

Hoàn nguyên than hoạt tính bằng phương pháp oxy hóa xúc tác dị thể lỏng - rắn

Trần Văn Hùng^{1,*}, Trần Thị Kim Hoa¹, Nguyễn Thị Thu², Nguyễn Hữu Phú¹

¹Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 29 tháng 10 năm 2008

Tóm tắt. Than hoạt tính xúc tác (Me/THT) được chế tạo từ than hoạt tính (THT) được phân tán một lượng nhỏ (vài % khối lượng) các kim loại chuyển tiếp Me. Vật liệu Me/THT có dung lượng hấp phụ phenol tương tự như THT ban đầu. Song, sau khi hấp phụ bão hòa, (Me/THT)_{BH} có thể được hoàn nguyên dễ dàng với H₂O₂ ở nhiệt độ thấp 40°C, không tạo ra sản phẩm phụ khác, ngoài CO₂ và H₂O, dung lượng hấp phụ phenol vẫn được bảo toàn sau nhiều lần hoàn nguyên. Phản ứng hoàn nguyên có tốc độ khá lớn và tuân theo động học bậc không với phenol và H₂O₂.

1. Mở đầu

Như mọi người đã biết [1], than hoạt tính (THT) là vật liệu hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ như phenol, xylen, etylen glycol trong môi trường nước. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của THT là khó hoàn nguyên sau khi hấp phụ bão hòa.

Hiện nay, người ta sử dụng 3 phương pháp phổ biến để hoàn nguyên THT [2-4]: nhiệt, sinh học, hóa học. Phương pháp nhiệt cần được thực hiện ở 700 -1100°C, nên tốn năng lượng và gây tổn thất 5-15% kl (kl: khối lượng) của than trong mỗi lần hoàn nguyên. Phương pháp sinh học thường không hiệu quả vì tốc độ chậm, nhất là khi nồng độ chất ô nhiễm cao, các vi sinh vật dễ bị ngộ độc. Phương pháp hóa học sử dụng tác nhân oxy hóa mạnh như H₂O₂, O₃ ... tỏ ra khá triển vọng, song còn đắt và phức tạp (vì giá cao của các tác nhân oxy hóa, vì phải sử

dụng các biện pháp hoạt hóa như: UV-Vis, laser ...).

Gần đây[5], người ta phát hiện rằng, nếu sử dụng H₂O₂ với sự hỗ trợ của các tâm xúc tác Me(Me: hệ kim loại chuyển tiếp) được 'gắn' trực tiếp lên bề mặt của THT để tạo ra một hệ xúc tác (Me/THT) thì quá trình hoàn nguyên trở nên thuận lợi hơn nhiều so với các phương pháp kể trên.

Nếu tìm được phương pháp hoàn nguyên THT đã hấp phụ bão hòa (THT)_{BH} một cách hiệu quả (dung lượng hấp phụ giảm không đáng kể, số lần hoàn nguyên lớn) thì việc sử dụng THT cho mục đích xử lý nước, nước thải bị ô nhiễm chất hữu cơ là rất kinh tế, thực tế và khả thi.

Trong nghiên cứu này, một số kết quả nghiên cứu về hoàn nguyên xúc tác (THT)_{BH} sẽ được trình bày, nhằm một mặt, làm rõ tính hiệu quả của phương pháp, mặt khác, bước đầu làm sáng tỏ một vài ý tưởng khoa học của phản ứng

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-37912184.

E-mail: hung_t_v@yahoo.com.vn

oxy hóa xúc tác dị thể lỏng-rắn trong quá trình hoàn nguyên đó.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu hấp phụ, hấp phụ -xúc tác

Vật liệu hấp phụ được chọn là THT Trà Bắc Việt Nam. Các đặc trưng cơ bản [6] của than như sau:

- Bề mặt riêng, $S_{\text{BET}} = 1021 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Đường kính trung bình mao quản, $d = 20\text{Å}$
- Thể tích mao quản tổng cộng, $V = 0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Như vậy, THT Trà Bắc có thể hấp phụ các phân tử có kích thước $< 20\text{Å}$ như benzen, xylen, trimetyl benzen, toluen, phenol ...

