ứng 4]



Như vậy, các loại hình (các loại) xút thải được phân thành ba loại, chẳng hạn như xút thải bị lưu hóa, xút thải naphtenic và xút thải cresylic theo loại tạp chất chính (sulfua, axit naphtenic, axit cresylic, v.v.) được loại bỏ từ hydrocacbon. Thành phần và nồng độ xút thải được thay đổi tùy thuộc vào loại thiết bị.

Do xút thải bị lưu hóa có thể được minh họa cho xút thải có từ một quy trình bể gây naphta như là một quá trình hóa dầu và một quy trình LPG Merox như là một quá trình lọc dầu. Xút thải lưu hóa này có chứa  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSR}$ ,  $\text{NaSH}$  và tương tự có đặc tính COD và BOD cao. Các xút thải naphtenic có chứa một lượng lớn axit naphtenic, và có COD và BOD cao. Các xút thải cresylic chứa phenol, cresol và axit hữu cơ tồn tại trong trạng thái cresylat tan được trong nước.

Các đặc tính của dòng chảy của xút thải thải ra từ quá trình lọc dầu được đưa ra trong Bảng 2 dưới đây.

Bảng 2

|                         | Gốc naphten         |               | Gốc axit cresylic |           | Gốc sulfua |
|-------------------------|---------------------|---------------|-------------------|-----------|------------|
|                         | Dầu đen/<br>dầu hỏa | Dầu<br>điêzen | Đậm đặc           | Pha loãng |            |
| NaOH (%<br>trọng lượng) | 1,4                 | 1,4           | 10 -15            | 1,4       | 2,10       |
| Sulfua (%)              | 0 - 0,1             | lượng rất     | 0-1               | 0 - 0,2   | 0,5 - 4    |

|                                      |         |         |         |         |                  |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| trọng lượng)                         |         | nhỏ     |         |         |                  |
| Mecaptan (%<br>trọng lượng)          | 0 - 0,5 | 0 - 0,5 | 0-4     | 0 - 0,5 | 0,1- 4           |
| Axit naphtenic<br>(% trọng<br>lượng) | 2,10    | 2 - 15  | -       | -       | -                |
| Cacbonat (%<br>trọng lượng)          | -       | -       | 0 - 0,5 | 0 - 0,1 | -                |
| Axit Cresylic<br>(% trọng<br>lượng)  | 1-3     | 0-1     | 10 - 25 | 2-5     | 0 -4             |
| Amoniac                              | -       | -       | -       | -       | lượng<br>rất nhỏ |
| Độ pH                                | 12 - 14 | 12 - 14 | 12 - 14 | 12 - 14 | 13 - 14          |

Như được đưa ra trong Bảng 2 ở trên, xút thải có thể có một giá trị pH cao (ví dụ, độ pH khoảng 12 đến 14, cụ thể ở khoảng 13). Cụ thể, xút thải được tạo ra từ một quá trình lọc dầu có thể có một mức độ COD cao ở khoảng 65,000 mg/L hoặc cao hơn, cụ thể, khoảng 70,000 đến khoảng 94,000 mg/L. Hơn nữa, nồng độ phenol trong xút thải có thể ở khoảng 2,000 đến 40,000 mg/L, cụ thể, khoảng 2,000 đến 8,000 mg/L.

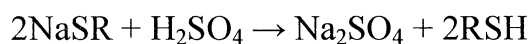
Theo một phương án thực hiện sáng chế, axit được thêm vào xút thải để giảm độ pH của xút thải, do đó tách xút thải đã xử lý thành một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới. Do độ pH ở trên nằm trong khoảng từ một axit mạnh đến một bazơ, độ pH của xút thải có thể được xác định trong phạm vi

khoảng từ 1 đến 9, cụ thể, khoảng 2 đến khoảng 9 trong việc xem xét các tính chất vật lý của xút thải, các đặc tính của một đường cong chuẩn độ trung hòa tùy thuộc vào việc bổ sung axit, khả năng chống ăn mòn tùy thuộc vào chất liệu của thiết bị công nghệ, khả năng tách lớp, và khả năng chịu nhiệt phụ thuộc vào nhiệt trung hòa.

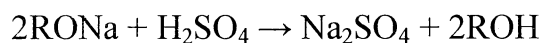
Theo sáng chế, mặc dù việc sử dụng các loại axit không bị loại trừ, được ưa thích là một axit được lựa chọn phù hợp, xem xét đến những khó khăn trong việc quyết định vật liệu của lò phản ứng tùy thuộc vào sự ăn mòn của các phản ứng do axit. Theo quan điểm này, được ưa thích là sử dụng axit sulfuric. Axit sunfuric có thể được sử dụng ở dạng dung dịch không pha loãng (nồng độ: 98%), hoặc, nếu cần thiết, một dung dịch nước pha loãng.

Như mô tả sau đây, các hợp chất hữu cơ (các thành phần) hiện có trong xút thải có thể được tách (chiết xuất), thu hồi hoặc loại bỏ bằng cách điều chỉnh độ pH do việc bổ sung axit. Trong trường hợp này, độ pH có thể được sử dụng hữu ích như là một chỉ số để xác định lượng axit được thêm vào. Cụ thể, khi axit sulfuric được sử dụng như một axit, natri mecaptit, natri cresylat, natri sunfit, natri bisulfua và natri naptenat có trong xút thải bị chuyển đổi bởi các phản ứng sau Công thức từ 5 đến 9, tương ứng, thông qua các phản ứng trung hòa đối với việc thêm axit sunfuric.

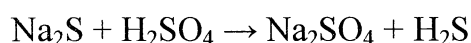
Công thức phản ứng 5



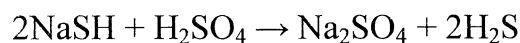
Công thức phản ứng 6



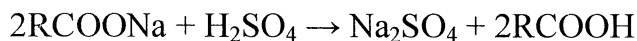
Công thức phản ứng 7



Công thức phản ứng 8



## Công thức phản ứng 9



Diễn hình, do những đặc điểm của phản ứng tỏa nhiệt của phản ứng điều chỉnh độ pH (sự trung hòa) xút thải (loại dung dịch) từ việc xử lý axit, như phản ứng điều chỉnh độ pH của xút thải, nhiệt độ của nó tăng lên. Trong trường hợp này, ví dụ, nhiệt độ (để ngăn sự đóng băng) của xút thải đưa ra trong phản ứng điều chỉnh độ pH (trung hòa) có thể ở khoảng 5 đến khoảng 20°C, cụ thể, khoảng 15 đến khoảng 20°C. Hơn nữa, khi các phản ứng điều chỉnh độ pH tiến hành ở mức độ mong muốn, nhiệt độ của xút thải có thể ở khoảng 40 đến khoảng 80°C, cụ thể, khoảng 50 đến 70°C. Tuy nhiên, phạm vi nhiệt độ ở trên là minh họa, và nhiệt độ của xút thải có thể thay đổi tùy thuộc vào các tính chất vật lý của nó.

Như mô tả ở trên, trong phương án này, xút thải được tách ra thành một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bằng cách điều chỉnh độ pH của xút thải ở một mức độ định trước trong khi trung hòa xút thải bởi việc xử lý axit. Trong trường hợp này, phân lớp bên trên, có thể thu được bằng cách tách lớp, có thể được thu hồi như là một loại sản phẩm phụ, và tồn tại ở dạng một chất lỏng nhớt màu nâu hoặc nhũ tương có mùi tương tự như axit naphtenic, và do vậy được gọi là "dầu đỏ". Các thành phần của dầu đỏ có thể thay đổi theo loại xút thải, và có thể bao gồm khoảng từ 20 đến 30% trọng lượng các hợp phần nhẹ có nhiệt độ sôi 230°C hoặc thấp hơn và khoảng 70 đến 80% trọng lượng các hợp phần nặng có nhiệt độ sôi cao hơn 230°C. Phạm vi giá trị số này là minh họa, và sáng chế này không bị giới hạn thêm.

Hầu hết các hợp phần nhẹ là các hợp chất gốc phenol (ví dụ, phenol, cresol, và dimetyl phenol), và hầu hết các hợp phần nặng là các hỗn hợp gốc axit naphtenic có trọng lượng phân tử ( $M_w$ ) khoảng 200 đến 400. Hơn nữa, các hợp phần khí, chẳng hạn như hydro sulfua và tương tự, được sản xuất trong quy trình trung hòa được thải ra bên ngoài của một hệ thống phản ứng và sau đó được loại bỏ.

Như vậy, lý do để tách dầu đỏ (hợp chất gốc mecaptan, axit naphtenic, phenol, v.v.) như là sản phẩm phụ từ sản phẩm trung hòa là bởi chất xúc tác được phủ với các hợp phần dầu trong suốt một quy trình xử lý oxy hóa tiếp theo, do đó ngăn ngừa các phản ứng oxy hóa và/ hoặc dòng chảy chất lỏng trong một chất xúc tác tiến hành thuận lợi, và một lượng lớn hydro peroxit phải được sử dụng để tiếp tục xử lý oxy hóa, do đó làm tăng chi phí hoạt động và/ hoặc gây cản trở hoạt động. Bên cạnh đó, do các hợp phần hữu cơ còn lại này hoạt động như các vật liệu độc hại trong quá trình xử lý tiếp theo, ví dụ như một quá trình xử lý sinh học, các hợp phần hữu cơ còn lại này được yêu cầu phải loại bỏ đến một mức độ định trước khi xử lý oxy hóa.

Như mô tả ở trên, phân lớp bên trên (dầu đỏ) có thể được tách ra và thu hồi bằng phương pháp tách lớp thông thường. Ví dụ, xút thải (phân lớp bên dưới) được điều chỉnh độ pH (có nghĩa là, được trung hòa) có trọng lượng riêng tương đối lớn được thải ra thông qua một trong các đường ống và các van được cung cấp ở cả hai đầu bên dưới của một lò phản ứng, và sau đó phân lớp còn lại bên trên, là dầu đỏ, được thải ra qua đường ống và van còn lại để được thu hồi.

Theo một phương án thực hiện sáng chế này, lượng phân lớp bên trên (là dầu đỏ) được tách ra từ xút thải được điều chỉnh độ pH (sản phẩm được trung hòa) có thể được xác định trong việc xem xét đến các tính chất vật lý của xút thải và điều kiện điều chỉnh độ pH (điều kiện phản ứng trung hòa). Ví dụ, như mô tả ở trên, quá trình điều chỉnh độ pH đi kèm với một phản ứng tỏa nhiệt, và do đó có thể khiến nhiệt độ tăng quá mức trong quá trình hạ độ pH. Xem xét đến khía cạnh này, dầu đỏ có thể được tách ra trong khi thực hiện các quá trình tách- điều chỉnh độ pH trong một cách đa bước tùy theo các trường hợp.

