

Phân hủy toluen trong dung dịch bằng phương pháp siêu âm kết hợp với H_2O_2

Nguyễn Thị Hà^{1,*}, Lưu Minh Loan¹, Nguyễn Quang Trung², Ngô Văn Anh¹

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Công nghệ Môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 21 tháng 4 năm 2009

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này toluen được phân hủy bằng phương pháp siêu âm kết hợp với H_2O_2 . Các thông số tối ưu và hiệu quả của quá trình xử lý được đánh giá. Thí nghiệm được tiến hành với máy siêu âm Bandelin Sonorex ở tần số 35 kHz với nồng độ toluen ban đầu 41ppm. Lượng H_2O_2 thêm vào tương ứng là 0; 34; 85; 170; 238; 340 và 510ppm. Ảnh hưởng của pH dung dịch được khảo sát với các giá trị 3; 6 và 10. Kết quả cho thấy sự phân hủy toluen đạt hiệu quả cao hơn khi tăng lượng H_2O_2 ở pH tối ưu 6. Sau 120 phút phản ứng, hiệu quả phân hủy toluen đạt 45,1% ứng với hàm lượng H_2O_2 170ppm, cao hơn so với khi không có mặt H_2O_2 (chỉ đạt 27,6%). Các kết quả nghiên cứu động học cho thấy sự phân hủy toluen tuân theo phương trình động học bậc 1.

1. Mở đầu

Toluen là một trong các VOCs được sử dụng phổ biến trong nhiều ngành công nghiệp như hóa chất, hóa dầu, sơn, v.v. Sự có mặt của toluen trong môi trường do các nguồn phát thải sẽ gây ô nhiễm cho nguồn tiếp nhận và ảnh hưởng đến sức khỏe con người khi bị phơi nhiễm do độc tính và sự bền vững của toluen trong môi trường.

Các phương pháp loại bỏ toluen truyền thống là thiêu đốt, hấp phụ, hấp thụ và ngưng tụ. Tuy nhiên các phương pháp này có nhiều nhược điểm. Phương pháp thiêu đốt phải được thực hiện ở nhiệt độ cao, do đó đòi hỏi nhiều

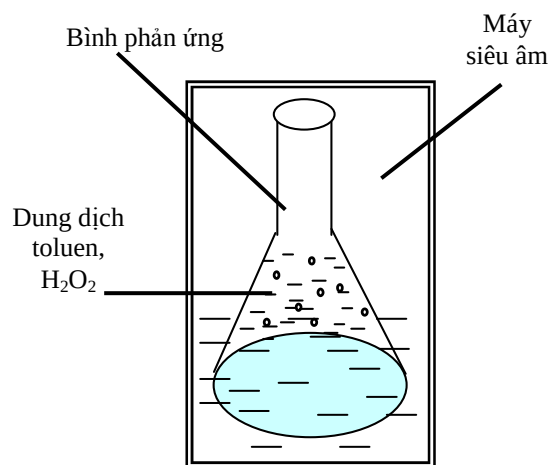
năng lượng. Phương pháp hấp phụ cần vốn đầu tư lớn, chi phí vận hành cao và vẫn có thể gây ra ô nhiễm. Phương pháp hấp thụ và ngưng tụ giới hạn xử lý các VOCs ở nồng độ thấp. Do vậy việc tìm ra một phương pháp hiệu quả để phân hủy hợp chất này là rất cần thiết. Các phương pháp oxy hóa tiên tiến (AOPs) đã được sử dụng để oxy hóa các hợp chất hữu cơ bền vững trong môi trường. Các phương pháp này liên quan đến sự tạo thành các gốc tự do đóng vai trò như một chất oxy hóa mạnh. Một số phương pháp oxy hóa tiên tiến đã được sử dụng là phương pháp oxy hóa điện hóa, sử dụng O_3 , phản ứng quang Fenton và phương pháp siêu âm [4-6]. Trong nghiên cứu này toluen được phân hủy bằng phương pháp siêu âm kết hợp với H_2O_2 . Ưu điểm của phương pháp này là khả năng loại bỏ toluen cao, không ảnh hưởng đến

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-35583306.
E-mail: nguyenthaha@hus.edu.vn

môi trường và chi phí thấp hơn so với các phương pháp khác [2]. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ toluen bằng phương pháp siêu âm kết hợp với H_2O_2 như nồng độ ban đầu của toluen, giá trị pH và lượng H_2O_2 bổ sung cũng được nghiên cứu. Động học của phản ứng phân hủy được khảo sát với hệ thống quy mô phòng thí nghiệm.