Vật liệu hấp phụ-xúc tác: vật liệu hấp phụ nói trên (THT Trà Bắc), được phân tán lên bề mặt của nó 1-2% kl chất hoạt động xúc tác (Me). Vật liệu này được ký hiệu Me/THT hoặc vật liệu HP-XT: vì bản thân nó vừa có tính hấp phụ, vừa là chất xúc tác cho quá trình hoàn nguyên.

2.2. Hấp phụ phenol

2g Me/THT dạng hạt (1-1,5mm) được phân tán vào 100ml dung dịch nước 5g phenol/l, 40°C trong 72h. Lượng phenol hấp phụ (q) được tính như sau:

$$q = \frac{C_0 - C_{72h}}{m} \cdot 10^{-1} \text{ [mg/g]}$$

Trong đó, C_0 : nồng độ phenol ban đầu [mg/l]

C_{72h} : nồng độ phenol ở 72h [mg/l]

m : lượng chất Me/THT [g]

2.3. Hoàn nguyên Me/THT bão hòa (Me/THT)_{BH}

2g (Me/THT)_{BH} dạng hạt (1-1,5mm) được phân tán vào 100ml nước cất 40°C , khuấy trộn liên tục và thêm nhanh một lượng H_2O_2 cần thiết dư 1,5 lần so với phản ứng. Sau những

khoảng thời gian nhất định, một lượng nhỏ dung dịch được lấy ra (1ml) để xác định nồng độ phenol, H_2O_2 . Thời gian hoàn nguyên là 4h.

2.4. Xác định nồng độ phenol và H_2O_2

Nồng độ phenol, H_2O_2 và các hợp chất trung gian khác được xác định bằng kỹ thuật sắc ký lỏng cao áp (HPLC) trên máy LC-20AT Shimadzu Nhật Bản với detector SPD -20H và RF -10 A_{XL}.

2.5. Phân tích nhiệt bằng DTA/TGA

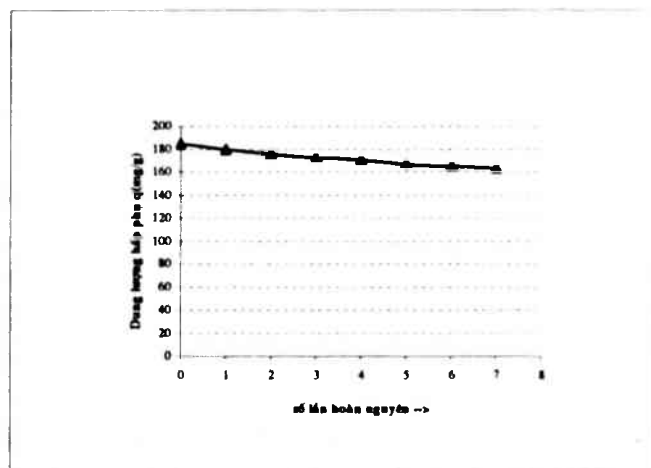
Kỹ thuật TGA/DTA cũng được sử dụng để kiểm tra giá trị dung lượng hấp phụ của phenol theo quan hệ $TG=f(T)$. Thiết bị TGA/DTA được sử dụng là máy DSC 131 hãng SETARAM -France.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hoàn nguyên (Me/THT)_{BH}

Vật liệu (Me/THT)_{BH} đã hấp phụ bão hòa phenol như ở mục (2.2). Sau đó, được hoàn nguyên như ở mục (2.3).

Hình 1 trình bày kết quả hoàn nguyên của vật liệu (Me/THT)_{BH} với H_2O_2 trong các chu kỳ hấp phụ-hoàn nguyên liên tiếp.



Hình 1. Sự biến đổi dung lượng hấp phụ q theo số lần hoàn nguyên.

Từ hình 1 nhận thấy rằng, dung lượng hấp phụ của THT hầu như không thay đổi đáng kể trong các lần hoàn nguyên. Điều đó chứng tỏ rằng H_2O_2 đã:

- phản ứng với hầu hết các phân tử phenol đã bị than hấp phụ, giải phóng gần như toàn bộ các tâm hấp phụ trên bề mặt than.