Bên cạnh đó, lượng dầu đỏ được tách ra và thu hồi có thể ở khoảng 0,02 đến khoảng 5 phần theo thể tích, cụ thể là, khoảng 0,02 đến 2,5 phần theo thể tích, và cụ thể hơn ở khoảng 1,5 đến khoảng 2 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích của tổng lượng xút thải. Trong khi đó, xem xét đến khả năng xử lý và tình trạng phản ứng của việc xử lý oxy hóa tiếp theo, dầu đỏ sinh ra có

phạm vi pH được xác định trước có thể được tách ra (thu hồi) một phần hoặc đến một mức độ tối đa. Dầu đỏ được tách (thu hồi) này có thể được loại bỏ (đốt) sau đó, hoặc axit naphtenic có thể được tách ra từ nó được tái sử dụng như một tác nhân khử trùng.

Xút thải (phân lớp bên dưới) còn lại sau các bước trung hòa (xử lý axit) và tách (thu hồi) có chứa các hợp chất gốc phenol, axit naphtenic và các thành phần hữu cơ khác như trước. Trong trường hợp này, rất khó để loại bỏ các hợp phần hữu cơ bằng cách sử dụng quy trình xử lý nước thông thường như tuyển nổi khí hòa tan.

Theo khía cạnh này, theo một phương án khác của sáng chế, phản ứng xử lý oxy hóa được thực hiện bằng cách cung cấp một chất oxy hóa với sự có mặt của một chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba.

Trong trường hợp này, lượng phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH được sử dụng trong các phản ứng xử lý oxy hóa có thể thay đổi tùy thuộc vào tính chất vật lý của xút thải thải từ quá trình lọc dầu và/ hoặc quá trình hóa dầu. Ví dụ, lượng phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH có thể ở khoảng 1000 đến khoảng 5500 mg/L, cụ thể, khoảng 2,000 đến 4,500 mg/L. Hơn nữa, ví dụ, COD của xút thải được điều chỉnh độ pH có thể ở khoảng 10.000 đến 20,000 mg/L, cụ thể, khoảng 10,000 đến khoảng 17,000 mg/L. Phạm vi giá trị số này có thể thay đổi tùy thuộc vào các tính chất vật lý của xút thải và bước trước đó của điều kiện phản ứng điều chỉnh độ pH (trung hòa).

Hơn nữa, trước khi phản ứng xử lý oxy hóa, bước điều chỉnh độ pH của xút thải là có lợi cho phản ứng oxy hóa để có thể tiếp tục được thực hiện có chọn lọc. Ví dụ, khi độ pH được điều chỉnh rất thấp (nằm trong phạm vi của axit mạnh) trong bước điều chỉnh pH, một lượng thích hợp của một hợp phần bazơ (ví dụ, natri hydroxit) được thêm vào xút thải được điều chỉnh độ pH để điều chỉnh độ pH của nó trong một phạm vi pH trong đó phản ứng oxy hóa có thể được thực hiện hiệu quả hơn theo các đặc tính của một chất xúc tác, và sau đó phản ứng xử lý oxy hóa có thể được thực hiện. Ngược lại, khi độ pH được

điều chỉnh tương đối thấp, một lượng thích hợp của một hợp phần axit (ví dụ, axit sunfuric) được thêm vào xút thải được điều chỉnh độ pH trong việc xem xét đến các điều kiện phản ứng xử lý oxy hóa tiếp theo (các đặc tính của một chất xúc tác, v.v.), và sau đó phản ứng xử lý oxy hóa có thể được thực hiện.

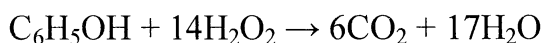
Theo phương án của sáng chế, các hợp phần hữu cơ (cụ thể, các hợp chất gốc phenol) có trong xút thải (phân lớp bên dưới) được điều chỉnh độ pH (được trung hòa) còn lại sau khi tách dầu đỏ bị oxy hóa bằng cách cung cấp một chất oxy hóa trong một chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba. Như vậy, ngay cả sau khi tách dầu đỏ, các hợp phần hữu cơ như các hợp chất gốc phenol, rất khó để xử lý, có thể được loại bỏ một cách hiệu quả bởi các phản ứng xử lý oxy hóa tiếp theo.

Theo phương án của sáng chế, một chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba được sử dụng thay vì một chất xúc tác hóa trị hai có chứa sắt (ví dụ, sắt (III) sulfat, sắt (III) clorua hoặc tương tự) được sử dụng trong phản ứng oxy hóa tác nhân Fenton thường được biết đến. Khi chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba này được sử dụng, phạm vi pH trong đó một phản ứng oxy hóa có thể xảy ra là rộng hơn so với khi chất xúc tác có chứa sắt hóa trị hai được sử dụng, do đó việc kiểm soát quy trình là dễ dàng, sự sản sinh bùn sắt có thể được giảm thiểu đáng kể, và các hợp phần hữu cơ như các hợp chất gốc phenol, rất khó xử lý, có thể được oxy hóa và loại bỏ hiệu quả. Có nghĩa là, trong trường hợp chất xúc tác chứa sắt hóa trị hai được sử dụng trong các phản ứng oxy hóa tác nhân Fenton thông thường, tính hoạt động trong một phản ứng bị giảm xuống, vì vậy độ pH của xút thải tăng lên, và do đó hợp phần của chất xúc tác chứa sắt hóa trị hai có thể được chuyển đổi thành sắt hydroxit ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) không tan, do vậy sinh ra một lượng lớn bùn sắt. Ngược lại, khi các chất xúc tác chứa sắt hóa trị ba được sử dụng theo một phương án thực hiện sáng chế này, vấn đề sinh ra bùn vô cơ có thể được khắc phục. Về vấn đề này, được ưa thích là oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) được sử dụng đặc trưng như là hợp phần hoạt tính của chất xúc tác có chứa sắt

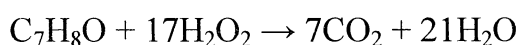
hóa trị ba. Nhờ chất xúc tác này, một chất oxy hóa (cụ thể, hydro peroxit) có thể được chuyển đổi thành một gốc có tính phản ứng mạnh.

Trong phản ứng xử lý oxy hóa, khi hydro peroxit được sử dụng như một chất oxy hóa, phenol và cresol được lần lượt chuyển đổi bởi các phản ứng công thức 10 và 11 sau đây:

Công thức phản ứng 10



Công thức phản ứng 11



Theo một phương án thực hiện sáng chế, chất xúc tác có thể được dùng trong nhiều cách khác nhau, chẳng hạn như chất xúc tác chứa sắt hóa trị ba, dạng hỗ trợ, dạng phun ra và tương tự, và do đó sáng chế không giới hạn trong các dạng xác định trước. Ví dụ, một nguồn hoặc tiền thân của sắt (sắt axetat, sắt amoni, sắt clorua, sắt oxalat, sắt photphat hoặc tương tự) phản ứng với bazơ (ví dụ, natri hydroxit) để chuyển đổi thành hydroxit sắt, và sau đó sắt hydroxit này được nung khô ở nhiệt độ cao (ví dụ, khoảng 500 đến khoảng 800°C) để chuyển đổi thành oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Nói chung, oxit sắt đã được sử dụng trong xử lý khí thải, và cụ thể là có thể được sử dụng hữu ích trong quy trình oxy hóa và loại bỏ các hợp chất gốc phenol trong xút thải. Trong khi đó, để cải thiện tính hoạt động hoặc chọn lọc của một chất xúc tác, ít nhất một chất đồng chất xúc tác được lựa chọn từ các kim loại kiềm (kali, natri, v.v.), các lantanit (lantan, xeri, v.v.) và kim loại có hoạt tính quang (titan, vonfram, v.v.) có thể được thêm vào với một lượng nhỏ (ví dụ, với một lượng 1-50% trọng lượng, cụ thể, khoảng 5 đến 40% trọng lượng dựa trên tổng lượng của các hợp phần có sắt hóa trị ba (đặc trưng là,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )). Khi một chất hỗ trợ được sử dụng, các oxyt vô cơ (ví dụ, silica, silica-nhôm, Zirconia, magiê, v.v.), có thể được sử dụng như một chất hỗ trợ xúc tác thông thường, có thể được sử dụng độc lập hoặc trong sự kết hợp của chúng, và

có thể được trộn lẫn với một chất kết dính (nhôm hoặc tương tự) và sau đó được sử dụng để cải thiện hình thức có thể của một chất xúc tác.

Trong trường hợp này, lượng hợp phần có chứa sắt hóa trị ba (cụ thể, oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) trong chất xúc tác có thể từ 20 đến khoảng 90% trọng lượng, cụ thể ở khoảng 30 đến 85% trọng lượng, và cụ thể hơn ở khoảng 50 đến 80% trọng lượng. Tuy nhiên, lượng đó có thể thay đổi theo điều kiện của quy trình.

Trong khi đó, theo một phương án thực hiện sáng chế, chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba có thể có mật độ khoảng 1,1 đến 1,5 g/cm<sup>3</sup>, diện tích bề mặt riêng khoảng 1 đến 6 m<sup>2</sup>/g và độ bền phá hủy ở khoảng 20 đến 40 N/mm. Tuy nhiên, các giá trị số này là minh họa, và sáng chế không bị giới hạn thêm.

Trong khi đó, theo một phương án thực hiện sáng chế, phản ứng xử lý oxy hóa có thể được thực hiện bằng một phương pháp nền cố định (kích thước chất xúc tác: khoảng 3 đến khoảng 20 mm). Phương pháp nền cố định này có thể là thuận lợi so với một phương pháp trực tiếp cung cấp một hợp phần xúc tác cho một đối tượng ngăn cản sự bất hoạt bởi sự lắng cặn của một kim loại hoạt tính xúc tác, sự tái sinh của một chất xúc tác, sự cần thiết phải xử lý thêm do hình thành các sản phẩm phụ, độ bền của chất xúc tác, sự đơn giản hóa một quy trình, và tương tự.

Trong trường hợp của phương pháp nền cố định, do các bong bóng khí có thể được hình thành ở phần trên của một nền cố định trong một phản ứng oxy hóa, dòng chảy của một đối tượng có thể không được mịn màng khi đối tượng được truyền từ phần trên đến thấp phần của nó. Vì vậy, nền cố định có thể được cấu hình như là các đối tượng được truyền từ phần dưới của nó lên phần trên của nó.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, các hợp phần hữu cơ (cụ thể, các hợp chất gốc phenol) có trong xút thải đã trung hòa bị oxy hóa bổ sung và loại bỏ bằng cách thêm một chất oxy hóa. Do có thể sử dụng chất oxy hóa, hydro peroxit, ozon hoặc tương tự, và, tốt hơn là, hydro peroxit có thể được sử

dụng. cụ thể, khi hydro peroxit được sử dụng như chất oxy hóa, nó có thể được sử dụng ở dạng một dung dịch nước với lượng khoảng 20 đến 50% trọng lượng, cụ thể, khoảng 25 đến 40% trọng lượng.

Theo phương án này, lượng chất xúc tác cho một phản ứng oxy hóa có thể được xác định tùy thuộc vào nồng độ của các hợp chất gốc phenol trong xút thải. Ví dụ, tỷ lệ  $\text{Fe}^{3+}$ /chất oxy hóa trong chất xúc tác có thể khoảng 0,4 đến khoảng 10, cụ thể, khoảng 0,4 đến khoảng 5, dựa trên sự tương đương. Hơn nữa, việc sử dụng một chất oxy hóa có thể được xác định tùy thuộc vào các tính chất vật lý của sản phẩm phản ứng trung hòa được. Ví dụ, tỷ lệ chất oxy hóa/COD (dựa trên trọng lượng) có thể ở khoảng 1 đến 3, cụ thể, khoảng 1,5 đến 2,5.