2. Phương pháp nghiên cứu

Hóa chất, thiết bị: Dung dịch toluen 41ppm (trong nước cất), axetonitril: Merck 99.9%,



Hình 1. Mô hình hệ thí nghiệm xử lý toluen.

Phân tích toluene: Toluene được phân tích bằng máy sắc ký lỏng hiệu năng cao Shimadzu-10ADvp (model 2010) với một Detector SPD - M10Avp (Detector UV-Vis): Sử dụng cột Supelco LC 18; hỗn hợp pha động: Axetonitril/Nước: 50/50 (v/v) + 0,1% $HClO_4$ + 0,01% H_3PO_4 ; tốc độ dòng: 1mL/phút; Bước sóng hấp thụ cực đại: 260nm; Nhiệt độ lò cột: 33°C; Thể tích mẫu bơm: 10μL; Nhiệt độ làm

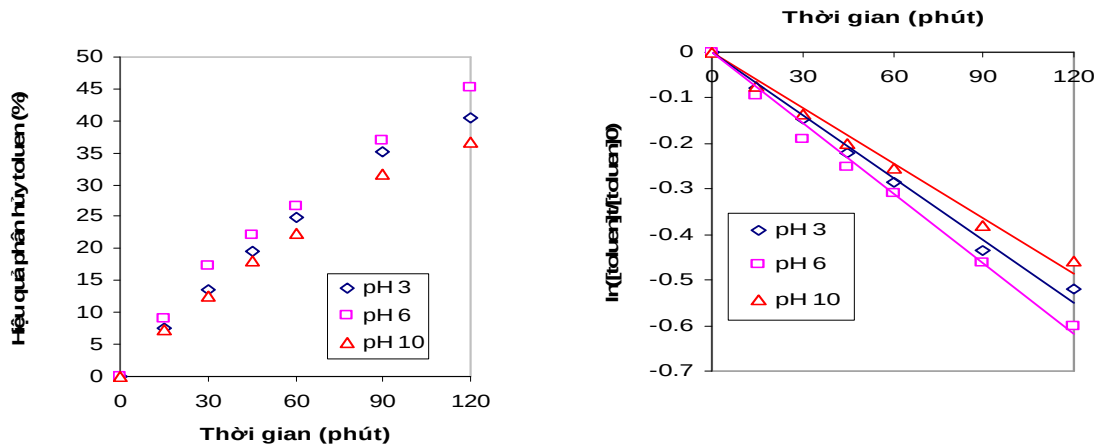
dung dịch H_2O_2 30%, $d=1,11g/ml$. Axit photphoric H_3PO_4 , $HClO_4$ để chỉnh pH và tạo môi trường axit cho pha động máy HPLC, dung dịch NaOH; KOH 20% để chỉnh pH.

Hệ thí nghiệm phân hủy toluene (hình 1): Nồng độ ban đầu của dung dịch toluen nghiên cứu 41ppm với thể tích dung dịch là 200ml. Bổ sung H_2O_2 30% để có nồng độ H_2O_2 tương ứng trong dung dịch là 0; 34; 85; 170; 238; 340 và 510ppm. Sau đó dung dịch được đưa vào máy siêu âm ở tần số 35 kHz. pH khảo sát với các giá trị 3, 6 và 10 (điều chỉnh bằng dung dịch $HClO_4$ và NaOH).

lạnh trong hệ bơm mẫu: 4°C; Thời gian lưu: 11 phút.

3. Kết quả và thảo luận

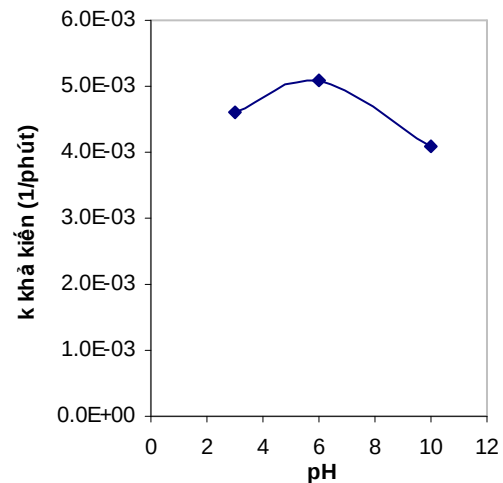
Ảnh hưởng của pH: Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy toluen ($C_0=41$ ppm) trong khoảng thời gian 120 phút với các giá trị pH 3; 6 và 10 (xem hình 2, 3).