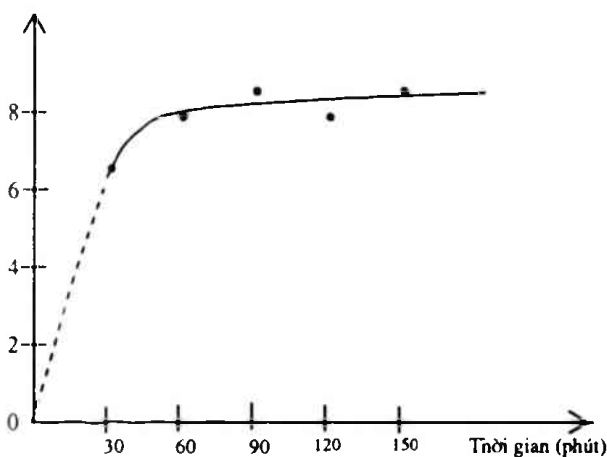
- phản ứng giữa H_2O_2 và phenol hấp phụ $[phenol]_{hp}$ không gây ra sự phá hủy cấu trúc hình học và biến đổi tính chất hóa lý của THT ban đầu.

Đặc biệt trên sắc ký đồ HPLC của dung dịch hoàn nguyên chỉ có 2 pic phenol và H_2O_2 không có các sản phẩm trung gian như quinol, catechol, hidroquinol ... như trường hợp xảy ra trên Fe-ZSM-5 [7]. Điều đó chứng tỏ rằng, phản ứng giữa H_2O_2 và phenol hấp phụ $[phenol]_{hp}$ trên Me/THT có độ chọn lọc cao đối với CO_2 , H_2O , do đó rất thuận lợi cho việc bảo vệ môi trường.

3.2. Phản ứng H_2O_2 với phenol xảy ra ở đâu?

Trước hết, một thực nghiệm ngâm chiết phenol từ vật liệu $(Me/THT)_{BH}$ đã được thực hiện như sau:

2g $(Me/THT)_{BH}$ được ngâm & khuấy trộn liên tục trong 100ml nước cất. Nồng độ phenol trong pha lỏng được theo dõi bằng kỹ thuật HPLC và được ghi lại như trên hình 2.



Hình 2. Nồng độ phenol (mol/l) trong nước chiết theo thời gian.

Từ hình 2 nhận thấy rằng, phenol đã bị tách ra khỏi bề mặt than, sau 60 phút thì nồng độ phenol đạt cân bằng ($7,8.10^{-3} mol/l$). Như vậy, sau 60 phút phenol đã thoát hết từ THT vào dung dịch, hoặc chỉ một phần phenol bị khuếch tán ra khỏi mao quản than hoạt tính?

Biết rằng, dung lượng hấp phụ của Me/THT, $q = 180 mg/g$ (các kết quả xác định q đều khá phù hợp giữa TGA/DTA và phân tích HPLC). Vậy trong than chứa một lượng phenol là:

$$m_{phenol, THT} = 180 mg/g \times 2g = 360 mg$$

Lượng phenol đi vào trong dung dịch là:

$$m_{phenol, L} = 7,18.10^{-3}.10^3.10^{-1}.94 = 67,49 mg$$

Như vậy % khối lượng phenol từ than đi vào dung dịch so với lượng phenol bị hấp phụ trên THT là:

$$\alpha = \frac{67,49}{360} 100 = 19\%$$

Có thể hiểu rằng, khoảng 19% phenol hấp phụ vật lý, liên kết yếu với bề mặt THT đã bị hòa tan vào nước, còn 81% phenol vẫn bị giữ lại trong than.

• Một thực nghiệm khác được tiến hành như sau:

100 ml dung dịch với nồng độ phenol $7,5.10^{-3} mol/l$ được thêm H_2O_2 (điều kiện thực nghiệm như trên).