Theo phương án này, phản ứng xử lý oxy hóa có thể được thực hiện dưới điều kiện không khắt khe (đơn giản), và có thể là thuận lợi so với phương pháp oxy hóa pha lỏng đòi hỏi các điều kiện quy trình nhiệt độ cao và/hoặc áp suất cao.

Ví dụ, phản ứng xử lý oxy hóa có thể được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 30 đến khoảng 90°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 10 atm, cụ thể, ở nhiệt độ khoảng 40 đến 70°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 3 atm, và thời gian xử lý oxy hóa có thể được điều chỉnh trong phạm vi khoảng 60 đến khoảng 420 phút, cụ thể, khoảng 90 đến khoảng 210 phút.

Hơn nữa, quy trình theo phương án này có thể là một quy trình theo đợt hoặc một quy trình liên tục. Khi cần áp dụng quy trình này vào xút thải có các thuộc tính và trạng thái khác nhau hoặc để chuyển đổi (chuyển đổi) chế độ quy trình, một quy trình theo đợt có thể được áp dụng để đảm bảo tính linh hoạt của quy trình.

Như mô tả ở trên, sau khi xử lý oxy hóa, độ pH của sản phẩm thu được có thể được điều chỉnh trong một phạm vi khoảng 6 đến khoảng 8, cụ thể, khoảng 7 đến khoảng 7,5. Điều chỉnh độ pH này được thực hiện trong việc xem

xét đến các quy trình sau xử lý, cụ thể, một quy trình tuyển nổi khí hòa tan (DAF) và một quy trình xử lý sinh học.

Đề cập đến điều này, quy trình sau xử lý điển hình "DAF" được định hình như là, khi không khí được hòa tan đầy đủ trong nước ở áp suất cao và sau đó được đưa vào nước thô để được xử lý, không khí bão hòa hình thành vào các bong bóng, và các bong bóng này được kết hợp với các cụm xộp trong nước đã xử lý để tạo thành sự kết hợp bong bóng- cụm xộp. Sự kết hợp bong bóng- cụm xộp này nhanh chóng nổi lên mặt nước để đạt được sự tách rắn-lỏng. Trong trường hợp này, quá trình bao gồm một phản ứng hóa học, và do đó nó cần điều chỉnh phù hợp phạm vi pH để thực sự tối đa hóa hiệu quả của phản ứng. Như vậy, do quy trình tuyển nổi không khí hòa tan (DAF) nhạy cảm với pH, cần thiết phải điều chỉnh độ pH ở trong một vùng trung tính. Hơn nữa, ngay cả trong quy trình sau xử lý sinh học, vì độ pH quá thấp có thể gây ra việc giảm khả năng xử lý của các vi khuẩn, sẽ là thuận lợi khi điều chỉnh độ pH ở trong một vùng trung tính.

Trong khi đó, theo một phương án thực hiện sáng chế, xem xét đến các nguồn hình thành xút thải, một quy trình có thể được lựa chọn bởi việc phân chia và thiết lập phạm vi pH trong quá trình điều chỉnh độ pH ở trên. Ví dụ, quy trình Kero Merox là một ví dụ minh họa như là nguồn hình thành điển hình của xút thải. Trong quá trình tiếp xúc hoặc cọ rửa của xút (dung dịch nước) để loại bỏ axit naphthenic, mecaptan, các hợp chất gốc phenol và tương tự có trong dầu hỏa tách đã được ra theo nhiệt độ sôi trong quá trình chưng cất dầu thô, như được đại diện bởi công thức phản ứng 1 đến 4, natri naphenat, natri mecaptit, natri phenolat và tương tự được trộn lẫn với xút để tạo ra xút thải.

Trong trường hợp này, khi lượng mecaptan (R-SH) đưa vào quy trình sinh ra xút thải dưới một mức định trước (ví dụ, lựa chọn trong phạm vi khoảng 150 đến 200 mg/L), xút đậm đặc có thể không được sử dụng, và, thông thường, nồng độ xút trong dung dịch nước ở khoảng 1 đến khoảng 4% trọng lượng. Do đó, nồng độ xút trong xút thải cũng thấp dần. Ngược lại, khi lượng mecaptan

(R-SH) được đưa vào quy trình này là trên một mức định trước, độ hoạt động của chất xúc tác được sử dụng trong quy trình (cụ thể là quy trình Merox) có thể giảm đi nhanh chóng, do đó, xút đậm đặc tương đối (thông thường, nồng độ xút trong dung dịch nước ở khoảng 6 đến khoảng 10% trọng lượng) được sử dụng để làm tăng độ hoạt động của chất xúc tác, và quá trình kích hoạt này thường được thực hiện. Do đó, nồng độ xút trong xút thải trở thành cao dần.

Xem xét đến các vấn đề đưa ra ở trên, theo một phương án thực hiện sáng chế, một quy trình tối ưu hóa có thể được thực hiện bằng cách phân chia và thiết lập phạm vi pH trong quá trình điều chỉnh pH ở trên.

#### Khía cạnh thứ nhất

Theo một phương án thực hiện sáng chế, trong bước điều chỉnh độ pH của xút thải (bước mà lượng mecaptan đưa vào xút thải dưới một mức đã chọn trong phạm vi khoảng từ 150 đến 200 mg/L) sử dụng xút nồng độ thấp, tỷ lệ hình thành của nhiệt phản ứng và hơi là tương đối thấp, do đó độ pH của xút thải có thể được điều chỉnh tương đối thấp đủ để triết xuất dầu đỏ. Do đó độ pH có thể ở khoảng từ 1 đến 5, cụ thể ở khoảng từ 1 đến 3, và cụ thể hơn ở khoảng từ 1,5 đến 2. Theo phương án này, lượng dầu đỏ được tách ra và thu hồi có thể ở khoảng từ 1 đến 5 phần theo thể tích, cụ thể, khoảng từ 1 đến 2,5 phần theo thể tích, và cụ thể hơn là ở khoảng 1,5 đến khoảng 2 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích tổng lượng xút thải.

Theo phương án này, lượng phenol trong xút thải còn lại sau khi điều chỉnh độ pH và tách dầu đỏ (có nghĩa là, xút thải được điều chỉnh độ pH được đưa vào quá trình phản ứng xử lý oxy hóa) có thể thay đổi tùy thuộc vào các tính chất vật lý của xút thải được thải ra từ một quá trình lọc dầu và/hoặc hóa dầu. Ví dụ, lượng phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH có thể ở khoảng 1,000 đến 4,000 mg/L, cụ thể, khoảng 1,000 đến khoảng 3,000 mg/L. Hơn nữa, ví dụ, COD của xút thải được điều chỉnh độ pH có thể ở khoảng 10,000 đến 16,000 mg/L, cụ thể, khoảng 10,000 đến 14,000 mg/L.

Xút thải được điều chỉnh độ pH là được xử lý oxy hóa. Phản ứng xử lý oxy hóa của các xút thải được điều chỉnh độ pH có thể được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 30 đến khoảng 90°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 10 atm, cụ thể ở nhiệt độ khoảng 40 đến 70°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 3 atm, và cụ thể hơn là ở nhiệt độ khoảng 50 đến khoảng 60°C và áp suất khoảng 1 đến 2 atms, và thời gian xử lý oxy hóa của nó có thể ở khoảng 60 đến khoảng 240 phút, cụ thể, khoảng 90 khoảng 180 phút. Như vậy, các điều kiện nhiệt độ và áp suất phản ứng oxy hóa có thể thay đổi tùy thuộc vào các tính chất vật lý của xút thải được điều chỉnh độ pH. Tuy nhiên, các điều kiện phản ứng oxy hóa phù hợp của xút thải được điều chỉnh độ pH có thể được rút ra bởi một thí nghiệm cho việc thay đổi điều kiện phản ứng để đạt được nồng độ phenol mong muốn.

Theo khía cạnh này, lượng phenol trong xút thải thu được cuối cùng có thể ở khoảng 500 mg/L hoặc ít hơn, cụ thể, khoảng 100 mg/L hoặc ít hơn. Hơn nữa, COD của nó có thể ở khoảng 1,000 đến 5,000 mg/L, cụ thể, khoảng 2,000 đến 3,500 mg/L.

#### Khía cạnh thứ hai

Theo một phương án thực hiện sáng chế, trong bước điều chỉnh độ pH của xút thải (bước mà lượng mecaptan đưa vào xút thải trên một mức đã chọn trong phạm vi khoảng 150 đến 200 mg/L) sử dụng xút nồng độ cao, nhiệt phản ứng và hơi có thể được tạo ra nhanh chóng trong suốt quy trình điều chỉnh độ pH bằng axit, và do đó tỷ lệ ăn mòn của vật liệu thô (ví dụ, sắt) của lò phản ứng do axit và tỷ lệ thiệt hại của vật liệu phủ do axit có thể tăng lên (tỷ lệ ăn mòn vật liệu thô của lò phản ứng do axit là tỷ lệ thuận với nhiệt độ). Để khắc phục vấn đề này, nhiệt phản ứng có thể được hạ xuống bằng cách thêm từ từ axit, nhưng trong trường hợp này, rất khó để xử lý một lượng thích hợp xút thải vì thời gian xử lý tăng lên tương đối. Do đó, độ pH của xút thải có thể ở khoảng 5 đến khoảng 9, cụ thể ở khoảng 6 đến khoảng 9, và cụ thể hơn ở khoảng 7 đến khoảng 9. Trong trường hợp này, lượng dầu đỏ được tách ra và thu hồi có thể ở

khoảng 0,02 đến khoảng 0,05 phần theo thể tích, cụ thể, khoảng 0,02 đến 0,04 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích của tổng lượng xút thải.

Theo phương án này, lượng phenol trong xút thải còn lại sau khi điều chỉnh độ pH và tách dầu đỏ (có nghĩa là, xút thải được điều chỉnh độ pH đưa vào các quá trình phản ứng xử lý oxy hóa) có thể ở khoảng 3,000 đến 5,000 mg/L, cụ thể, khoảng 4,000 đến 4,500 mg/L. Hơn nữa, ví dụ, COD của xút thải được điều chỉnh độ pH có thể ở khoảng 14,000 đến 20,000 mg/L, cụ thể, khoảng 14,000 đến khoảng 17,000 mg/L.

Hơn nữa, phản ứng xử lý oxy hóa của xút thải được điều chỉnh độ pH có thể được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 30 đến khoảng 90°C và áp suất khoảng 1 đến khoảng 10 atms, cụ thể ở nhiệt độ khoảng 40 đến khoảng 70°C, và cụ thể hơn là ở nhiệt độ khoảng 45 đến khoảng 65°C và áp suất khoảng 1 đến 3 atm, và thời gian phản ứng xử lý oxy hóa của nó có thể ở khoảng 60 đến khoảng 420 phút, cụ thể, khoảng 180 đến khoảng 360 phút.

Như mô tả ở trên, theo khía cạnh này, có thể giúp ngăn sự hình thành quá mức của nhiệt phản ứng và hơi (khí) và sự suy thoái tính ổn định hoạt động do sự hình thành quá mức đó xảy ra khi độ pH của xút thải bị hạ xuống nhanh chóng trong suốt quá trình điều chỉnh pH. Tuy nhiên, do mức độ suy giảm độ pH là thấp trong quá trình điều chỉnh độ pH, các vật liệu hữu cơ, cụ thể, các hợp chất phenol được sinh ra bởi một phản ứng xử lý oxy hóa tiếp theo có thể được loại bỏ không đầy đủ, so với trong khía cạnh thứ nhất nêu trên.

Trong trường hợp này, lượng phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH (có nghĩa là, phân lớp bên dưới) được đưa vào phản ứng xử lý oxy hóa có thể là một mức định trước hoặc hơn (ví dụ, khoảng 5,000 mg/L hoặc nhiều hơn). Trong trường hợp này, quá trình xử lý oxy hóa, có thể sử dụng hydro peroxit với một lượng lớn so với nồng độ phenol. Kết quả là, thời gian phản ứng oxy hóa tăng lên, hoặc hiện tượng tạo bọt xảy ra tương ứng với việc sử dụng hydro peroxit, làm cản trở quy trình hoạt động. Do đó, chỉ có một lượng định trước của xút thải bị oxy hóa bởi hydro peroxit, và xút thải còn lại bị oxy

hóa đến pH khoảng 2 hoặc thấp hơn, cụ thể ở khoảng 1 đến 2 bằng cách cho thêm axit (hiện tượng tạo bọt cũng có thể loại bỏ trong các quá trình điều chỉnh pH), và sau đó dầu đỏ được tách ra, do đó loại bỏ thêm các hợp phần phenol. Tất nhiên, tùy trường hợp, ngay cả khi lượng phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH vượt quá mức nêu trên, các quá trình điều chỉnh độ pH tiếp theo có thể được bỏ qua bằng cách điều chỉnh các điều kiện xử lý oxy hóa.

Sau đó, phân lớp bên dưới còn lại có thể được đưa đến một quy trình xử lý tiếp theo (ví dụ, DAF).

Như mô tả ở trên, hai bước quá trình điều chỉnh độ pH được đưa ra. Trong bước thứ nhất, một lượng nhỏ dầu đỏ được tách ra và thu hồi, và sau đó một phản ứng xử lý oxy hóa được thực hiện. Sau đó, trong bước thứ hai, dầu đỏ được tách ra và thu hồi tiếp. Trong trường hợp này, lượng các hợp phần hữu cơ (các hợp chất phenol và/ hoặc các hợp chất axit naphtenic) bị giảm đáng kể, do đó làm giảm tổng lượng hình thành dầu đỏ. Ví dụ, khi một quá trình hai bước điều chỉnh độ pH được đi kèm, lượng dầu đỏ được thu hồi cuối cùng có thể ở khoảng 0,01 đến khoảng 0,1 phần theo thể tích, cụ thể, khoảng 0,01 đến khoảng 0,05 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích của tổng lượng xút thải. Do đó, dầu đỏ sinh ra có thể được tách ra một phần hoặc ở lượng tối đa.

Trong khía cạnh này, lượng phenol trong xút thải thu được cuối cùng có thể ở khoảng 1000 mg/L hoặc ít hơn, cụ thể, khoảng 700 mg/L hoặc ít hơn. Hơn nữa, COD đó có thể ở khoảng 2,000 đến 7,000 mg/L, cụ thể, khoảng 4,000 đến 7,000 mg/L.

Theo một phương án thực hiện sáng chế này, khi chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba được sử dụng trong phản ứng xử lý oxy hóa, có thể thu được các thuận lợi sau đây.

Nghĩa là, nếu bùn không được hình thành quá nhiều trong phản ứng oxy hóa, sẽ dễ dàng để thực hiện một quy trình tiếp theo.

Ngược lại, khi một chất xúc tác gốc sắt hóa trị hai phổ biến được sử dụng, bùn được hình thành nhiều, và do đó rất khó để thực hiện một phản ứng trung hòa tiếp theo. Trong phạm vi pH mà một phản ứng oxy hóa có thể dễ dàng thực hiện, phạm vi pH của sắt hóa trị hai ở khoảng 2 đến khoảng 4, nhưng khoảng pH của sắt hóa trị ba được mở rộng, khoảng từ 1 đến 9. Vì vậy, như mô tả ở trên, xút thải có thể được xử lý bởi một hoạt động hai chế độ, và thuận lợi về hiệu quả quy trình hoạt động. Cụ thể, khi phạm vi pH mà trong đó chất xúc tác phản ứng oxy hóa có độ hoạt động rộng, nó có thể khắc phục những vấn đề gây ra bởi hạ thấp độ pH quá mức trong quá trình điều chỉnh độ pH trước phản ứng oxy hóa.

Fig. 1 là một hình vẽ quy trình giản đồ cho thấy một phương pháp xử lý xút thải theo một phương án thực hiện sáng chế.

Xút thải được thải ra từ quá trình lọc dầu và/ hoặc quá trình hóa dầu được chuyển tới đơn vị điều chỉnh độ pH (đơn vị trung hòa) 3 thông qua một đường 11. Xút thải có thể được lưu trữ riêng biệt và sau đó được đưa vào đơn vị điều chỉnh độ pH 3 từ đơn vị cung cấp chất thải 1, nhưng, nếu cần thiết, có thể được cung cấp trực tiếp tới đơn vị điều chỉnh độ pH 3 từ quá trình lọc dầu hoặc quá trình hóa dầu.

Axit sunfuric (thông thường, dung dịch chứa khoảng 98% trọng lượng của axit sunfuric) được cung cấp cho các đơn vị điều chỉnh độ pH 3 từ đơn vị cung cấp axit 2 thông qua một đường 12. Xút thải được cung cấp và axit sulfuric được trộn lẫn với nhau để gây ra phản ứng trung hòa, và nhiệt độ trong đơn vị điều chỉnh độ pH 3 tăng lên bởi nhiệt của phản ứng trung hòa. Tùy trường hợp, tăng nhiệt độ quá mức có thể được ngăn ngừa bằng cách trao đổi nhiệt hoặc một áo làm mát (không hiển thị). Do phản ứng trung hòa tiếp diễn và độ pH của xút thải giảm xuống, natri phenolat, natri cresylat, natri naphtenat có trong xút thải được lần lượt chuyển đổi thành phenol, cresol và axit naphtenic (dầu đỏ), và, đồng thời, một thành phần khí như hydro sulfua được thải ra ngoài

thông qua một cổng thoát khí (không hiển thị) có trong đơn vị điều chỉnh độ pH 3.

Từ kết quả của việc điều chỉnh độ pH (trung hòa) của xút thải, một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới được hình thành. Ở đây, phân lớp bên trên được tách ra như dầu đỏ bởi chất tách lớp, và sau đó được chuyển tới đơn vị thu hồi sản phẩm phụ (dầu đỏ) 4 qua một cửa thoát có trong đơn vị điều chỉnh độ pH 3 thông qua đường 13, và xút thải còn lại (phân lớp bên dưới) được chuyển tới đơn vị xử lý oxy hóa 6 thông qua đường 14 được kết nối với một cửa thoát khác trong đơn vị điều chỉnh độ pH 3. Có nghĩa là, nếu dầu đỏ (phân lớp bên trên: 13) và xút thải được điều chỉnh độ pH (phân lớp bên dưới: 14) có thể dễ dàng tách rời nhau bởi sự khác biệt về trọng lượng riêng, chúng có thể được tách ra lần lượt, và dầu đỏ đã thu hồi có thể được loại bỏ hoặc có thể được xử lý lại với mục đích chiết xuất axit naphtenic.

Theo phương án được thể hiện trong Fig. 1, đơn vị xử lý oxy hóa 6 có một nền cố định làm bằng oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), và một chất oxy hóa, tốt hơn là, một dung dịch hydro peroxit có nước được cung cấp cho đơn vị xử lý oxy hóa 6 từ một đơn vị cung cấp oxy hóa 5 thông qua một đường 15. Do việc bổ sung của các chất oxy hóa, các hợp phần hữu cơ, cụ thể, các hợp chất gốc phenol được chuyển đổi thành cacbon dioxit khi có mặt chất xúc tác chứa sắt hóa trị ba. Cacbon dioxit được tạo ra trong đơn vị xử lý oxy hóa 6 được chuyển tới đơn vị điều chỉnh độ pH 3 và sau đó thải ra bên ngoài. Xút thải được xử lý được chuyển tới đơn vị xử lý tiếp theo 7 như một quy trình tuyến nổi khí hòa tan thông qua một đường 16 và sau đó tiếp tục được xử lý. Tuy nhiên, trước khi đến đơn vị xử lý 7 tiếp theo, các hợp phần hữu cơ, mà không được chuyển đổi thành cacbon dioxit trong đơn vị xử lý oxy hóa 6, có thể được loại bỏ tiếp trong một quy trình xử lý đông tụ (không hiển thị), do đó làm giảm tải trọng của đơn vị xử lý tiếp theo 7. Quy trình xử lý đông tụ rất phổ biến với những chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật. Trong quy trình xử lý đông tụ, các hợp phần hữu cơ được làm đông tụ bằng cách xử lý chúng với  $\text{Al}^{3+}$  để tạo thành các vật liệu nổi, và các vật

liệu nổi này được loại bỏ. Cụ thể, là thuận lợi khi  $\text{Fe}^{3+}$  được tách một phần từ chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba sử dụng trong quy trình xử lý oxy hóa có chức năng như một chất kết tủa cùng với  $\text{Al}^{3+}$ .

Fig. 2 là một hình vẽ quy trình giản đồ cho thấy một phương pháp xử lý xút thải (quy trình điều chỉnh độ pH hai bước) theo một phương án thực hiện sáng chế.

Xút thải thải từ quá trình lọc dầu và/ hoặc một quá trình hóa dầu được chuyển tới đơn vị điều chỉnh độ pH (đơn vị trung hòa) 103 thông qua một đường 111. Như mô tả ở trên, xút thải có thể được lưu trữ riêng biệt và sau đó được cung cấp tới đơn vị điều chỉnh độ pH 103 từ đơn vị cung cấp 101, nhưng, nếu cần thiết, có thể được cung cấp trực tiếp tới đơn vị điều chỉnh độ pH thứ nhất 103 từ quá trình lọc dầu hoặc một quá trình hóa dầu. Hơn nữa, một loại axit (ví dụ, axit sunfuric) được cung cấp cho việc điều chỉnh độ pH thứ nhất đơn vị 103 từ thứ nhất cung cấp axit đơn vị 102 thông qua một đường 112. Trong trường hợp này, độ pH của xút thải được điều chỉnh từ khoảng 5 đến khoảng 9, cụ thể, khoảng 6 đến khoảng 9. Kết quả là, một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới được hình thành. Ở đây, phân lớp bên trên được tách ra như dầu đỏ bởi sự tách lớp, và sau đó được chuyển tới một đơn vị thu hồi sản phẩm phụ (dầu đỏ) 104 qua một cửa xả có trong đơn vị điều chỉnh độ pH 103 thông qua một đường 113, và xút thải còn lại (phân lớp bên dưới) được chuyển tới một đơn vị xử lý oxy hóa 106 thông qua một đường 114 được nối với một cửa xả khác có trong đơn vị điều chỉnh độ pH 103.