Các kết quả nhận được như ở bảng 1.

Bảng 1. Nồng độ của phenol và H_2O_2 ở các thời gian khác nhau

Thời gian(phút)	Nồng độ phenol (mol/l)	Nồng độ H_2O_2 (mol/l)
30	$7,4586. 10^{-3} M$	0,136 M
150	$7,4330. 10^{-3} M$	0,134 M

Từ bảng 1 có thể khẳng định rằng, H_2O_2 không có tác dụng với phenol trong pha lỏng, ở $40^\circ C$, trong suốt 150 phút.

• **Một thực nghiệm khác với (THT)_{BH} (không có xúc tác Me):**

2g (THT)_{BH}, 100ml nước cất, H₂O₂, khuấy liên tục, ở 40 °C.

Theo dõi nồng độ của phenol & H₂O₂ trong dung dịch cho kết quả như sau (bảng 2)

Bảng 2. Nồng độ của phenol & H₂O₂ dung dịch chứa (THT)_{BH} & H₂O₂

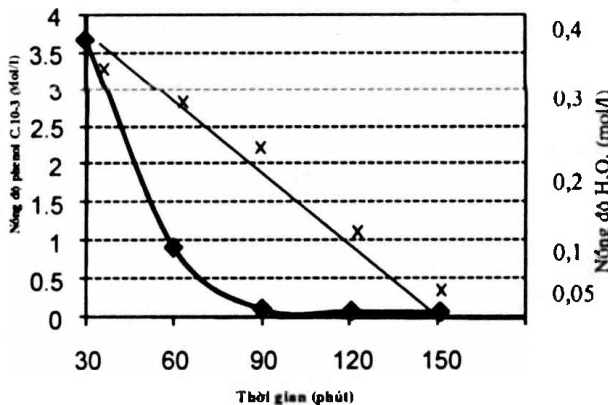
Thời gian (phút)	Nồng độ phenol (mol/l)	Nồng độ H ₂ O ₂ (mol/l)
30	8,9892. 10 ⁻³ M	0,1226 M
150	10,2900. 10 ⁻³ M	0,1224 M

Nghĩa là, với THT không chứa Me, thì phản ứng hoàn nguyên xúc tác (oxy hóa xúc tác trên than) không xảy ra.

• **Hoàn nguyên xúc tác (Me/THT)_{BH} với H₂O₂**

Thực nghiệm này được tổ chức tương tự như với (THT)_{BH}

Kết quả nhận được như trên hình 3



Hình 3. Sự phụ thuộc của nồng độ phenol và H₂O₂ trong dung dịch hoàn nguyên vật liệu (Me/THT)_{BH} bằng H₂O₂.

Từ hình 3 nhận thấy rằng, nồng độ phenol trong pha lỏng giảm xuống rõ rệt (nhưng chắc chắn không phải do phản ứng với H₂O₂ trong pha lỏng, như đã thấy ở trên). Sự giảm đó là do phenol bị hấp phụ lại trên Me/THT. Thực vậy,

vì do H₂O₂ đã phản ứng với (phenol)_{hp}, giải phóng một số tâm hấp phụ trên than. Do đó, phenol có thể hấp phụ trên các tâm đó. Độ dốc của 2 đường cong nồng độ phenol và nồng độ H₂O₂ theo thời gian trên hình 3 khác nhau rõ rệt. Điều đó càng chứng tỏ không có phản ứng đồng thể xảy ra giữa H₂O₂ và phenol. Hơn nữa, tại thời điểm 90 phút hầu như phenol trong pha lỏng đã không còn nữa, nhưng nồng độ H₂O₂ vẫn khá lớn và tiếp tục giảm đến trên 150 phút, nghĩa là H₂O₂ vẫn tiếp tục xâm nhập vào pha rắn (Me/THT) để phản ứng với (phenol)_{hp}.