Đơn vị xử lý oxy hóa 106 có một nền cố định làm bằng oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), và một chất oxy hóa, tốt hơn là, một dung dịch hydro peroxit có nước được cung cấp cho đơn vị xử lý oxy hóa 106 từ một đơn vị cung cấp oxy hóa 105 thông qua một đường 115. Do việc bổ sung các chất oxy hóa, các hợp phân hữu cơ như các hợp chất gốc phenol, bị chuyển đổi thành cacbon dioxit trong sự có mặt của một xúc tác chứa sắt hóa trị ba. Cacbon dioxit được tạo ra trong đơn vị

xử lý oxy hóa 106 được chuyển tới đơn vị điều chỉnh độ pH thứ nhất 3 và tiếp theo là đơn vị điều chỉnh độ pH thứ hai 108 và sau đó được thải ra bên ngoài.

Xút thải được xử lý oxy hóa được chuyển tới một đơn vị điều chỉnh độ pH thứ hai (đơn vị trung hòa thứ hai) 108 thông qua một đường 116. Một axit được cung cấp cho đơn vị điều chỉnh độ pH thứ hai 108 từ đơn vị cung cấp axit thứ hai 107 thông qua một đường 117 để điều chỉnh độ pH của xút thải được xử lý oxy hóa ở khoảng 2 hoặc thấp hơn, cụ thể, khoảng 1 đến 2. Theo phương án được thể hiện trong FIG. 2, đơn vị cung cấp axit thứ nhất 102 và đơn vị cung cấp axit thứ hai 107 được thể hiện một cách riêng biệt, nhưng axit có thể được cung cấp từ một đơn vị cung cấp axit duy nhất thông qua sự kết nối các đường. Hơn nữa, các axit được cung cấp từ đơn vị thứ nhất 102 và đơn vị cung cấp axit thứ hai 107 có thể khác nhau, và các tính chất vật lý (ví dụ, nồng độ) của axit được cung cấp cũng có thể khác nhau.

Phân lớp bên trên (dầu đỏ) và phân lớp bên dưới được hình thành bởi phản ứng trung hòa. Các phân lớp bên trên (dầu đỏ) và phân lớp bên dưới được phân tương ứng cách bởi sự tách lớp. Ở đây, phân lớp bên trên (dầu đỏ) được chuyển tới một đơn vị thu hồi sản phẩm phụ (dầu đỏ) 109 qua một cửa xả có trong đơn vị điều chỉnh độ pH thứ hai 108 thông qua một đường 118, và xút thải còn lại (phân lớp bên dưới) được chuyển tới một đơn vị xử lý tiếp theo 110 thông qua một đường 119.

Theo một phương án khác của sáng chế này, các phương pháp xử lý xút thải có thể được thiết lập bằng cách kết hợp nhiều chế độ trong một quy trình duy nhất theo các tính chất vật lý của xút thải cần được xử lý. Có nghĩa là, các chế độ (i) điều chỉnh độ pH (pH: khoảng 1 đến 5) → xử lý oxy hóa và (ii) điều chỉnh độ pH (pH: khoảng 5 đến khoảng 9) → xử lý oxy hóa hoặc điều chỉnh độ pH thứ nhất (pH: khoảng 5 đến khoảng 9) → xử lý oxy hóa → điều chỉnh độ pH thứ hai (pH: khoảng 2 hoặc thấp hơn) có thể được luân phiên hoặc chuyển đổi bằng hoạt động van. Như vậy, các quy trình thực hiện trọn vẹn nhiều chế độ sẽ được minh họa bằng các ví dụ sau đây.

### Chế độ cho sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn với sự tham chiếu đến các ví dụ sau đây. Tuy nhiên, những ví dụ này được nêu ra để minh họa cho sáng chế, và phạm vi của sáng chế này không bị giới hạn thêm.

#### Ví dụ 1

##### (1) Tính chất vật lý xút

Các xút thải được sử dụng trong ví dụ này là hai loại xút thải, và được sinh ra từ quy trình KMX (Kero Merox) được cấp giấy phép bởi Merichem và UOP. Tính chất vật lý của nó được đưa ra trong Bảng 3 và 4 dưới đây.

Bảng 3

| Nhiệt độ (°C) | pH | NaOH (% trọng lượng) | COD <sub>Mn</sub> (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | BOD <sub>5</sub> (mg/L) | Phenol (mg/L) | Mecaptan (mg/L) | Trọng lượng riêng |
|---------------|----|----------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| 17            | 13 | 3,5                  | 26,000                   | 76,000                   | 19,500                  | 4000          | 163             | 1,15              |

Bảng 4

| Nhiệt độ (°C) | pH | NaOH (% trọng lượng) | COD <sub>Mn</sub> (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | BOD <sub>5</sub> (mg/L) | Phenol (mg/L) | Mecaptan (mg/L) | Trọng lượng riêng |
|---------------|----|----------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| 17            | 13 | 6                    | 73,000                   | 100,500                  | 26,300                  | 7350          | 231             | 1,21              |

(2) Các vật liệu được sử dụng trong ví dụ này như sau.

1) axit sulfuric (Aldrich Corp, nồng độ: 98% khối lượng)

2) Natri hydroxit (Aldrich Corp, dung dịch chứa 50% trọng lượng của natri hydroxit, được điều chế bằng cách pha loãng natri hydroxit với nước cất)

3) hydro peroxit (Aldrich Corp, dung dịch chứa 33% trọng lượng của hydro peroxit)

4) Là một chất xúc tác oxy hóa, chất xúc tác hình cầu có sẵn trên thị trường có chứa oxit sắt (III) (thành phần chính) và khoảng 20 đến 30% theo trọng lượng của kali và khoảng 20 đến 30% theo trọng lượng của xeri oxyt dựa trên trọng lượng của oxit sắt và có đường kính hạt khoảng 1 mm đã được điều chế. Tính chất vật lý của nó được đưa ra trong Bảng 5 dưới đây.

Bảng 5

| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% trọng lượng) | Mật độ (g/cm <sup>3</sup> ) | Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g) | Độ bền phá hủy (N/mm) |
|------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| > 70                                           | 1,36                        | 3                                          | 25                    |

#### 4. Quá trình thử nghiệm

##### Thiết bị thử nghiệm

Trong ví dụ này, một thiết bị thử nghiệm đã sử dụng được thể hiện trong Fig.3. Trong Fig. 3, vật chứa thứ nhất 201, vật chứa thứ hai 204, vật chứa thứ ba 205 và vật chứa thứ tư 207 được làm bằng Pyrex, và lượng tương ứng của chúng ở khoảng 2,5 L, khoảng 2,5 L, khoảng 2 L và khoảng 50 ml. Vật chứa thứ tư 207 được làm đầy với khoảng 7,5g một chất xúc tác hình cầu gốc oxit sắt (III).

##### (1) thử nghiệm 1

Khoảng 700 ml xút thải được đưa ra trong Bảng 3 nêu trên được đưa vào vào một vật chứa thứ nhất 201 và sau đó khuấy ở tốc độ quay khoảng 150 vòng trên phút. Độ pH ban đầu của xút thải được đo bằng một máy đo pH, và sự thay đổi độ pH của chúng được quan sát trong khi thêm axit sunfuric vào bằng một ống nhỏ giọt. Axit sunfuric được thêm vào cho đến khi độ pH đạt khoảng 2, và sau đó dừng khuấy, và xút thải được giữ trong khoảng 0,5 giờ cho đến khi nó được tách thành dầu đỏ (lớp trên) và xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới). Sau khi sự tách lớp giữa dầu đỏ và xút thải được điều chỉnh độ pH (được trung

hòa) được xác nhận, van 202 được mở ra, và van 203 được đóng lại để chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) vào vật chứa thứ hai 204.

Sau khi xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) đã hoàn toàn chuyển sang vật chứa thứ hai 204, van 202 được đóng lại, và van 203 được mở ra để chuyển dầu đỏ (lớp trên) vào vật chứa thứ ba 205. Trong trường hợp này, lượng dầu đỏ đã chuyển ở khoảng 2% về lượng dựa trên tổng lượng xút thải.

Sau đó, xút thải được điều chỉnh độ pH được khuấy trong vật chứa thứ hai 204, van 208 và van 211 được mở ra, van 209 và van 210 được đóng lại trong khi vận hành máy bơm 206, do đó luân chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH giữa vật chứa thứ hai 204 và vật chứa thứ tư 207. Sau đó, khoảng 25 ml hydro peroxit được thêm vào vật chứa thứ hai 204 bằng một ống nhỏ giọt để gây ra phản ứng oxy hóa. Các phản ứng oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 55°C và áp suất thường trong khoảng 120 phút. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) là 2:1. Sau khi phản ứng oxy hóa kết thúc, natri hydroxit được thêm vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải đến khoảng 7.

## (2) thử nghiệm 2

Khoảng 700 ml xút thải được đưa ra trong Bảng 4 ở trên được thêm vào vật chứa thứ nhất 201 và sau đó khuấy ở tốc độ quay khoảng 150 vòng trên phút. Độ pH ban đầu của xút thải được đo bằng máy đo pH, và sự thay đổi độ pH của nó được quan sát trong khi thêm axit sunfuric vào bằng một ống nhỏ giọt. Axit sunfuric được thêm vào cho đến khi độ pH đạt khoảng 6,5, và sau đó dừng khuấy, và xút thải được giữ trong khoảng 0,5 giờ cho đến khi nó được tách thành dầu đỏ (lớp trên) và xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới). Sau khi sự tách lớp giữa dầu đỏ và xút thải được điều chỉnh độ pH (được trung hòa) được xác nhận, van 202 được mở ra, và van 203 được đóng lại để chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) vào vật chứa thứ hai 204. Trong trường hợp này, hàm lượng của phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH ở khoảng 4.380 mg/L.

Sau khi xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) đã hoàn toàn chuyển sang vật chứa thứ hai 204, van 202 được đóng lại, và van 203 được mở ra để chuyển dầu đỏ (lớp trên) vào vật chứa thứ ba 205. Trong trường hợp này, lượng dầu đỏ đã chuyển ở khoảng 0,03% về lượng dựa trên tổng lượng xút thải.

Sau đó, xút thải được điều chỉnh độ pH được khuấy trong vật chứa thứ hai 204, van 208 và van 211 được mở ra, van 209 và van 210 được đóng lại trong khi vận hành máy bơm 206, do đó luân chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH giữa vật chứa thứ hai 204 và vật chứa thứ tư 207. Sau đó, khoảng 35 ml hydro peroxit được thêm vào vật chứa thứ hai 204 bằng một ống nhỏ giọt để gây ra phản ứng oxy hóa. Các phản ứng oxy hóa đã được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 55°C và áp suất thường trong khoảng 120 phút. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) là 2:1. Sau khi phản ứng oxy hóa kết thúc, natri hydroxit được thêm vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải đến khoảng 7.

### (3) thử nghiệm 3

Khoảng 700 ml xút thải được đưa ra trong Bảng 4 ở trên được đưa vào vật chứa thứ nhất 201 và sau đó khuấy ở tốc độ quay khoảng 150 vòng trên phút. Độ pH ban đầu của xút thải được đo bằng máy đo pH, và sự thay đổi độ pH đã được quan sát trong khi thêm axit sunfuric bằng một ống nhỏ giọt. Axit sunfuric được thêm cho đến khi đạt độ pH 6,5, và sau đó dừng khuấy, và xút được giữ trong khoảng 0,5 giờ cho đến khi nó được tách thành dầu đỏ (lớp trên) và xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới). Sau khi sự tách lớp giữa dầu đỏ và xút thải được điều chỉnh độ pH (được trung hòa) được xác nhận, van 202 được mở ra, và van 203 được đóng lại để chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) vào vật chứa thứ hai 204. Trong trường hợp này, hàm lượng của phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH được đo bằng cách sử dụng một bộ kit phân tích chất lượng nước của công ty HUMAS. Kết quả là, hàm lượng của chúng ở khoảng 5410 mg/L.

Sau khi xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) đã hoàn toàn chuyển sang vật chứa thứ hai 204, 202 van được đóng lại, và van 203 được mở ra để chuyển dầu đỏ (lớp trên) vào vật chứa thứ ba 205. Trong trường hợp này, lượng dầu đỏ đã chuyển là 0,04% về lượng dựa trên tổng lượng xút thải.

Sau đó, van 208 và van 210 được mở ra, van 209 và van 211 được đóng lại trong khi vận hành máy bơm 206, do đó chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH vào vật chứa thứ nhất 201. Sau đó, hoạt động của bơm 206 được ngừng lại.

Một lần nữa, sau khi xút thải được điều chỉnh độ pH được khuấy trong vật chứa thứ nhất 201, van 202 và van 208 được đóng lại, và van 209 được mở ra, và sau đó bơm 206 được vận hành để luân chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH giữa vật chứa thứ nhất 201 và vật chứa thứ tư 207. Sau đó, khoảng 35 ml hydro peroxit được thêm vào vật chứa thứ nhất 201 bằng một ống nhỏ giọt để gây ra phản ứng oxy hóa. Phản ứng oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 55°C và áp suất thường trong khoảng 120 phút. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) là 2:1.

Sau khi phản ứng oxy hóa kết thúc, van 202, van 209 và van 203 được đóng lại, và sau đó axit sunfuric được thêm vào cho đến khi độ pH đạt khoảng 2, và sau đó dừng khuấy, và xút được giữ trong khoảng 0,5 giờ cho đến khi nó được tách thành dầu đỏ (lớp trên) và xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới). Sau đó, van 202 được mở ra, và van 203 được đóng lại để chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) vào vật chứa thứ hai 204.

Sau khi xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) đã hoàn toàn chuyển sang vật chứa thứ hai 204, 202 van được đóng lại, và van 203 được mở ra để chuyển dầu đỏ (lớp trên) vào vật chứa thứ ba 205. Trong trường hợp này, lượng dầu đỏ đã chuyển ở khoảng 0,01% về lượng dựa trên tổng lượng xút thải.

Xút thải được điều chỉnh độ pH được khuấy trong vật chứa thứ hai 204, và natri hydroxit được thêm vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải đến khoảng 7.

Hàm lượng của phenol trong xút thải được xử lý theo các thử nghiệm từ 1 đến 3 và các COD của nó được đưa ra trong bảng 6 đến 8 dưới đây.

Bảng 6

thử nghiệm 1

| Số lần           | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Phenol<br>(mg/L) | 3    | 12   | 8    | 4    | 6    | 15   | 13   | 11   | 9    | 7    |
| COD<br>(mg/L)    | 2459 | 4731 | 3864 | 2564 | 3125 | 4853 | 4835 | 4158 | 3968 | 3953 |

Bảng 7

thử nghiệm 2

| Số lần           | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Phenol<br>(mg/L) | 568  | 450  | 652  | 430  | 456  | 325  | 431  | 257  | 324  | 421  |
| COD<br>(mg/L)    | 6871 | 5763 | 7834 | 5342 | 5479 | 5047 | 5479 | 4979 | 5831 | 5324 |

Bảng 8

thử nghiệm 3

| Số lần | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Phenol | 357 | 412 | 563 | 542 | 481 | 493 | 390 | 413 | 434 | 520 |

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (mg/L)        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| COD<br>(mg/L) | 5032 | 5867 | 7965 | 7654 | 5436 | 5531 | 4765 | 5964 | 5934 | 7103 |

### 5. Sự hình thành bùn

Trong các thử nghiệm 1-3, bùn ít khi được hình thành đến một mức độ mà nó không thể đo lường.

Như mô tả ở trên, trong trường hợp xử lý oxy hóa được thực hiện sau khi điều chỉnh pH, có thể xác định chắc chắn rằng hàm lượng của phenol có thể được giảm đáng kể. Tuy nhiên, trong trường hợp thử nghiệm 2, hàm lượng của phenol là cao hơn so với trong thử nghiệm 1, nhưng trong trường hợp này, một quy trình tiếp theo có thể được thực hiện đầy đủ, và do đó sáng chế này là có lợi thế so với các kỹ thuật truyền thống. Trong khi đó, được xác định chắc chắn trong các thử nghiệm 1-3 rằng sự hình thành nhiệt phản ứng và hơi (khí) đã giảm đi tương đối, và do đó được xác định chắc chắn rằng sáng chế này là lợi thế về tính ổn định hoạt động. Cụ thể, trong thử nghiệm 3, được nhận thấy rằng tổng sản lượng dầu đỏ là rất thấp so với trong thử nghiệm 1 mặc dù một quá trình điều chỉnh độ pH hai bước được thực hiện.

#### Ví dụ 2

Ảnh hưởng của nồng độ phenol lên nhiệt độ phản ứng oxy hóa và liều lượng hydro peroxit thêm vào

Xút thải đã được xử lý theo cách tương tự như trong thử nghiệm 1 của Ví dụ 1, ngoại trừ việc xử lý này được thực hiện trong khi thay đổi nhiệt độ phản ứng oxy hóa và liều lượng hydro peroxit thêm vào. Nhiệt độ phản ứng trước khi phản ứng oxy hóa được thiết lập như là biến hoạt động có thể thay đổi, và những yếu tố khác được thiết lập như là các biến độc lập có thể thay đổi. Nồng độ phenol được đo bằng bộ kit phân tích nước của HUMAS. Khi nồng độ

phenol cao hơn khoảng 2,000 mg/L, nước cất được thêm vào. Khi nồng độ phenol thấp hơn khoảng 2,000 mg/L, dung dịch phenol được thêm vào. Như vậy, hàm lượng của phenol trong xút thải được điều chỉnh độ pH được quy định ở khoảng 2,000 mg/L. Hàm lượng của phenol trong xút thải đã xử lý lần cuối được đưa ra trong Bảng 9 và 10 dưới đây (giá trị trung bình của mười lần đo).

Bảng 9

Nồng độ phenol (mg/L, liều lượng hydro peroxit (dung dịch nước) thêm vào: 20 ml)

| Thời gian (phút)<br>Nhiệt độ phản ứng | 0    | 30   | 60   | 90   | 120  |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 45°C                                  | 2000 | 1700 | 1600 | 1520 | 1460 |
| 50°C                                  | 2000 | 1200 | 850  | 400  | 300  |
| 55°C                                  | 2000 | 950  | 400  | 0    | 0    |

Bảng 10

Nồng độ phenol (mg/L, liều lượng hydro peroxit (dung dịch nước) thêm vào: 10 ml)

| Thời gian (phút)<br>Nhiệt độ phản ứng | 0    | 30   | 60   | 90   | 120  |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 45°C                                  | 2000 | 1700 | 1600 | 1600 | 1600 |
| 50°C                                  | 2000 | 1300 | 1250 | 1200 | 1200 |
| 55°C                                  | 2000 | 1200 | 1100 | 1050 | 950  |

Như được đưa ra trong bảng 9 và 10 ở trên, có thể thấy rằng nồng độ phenol được giảm đi tùy thuộc vào sự gia tăng của liều lượng hydro peroxit thêm vào. Hơn nữa, có thể thấy rằng tỷ lệ tương đương của  $\text{Fe}^{3+}$ /hydro peroxit là 1,1 khi liều lượng thêm vào của hydro peroxit là 20 ml, trong khi tỷ lệ tương đương của  $\text{Fe}^{3+}$ /hydro peroxit khoảng 0,57 khi liều lượng thêm vào của hydro peroxit là 10 ml.

Trong khi đó, có thể xác định chắc chắn rằng phenol được chuyển đổi với tỷ lệ 100% khi 2000 mg/L của xút thải được phản ứng ở khoảng 55°C trong khoảng 90 phút. Do đó, có thể xác định rằng điều này là phù hợp với phản ứng xút vào khoảng 50°C hoặc cao hơn trong điều kiện ở trên.

### Ví dụ 3

#### Ảnh hưởng của liều lượng hydro peroxit thêm vào lên COD

Xút thải được xử lý theo cách tương tự như trong thử nghiệm 1 và 2 của Ví dụ 1, ngoại trừ các liều lượng hydro peroxit (dung dịch nước) thêm vào, mà là một chất oxy hóa được sử dụng trong xử lý phản ứng oxy hóa, được thay đổi. Kết quả của nó được đưa ra trong Bảng 11 và 12 dưới đây.

Bảng 11

| Liều lượng thêm<br>vào của hydro<br>peroxit | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| COD (mg/L)                                  | 3317 | 3134 | 2653 | 2167 | 2256 | 2890 | 3420 | 4590 |

Như được đưa ra trong Bảng 11 ở trên, có thể xác định chắc chắn rằng liều lượng thêm vào tối ưu của một chất oxy hóa (hydro peroxit ở khoảng 25 ml dựa trên khoảng 700 ml xút thải. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) khoảng 2:1. Cụ thể, được xác định là COD tăng lên do

hydro peroxit không phản ứng còn lại do thêm một lượng hydro peroxit lớn hơn khoảng 25 ml.

Bảng 12

| Liều lượng thêm vào của hydro peroxit | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| COD (mg/L)                            | 9000 | 8400 | 7900 | 7200 | 6400 | 5900 | 6100 | 6400 |

Như được đưa ra trong Bảng 12 ở trên, có thể xác định chắc chắn rằng liều lượng thêm vào tối ưu của một chất oxy hóa (hydro peroxit ở khoảng 35 ml dựa trên khoảng 700 ml xút thải. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) khoảng 2:1. Cụ thể, được xác định là COD tăng lên do hydro peroxit không phản ứng còn lại do thêm một lượng hydro peroxit lớn hơn 35 ml.

Như mô tả ở trên, trong trường hợp ví dụ này, được ưa thích là tỷ lệ chất oxy hóa (chất oxy hóa cho phản ứng oxy hóa): COD (COD của xút thải ngay trước khi xử lý oxy hóa) được điều chỉnh đến khoảng 2:1.