Đến đây chúng ta có thể kết luận rằng:

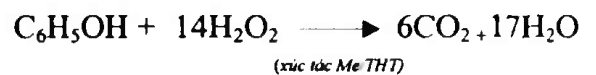
Phản ứng hoàn nguyên xúc tác vật liệu (Me/THT)_{BH} với H₂O₂ xảy ra ở trên bề mặt THT chứa kim loại xúc tác Me. H₂O₂ xâm nhập vào pha rắn THT tác dụng với (phenol)_{hp} trên bề mặt than. Nhờ sự hỗ trợ của các tâm xúc tác Me, mà phản ứng hoàn nguyên xảy ra khá triệt để (giải phóng hết các phân tử phenol đã bị hấp phụ), tạo ra CO₂, H₂O, không hình thành các hợp chất trung gian khác, và bảo toàn cấu trúc THT (dung lượng hấp phụ gần như không đổi)

Đây là phương pháp hoàn nguyên rất hiệu quả, kinh tế và có thể gọi là quá trình hoàn nguyên “xanh”.

3.3. Động học hình thức quá trình hoàn nguyên xúc tác

Từ hình 3, một điều khá thú vị là, sự biến đổi nồng độ H₂O₂ hầu như tuân theo quy luật tuyến tính.

Phản ứng:



Tốc độ phản ứng:

$$v = -\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k$$

vì hệ số tỷ lượng β = 14, nên có thể viết:

$$\frac{dC_{phenol}}{dt} = \frac{1}{14} \times \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \frac{1}{14} k$$

$$v_{H_2O_2} = k = \frac{3,67 - 0,07}{2(150 - 60)} \times 0,1$$

$$= 0,002 \text{ mol/g.phút}$$

$$V_{H_2O_2} = 120 \text{ mmol/g.h}$$

Phản ứng hoàn nguyên xúc tác phenol trên vật liệu Me/THT xảy ra theo quy luật động học bậc không với H_2O_2 và với phenol. Giá trị tốc độ (hằng số tốc độ) được xác định là:

$$v_{phenol} = 120 \times \frac{1}{14} \text{ mmol/g.h} = 8,57 \text{ mmol/g.h}$$

$$v_{phenol} = 8,57 \times 94.10^{-3} \text{ g/g.h}$$

$$v_{phenol} = 805,7 \text{ mg phenol/h.g xúc tác}$$

3.4. Đề nghị về cơ chế phản ứng

Các thực nghiệm trên chứng tỏ rằng phenol và H_2O_2 được hấp phụ trên than bởi 2 loại tâm khác nhau: phenol trên các tâm của THT; H_2O_2 trên các tâm Me

Dựa vào cơ chế Langmuir - Hinshelwood ta có thể viết biểu thức tốc độ phản ứng:

$$v = k \cdot \theta_{phenol} \cdot \theta_{H_2O_2}$$

Với k: hằng số tốc độ

θ_{phenol} : độ hấp phụ phenol

$\theta_{H_2O_2}$: độ hấp phụ của H_2O_2

Lưu ý rằng, vì phenol và H_2O_2 hấp phụ trên 2 loại tâm khác nhau, giữa phenol và H_2O_2 không có hấp phụ cạnh tranh, do đó:

$$v = k \frac{K_{phenol} \cdot C_{phenol}}{1 + K_{phenol} \cdot C_{phenol}} \times \frac{K_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}}{1 + K_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}}$$

Giả thiết rằng các giá trị:

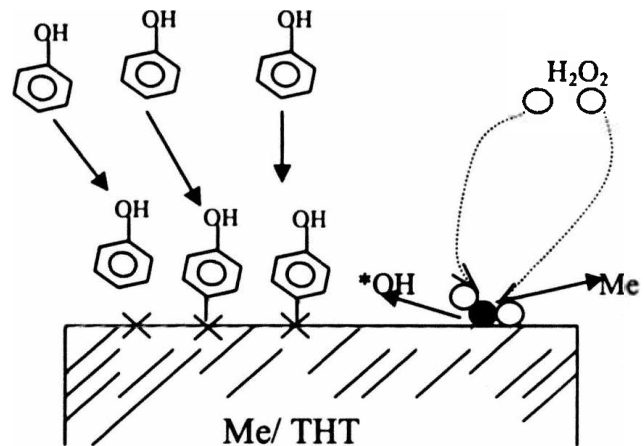
$$K_{phenol} \cdot C_{phenol} \gg 1$$

$$K_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} \gg 1$$

nên $v = k$

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm trên mục 3.3

Do đó, có thể đề ra một sơ đồ phản ứng hoàn nguyên xúc tác như sau:



Trên Me, H_2O_2 tạo ra $*OH$, sau đó $*OH$ di chuyển đến các phân tử phenol hấp phụ trên bề mặt để phản ứng: $(phenol)_{hp} + *OH \rightarrow$ sản phẩm

Quá trình này xảy ra rất nhanh nên không là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, mà là giai đoạn hấp phụ.

Cuối cùng, vấn đề cơ chế phân tử (molecular mechanism) về sự hình thành $*OH$ trên Me, bản chất xúc tác của Me, phản ứng giữa $*OH$ và phenol hấp phụ, ... là rất lý thú và có ý nghĩa học thuật sâu sắc. Vấn đề này sẽ được trình bày trong các nghiên cứu tiếp theo.

Kết luận

1. Hệ hấp phụ-xúc tác Me/THT có khả năng hấp phụ tốt phenol và có thể hoàn nguyên bằng H_2O_2 rất thuận lợi, ở nhiệt độ thấp, không tạo ra sản phẩm ô nhiễm thứ cấp.

2. Phản ứng hoàn nguyên xúc tác của phenol bằng H_2O_2 xảy ra trên bề mặt THT là phản ứng xúc tác dị thể lỏng-rắn, có bậc phản ứng bằng không với phenol và H_2O_2 .

3. Hệ hấp phụ-xúc tác Me/THT có dung lượng hấp phụ phenol hầu như không đổi sau nhiều lần hoàn nguyên. Đó là hệ vật liệu có triển vọng trong công nghệ xử lý các ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước.

Tài liệu tham khảo

- [1] C.S. Sontheimer et al., *Activated carbon for water treatment*, DVGW-Forschungsstelle-Engler-Bunter-Institut universitat Karlsruhe, (1988), 722pp.
- [2] J.R. Perrich, *Handbook of activated carbon adsorption for wastewater treatment*, PRS Press Inc., 1981
- [3] P.M. Alvarez et al., Comparison between thermal and ozone regeneration of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water Res.* 38 (2004) 2155.
- [4] Moreno-Castilla et al., Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols, *Carbon* 33(10) (2005) 1423.
- [5] Altai Bach et al., Cold catalytic recovery of load activated carbon using iron oxide-based nanoparticles, *Water Research* 42 (2008) 163.
- [6] Trần Văn Hùng, Nguyễn Hữu Phú, Trần Thị Kim Hoa, Nghiên cứu sự hấp phụ phenol trong dung dịch nước bằng than hoạt tính tẩm kim loại chuyển tiếp và sự hoàn nguyên than bằng oxy hóa xúc tác với H_2O_2 , *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học tự nhiên và Công nghệ số* 3, 22 (2006) 32.
- [7] Nguyen Huu Phu et al., Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalyst for the total oxidation of phenol in aqueous solutions, *Applied Catal.B: Environmental* 34 (2001) 267.

Regeneration of spent activated carbon by heterogeneously oxidative catalysis in the liquid-solid medium

Tran Van Hung¹, Tran Thi Kim Hoa¹, Nguyen Thi Thu², Nguyen Huu Phu¹

¹*Institute of Chemistry, Vietnamese Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

²*Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Hanoi, Vietnam*

Catalytic activated carbon (Me/AC) was prepared from activated carbon (AC), on which a small amount of transition metals was dispersed. Me/AC material possesses the adsorption capacity as high as that of virgin AC. Moreover, the spent Me/AC was easily regenerated by H_2O_2 under very mild condition (40°C, atmospheric pressure), the adsorption capacity was negligibly decreased after many regenerated cycles. Kinetics of catalytic reactions of spent (Me/AC) material with H_2O_2 is following the zero order with respect to both phenol and hydrogen peroxide.