#### Ví dụ so sánh 1

Xút thải được xử lý theo cách tương tự như trong ví dụ 2, ngoại trừ chất xúc tác không được sử dụng (liều lượng hydro peroxit thêm vào: khoảng 25 ml). Ở đây, thời gian phản ứng oxy hóa ở khoảng 2 giờ. Kết quả là, được xác định chắc chắn rằng chỉ có khoảng 8% phenol được chuyển đổi. Do đó, có thể xác định chắc chắn rằng tỷ lệ chuyển đổi của phenol trong Ví dụ so sánh 1 là rất thấp so với khi chất xúc tác được đưa ra trong Bảng 9 ở trên được sử dụng (thời gian phản ứng oxy hóa: khoảng 90 phút, tỷ lệ chuyển đổi của phenol: khoảng 100%).

#### Ví dụ so sánh 2:

Xút thải được xử lý theo cách tương tự như trong thử nghiệm 1 của Ví dụ 1, ngoại trừ xút thải được điều chỉnh độ pH được chuyển tới vật chứa thứ tư 207 và sau đó là xử lý oxy hóa mà không tách và thu hồi dầu đỏ.

Cụ thể, khoảng 700 ml xút thải đã được đưa vào vật chứa thứ nhất 201 và sau đó khuấy ở tốc độ quay khoảng 150 vòng trên phút. Độ pH ban đầu của xút thải được đo bằng máy đo pH, và sự thay đổi độ pH của nó được quan sát trong khi thêm axit sunfuric bằng một ống nhỏ giọt. Axit sunfuric được thêm vào cho đến khi độ pH đạt 2, và sau đó dừng khuấy. Sau đó, van 202 được mở ra, và van 209 được đóng lại để chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH vào vật chứa thứ hai 204.

Khi xút thải được điều chỉnh độ pH hoàn toàn chuyển vào vật chứa thứ hai 204, xút thải được điều chỉnh độ pH được khuấy động, và natri hydroxit được thêm vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải ở khoảng 3.

Sau đó, van 208 và van 211 được mở ra, van 209 và van 210 được đóng lại trong khi vận hành máy bơm 206, do đó luân chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH giữa vật chứa thứ hai 204 và vật chứa thứ tư 207. Sau đó, khoảng 25 ml hydro peroxit được thêm vào vật chứa thứ hai 204 bằng một ống nhỏ giọt để gây ra phản ứng oxy hóa. Phản ứng oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 57°C và áp suất thường trong khoảng 180 phút. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) là 2:1. Sau khi phản ứng oxy hóa đã được hoàn tất, natri hydroxit được thêm vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải đến khoảng 7.

Kết quả thử nghiệm của có được cho trong bảng 13 dưới đây.

[Bảng 13]

| Số lần | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Phenol | 2339 | 2650 | 2890 | 3100 | 3150 | 3460 | 3640 | 3800 | 3850 | 4120 |

|        |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| (mg/L) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Từ kết quả thử nghiệm, được xác định chắc chắn rằng dầu đỏ, mà không bị tách ra trong thử nghiệm, lấp đầy vào các lỗ chân lông của một chất xúc tác trong một lò phản ứng để tăng chênh lệch áp suất, và do đó chất lỏng không chảy thông suốt. Vì vậy, tốc độ dòng chảy trong không gian của chất lỏng trong lò phản ứng được xác định là đã giảm xuống, do đó làm giảm tổng hiệu quả phản ứng.

### Ví dụ so sánh 3

Ví dụ so sánh trong 3, bột sắt (III) sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Samchun Pure Chemical Co., Ltd., tên sản phẩm: Sắt (II) sulfat Heptahydrat, đường kính hạt: khoảng 1 mm) được sử dụng thay vì một chất xúc tác chứa sắt hóa trị ba. lượng bột sắt (III) sulfat được sử dụng ở khoảng 10 g.

Ví dụ so sánh trong 3, một máy thử nghiệm đã sử dụng được thể hiện trong Fig. 4. Trong Fig. 4, vật chứa thứ nhất 301, vật chứa thứ hai 304 và vật chứa thứ ba 305 được làm bằng Pyrex, và lượng tương ứng của chúng ở khoảng 2,5 L, khoảng 2,5 L và khoảng 2 L.

2L xút thải được đưa vào vật chứa thứ nhất 301 và sau đó khuấy ở tốc độ quay 150 vòng trên phút. Độ pH ban đầu của xút thải được đo bằng máy đo pH, và sự thay đổi độ pH của nó được quan sát trong khi thêm axit sunfuric bằng một ống nhỏ giọt. Axit sunfuric được thêm vào cho đến khi độ pH đạt khoảng 2, và sau đó dừng khuấy, và xút được giữ trong khoảng 0,5 giờ cho đến khi nó được tách ra thành dầu đỏ (lớp trên) và xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới). Sau khi sự tách lớp giữa dầu đỏ và các xút thải pH điều chỉnh được xác nhận, van 302 được mở ra, và van 303 được đóng lại để chuyển xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) vào vật chứa thứ hai 304.

Sau khi xút thải được điều chỉnh độ pH (lớp dưới) đã hoàn toàn chuyển sang vật chứa thứ hai 304, 302 van được đóng lại, và van 303 được mở ra để

chuyển dầu đỏ (lớp trên) vào vật chứa thứ ba 305. Sau đó, xút thải được điều chỉnh độ pH được khuấy trong vật chứa thứ hai 304, và natri hydroxit được vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải đến khoảng 3. Sau đó, khoảng 10 g bột sắt (III) sulfat được thêm vào vật chứa thứ hai 304, và sau đó khoảng 25 ml hydro peroxit được thêm vào vật chứa thứ hai 304 bằng một ống nhỏ giọt để gây ra phản ứng oxy hóa. Các phản ứng oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 57°C và áp suất thường trong khoảng 210 phút. Trong trường hợp này, tỷ lệ oxy hóa: COD (dựa trên trọng lượng) là 2:1.

Sau khi phản ứng oxy hóa được hoàn tất, natri hydroxit được thêm vào bằng một ống nhỏ giọt để điều chỉnh độ pH của xút thải đến khoảng 7, và sau đó xút thải được điều chỉnh độ pH được giữ trong khoảng 6 giờ cho đến khi các vật liệu nổi đã hoàn toàn kết tủa. Sau khi lượng vật liệu nổi đã được xác nhận, độ cao các vật liệu nổi được đo, và sau đó được chuyển đổi thành lượng. Kết quả của nó được đưa ra trong Bảng 14.

Bảng 14

| Số lần        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Thể tích (ml) | 115 | 121 | 120 | 119 | 119 | 120 | 123 | 122 | 121 | 120 |

Trong thử nghiệm này, lượng trung bình của vật liệu nổi ở khoảng 120 ml.

Như mô tả ở trên, được xác định chắc chắn trong ví dụ này, khi dầu đỏ được tách ra sau khi điều chỉnh pH, phản ứng xử lý oxy hóa tiếp theo sử dụng một chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba có thể dễ dàng thực hiện, và cụ thể là vấn đề hình thành bùn, xảy ra khi chất xúc tác hóa trị hai được sử dụng, về cơ bản có thể được ngăn chặn.

#### Ví dụ 4

Thử nghiệm độ bền của chất xúc tác

Xút thải được xử lý theo cách tương tự như trong thử nghiệm 1 của Ví dụ 1, và thử nghiệm độ bền của chất xúc tác được thực hiện bằng cách lặp lại một phản ứng hàng loạt trong khoảng 120 phút trong khi thêm các vật liệu mới với chất xúc tác tương tự. Kết quả của nó được đưa ra trong Bảng 15 dưới đây.

Bảng 15

(Đơn vị: mg/L)

| Số lần<br>Thời gian phản ứng<br>(giờ) | 10   | 20   | 30   | 40   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| 0                                     | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 |
| 0,5                                   | 980  | 985  | 988  | 996  |
| 1                                     | 490  | 500  | 505  | 508  |
| 1,5                                   | 0    | 0    | 0    | 2    |
| 2                                     | 0    | 0    | 0    | 0    |

Như được đưa ra trong Bảng 15 ở trên, được xác định chắc chắn rằng tỷ lệ chuyển đổi của phenol ở khoảng 100% lên đến 40 lần. Như vậy, có thể xác định rằng chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba cho thấy độ bền lâu dài hiệu quả trong quy trình phản ứng xử lý oxy hóa.

Mặc dù phương án ưa thích của sáng chế được bộc lộ vì mục đích minh họa, người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ đánh giá cao là những thay đổi, bổ sung khác nhau và những thay thế có thể thực hiện được, mà không ra khỏi phạm vi và mục đích của sáng chế như đã bộc lộ trong những điểm đi kèm.

Số tham chiếu

1, 101: đơn vị cung cấp xút thải

- 2: đơn vị cung cấp axit
- 3, 106: đơn vị điều chỉnh độ pH
- 4, 107: đơn vị thu hồi sản phẩm phụ
- 5, 103: đơn vị cung cấp chất oxy hóa
- 6, 104: đơn vị xử lý oxy hóa
- 7, 108: đơn vị xử lý tiếp theo
- 102: đơn vị cung cấp axit lần thứ nhất:
- 105: đơn vị cung cấp axit lần thứ hai
- 201, 301: vật chứa thứ nhất
- 202, 203, 208, 209, 210, 211, 302, 303: van
- 204, 304: vật chứa thứ hai
- 205, 305: vật chứa thứ ba
- 206: bơm
- 207: vật chứa thứ tư

**Yêu cầu bảo hộ****1. Phương pháp xử lý xút thải, bao gồm các bước:**

a) cung cấp xút thải được tạo ra từ ít nhất một quy trình trong quá trình lọc dầu và quá trình hóa dầu;

b) thêm một axit vào xút thải để trung hòa xút thải đến độ pH từ 1 đến 9 để tách xút thải thành một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bởi chất tách phân lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như một sản phẩm phụ, và

c) xử lý oxy hóa phân lớp bên dưới với sự có mặt của chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bằng cách cho thêm vào một chất oxy hóa.

**2. Phương pháp xử lý xút thải, bao gồm các bước:**

a) cung cấp xút thải chứa mecaptan với một lượng ít hơn lượng được lựa chọn từ 150 đến 200 mg/L, mecaptan được đưa vào trong một quá trình xử lý sản phẩm thu được từ ít nhất một trong một quá trình lọc dầu và quá trình hóa dầu với xút;

b) thêm một axit vào xút thải để trung hòa xút thải đến độ pH từ 1 đến 5 để tách xút thải thành phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bởi chất tách phân lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như một sản phẩm phụ, và

c) xử lý oxy hóa phân lớp bên dưới với sự có mặt của chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bằng cách cho thêm vào một chất oxy hóa.

**3. Phương pháp xử lý xút thải, bao gồm các bước:**

a) cung cấp xút thải chứa mecaptan với một lượng nhiều hơn lượng được lựa chọn từ 150 đến 200 mg/L, mecaptan được đưa vào trong một quá trình xử lý một sản phẩm thu được từ ít nhất một trong quá trình lọc dầu và quá trình hóa dầu với xút;

b) thêm một axit vào xút thải để trung hòa xút thải đến độ pH từ 5 đến 9 để tách xút thải thành một phân lớp bên trên và một phân lớp bên dưới bởi sự tách lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên như một sản phẩm phụ, và

c) xử lý oxy hóa phân lớp bên dưới với sự có mặt của một chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bằng cách thêm vào một chất oxy hóa.

4. Phương pháp theo điểm 3, còn bao gồm các bước: d) thêm một axit vào phân lớp bên dưới được xử lý oxy hóa của bước c) để điều chỉnh độ pH của nó đến 2 hoặc thấp hơn, và e) tách chất tách phân lớp bên dưới được điều chỉnh độ pH ở bước d) thành một phân lớp bên trên thứ hai và một phân lớp bên dưới thứ hai bởi sự tách lớp và sau đó thu hồi phân lớp bên trên thứ hai như một sản phẩm phụ.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó nồng độ phenol trong phân lớp bên dưới tách ra trong bước b) là 5.000 mg/L hoặc nhiều hơn.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 4, trong đó các chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba bao gồm oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba tiếp tục bao gồm ít nhất một chất đồng xúc tác được lựa chọn từ nhóm bao gồm các kim loại kiềm, lantanit và kim loại có hoạt tính quang với một lượng từ 1 đến 60% theo trọng lượng dựa trên tổng lượng các thành phần sắt hóa trị ba.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó các chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba hơn nữa bao gồm chất hỗ trợ, và chất hỗ trợ được lựa chọn từ nhóm bao gồm silica, silica-nhôm, zirconia, magiê và hỗn hợp của chúng.

9. Phương pháp theo điểm 6, trong đó hàm lượng của oxit sắt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) trong chất xúc tác có chứa sắt hóa trị ba là từ 20 đến 90% theo trọng lượng.

10. Phương pháp theo điểm 6, trong đó việc xử lý oxy hóa được hình thành trong lò phản ứng nền cố định.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 3, trong đó axit được sử dụng trong bước b) là axit sulfuric.
12. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 4, trong đó các chất oxy hóa được sử dụng trong việc xử lý oxy hóa là hydro peroxit.
13. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 3, còn bao gồm bước xử lý bổ sung phân lớp bên dưới được xử lý oxy hóa của bước c) bằng cách sử dụng phương pháp tuyển nổi khí hòa tan.
14. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 4, trong đó việc xử lý oxy hóa được thực hiện ở nhiệt độ từ 30 đến 90°C và áp suất từ 1 đến 10 atm.
15. Phương pháp theo điểm 2, trong đó việc xử lý oxy hóa được thực hiện trong khoảng từ 60 đến 240 phút.
16. Phương pháp theo điểm 3 hoặc 4, trong đó việc xử lý oxy hóa được thực hiện trong khoảng từ 60 đến 420 phút.
17. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng phân lớp bên trên được thu hồi trong bước b) là từ 0,02 đến 5 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích của xút thải được cung cấp trong bước a).
18. Phương pháp theo điểm 2, trong đó lượng phân lớp bên trên được thu hồi trong bước b) là từ 1 đến 5 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích của xút thải được cung cấp trong bước a).
19. Phương pháp theo điểm 3, trong đó lượng phân lớp bên trên được thu hồi trong bước b) là từ 0,02 đến 0,05 phần theo thể tích, dựa trên 100 phần theo thể tích của xút thải được cung cấp trong bước a).
20. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 4, trong đó tỷ lệ  $\text{Fe}^{3+}$ / chất oxy hóa của chất xúc tác là từ 0,4 đến 10 dựa trên lượng tương đương trong việc xử lý oxy hóa.
21. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 4, trong đó tỷ lệ chất oxy hóa/COD là từ 1,5 đến 2,5 dựa trên trọng lượng trong việc xử lý oxy hóa.

22. Phương pháp theo điểm 13, bao gồm hơn nữa bước xử lý đông tụ trước bước tuyển nổi không khí hòa tan.
23. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ điểm 1 đến 4, trong đó phân lớp bên trên bao gồm từ 20 đến 30% theo trọng lượng hợp phần nhẹ có nhiệt độ sôi  $230^{\circ}\text{C}$  hoặc thấp hơn và từ 70 đến 80% theo trọng lượng hợp phần nặng có nhiệt độ sôi cao hơn  $230^{\circ}\text{C}$ .
24. Phương pháp theo điểm 2, trong đó phân lớp bên dưới ở bước b) có COD ở 10.000 đến 16.000 mg/L và nồng độ phenol từ 1.000 đến 4.000 mg/L.
25. Phương pháp theo điểm 2, trong đó độ pH của bước b) được điều chỉnh từ 1 đến 3.
26. Phương pháp theo điểm 3, trong đó độ pH của bước b) được điều chỉnh từ 6 đến 9.
27. Phương pháp theo điểm 4, bao gồm thêm bước xử lý bổ sung phân lớp bên dưới được oxy hóa thứ hai được phân tách từ bước e) bằng cách sử dụng tuyển nổi không khí hòa tan.
28. Phương pháp theo điểm 4, trong đó axit được sử dụng trong bước d) là axit sulfuric.

FIG.1

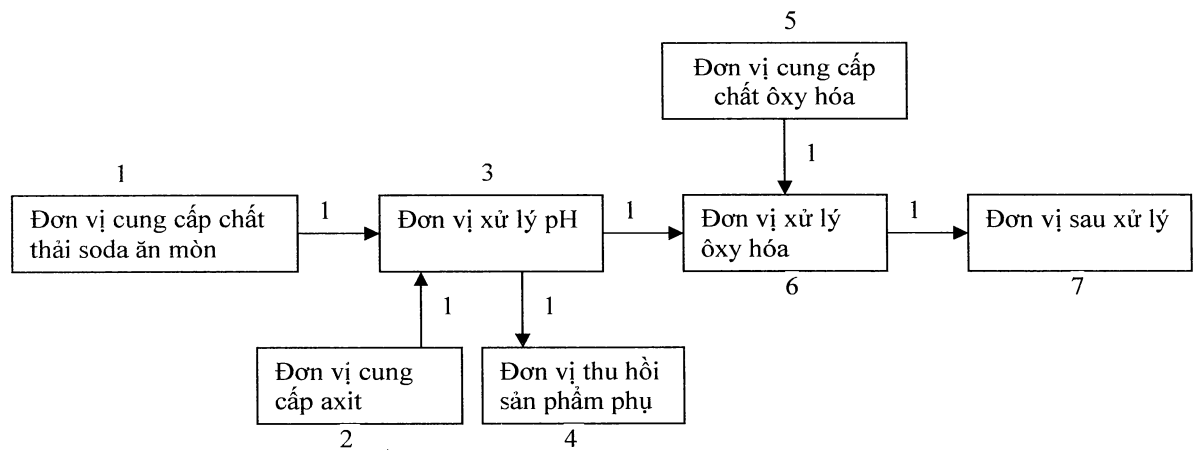


FIG. 2

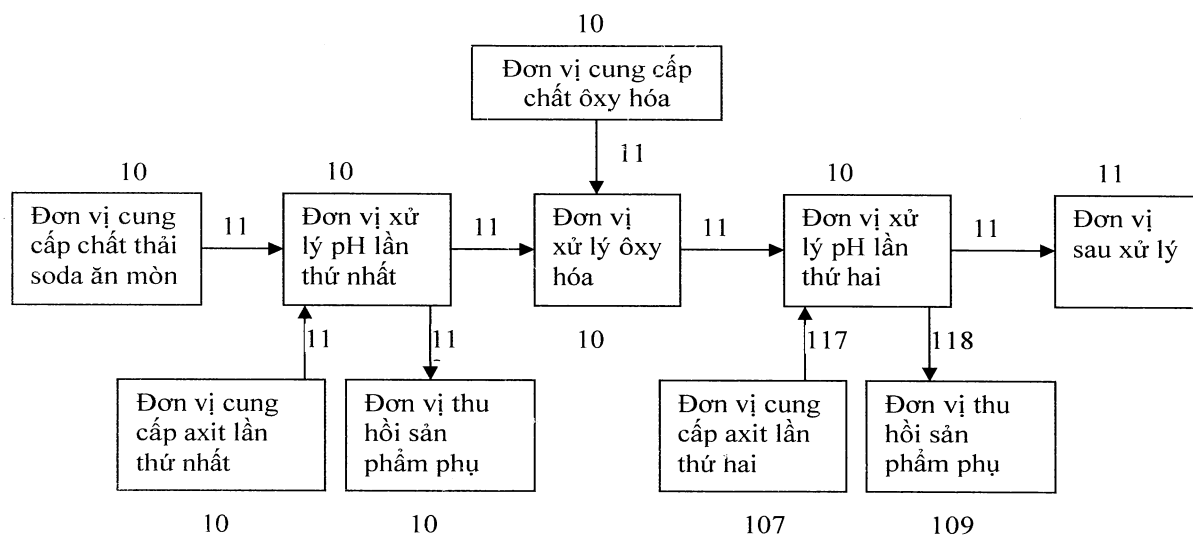


FIG. 3

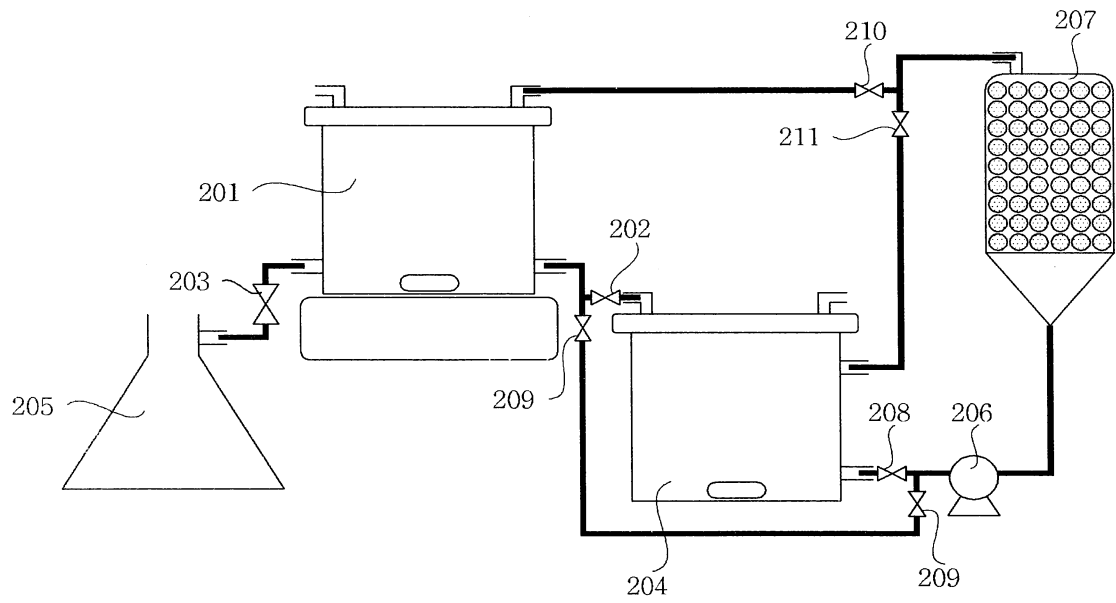


FIG.4