Hình 2. Hiệu quả phân hủy toluen tại các giá trị pH khác nhau.

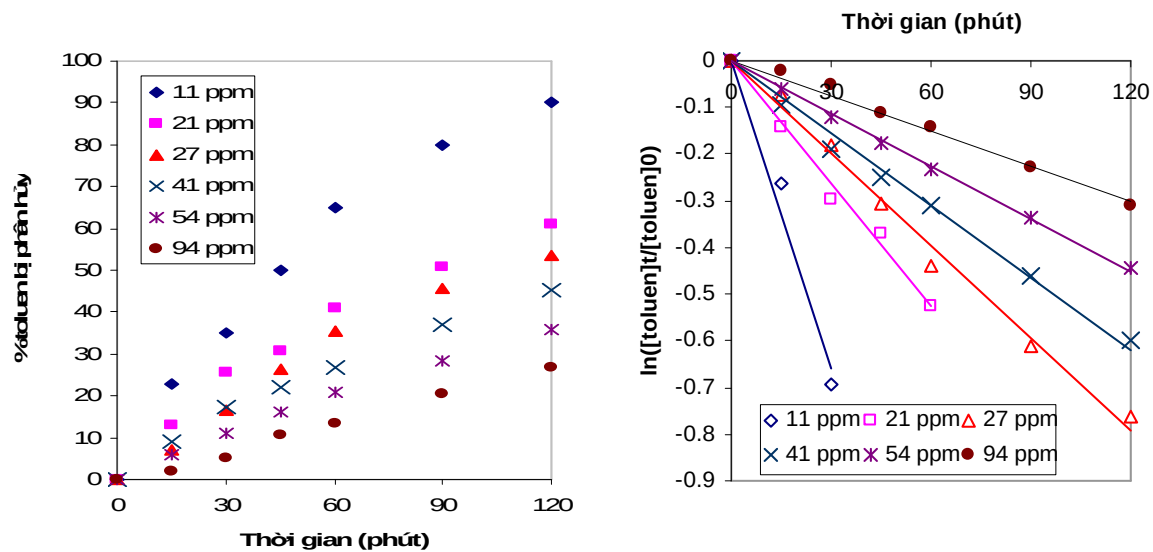
Kết quả ở hình 2, 3 cho thấy trong điều kiện thí nghiệm hiệu quả đạt cao nhất ở giá trị pH bằng 6. Điều này có thể được giải thích ở pH = 6, toluen tồn tại dưới dạng phân tử, ngược lại trong điều kiện axit hoặc kiềm toluen thường tồn tại dưới dạng ion ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$) [3]. Khi đó trong môi trường axit, các ion ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$) không bay hơi vào khoảng không gian bên trong của bọt khí và chỉ bám vào bên ngoài xung quanh các bọt và tham gia phản ứng khi các gốc tự do ($\cdot\text{OH}$) tấn công. Trong khi đó ở pH = 6 các phân tử toluen lại dễ dàng phân tán vào các khoang chứa bọt và phản ứng cả ở bên trong bằng phản ứng nhiệt phân (nhiệt sinh ra từ quá trình siêu âm) và bên ngoài với các gốc $\cdot\text{OH}$ như một phản ứng oxy hóa. Do đó hiệu quả phân hủy đạt cao hơn. Điều này cũng phù hợp với các công trình nghiên cứu trước đây [2-4] về động học phản ứng phân hủy. Ở pH trung tính, hằng số tốc độ k của phản ứng phân hủy toluen bằng gốc $\cdot\text{OH}$ là $5,1 \times 10^9 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$, trong khi ở pH=3 chỉ là $k=3,0 \times 10^9 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

Ảnh hưởng của nồng độ toluen (C_0): Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của toluen (thay đổi trong khoảng 11; 21; 27; 41; 54 và 94 ppm) đến quá trình phân hủy toluen trong hệ siêu âm trong thời gian 120 phút, nồng độ H_2O_2 là 170ppm, pH = 6. Mẫu

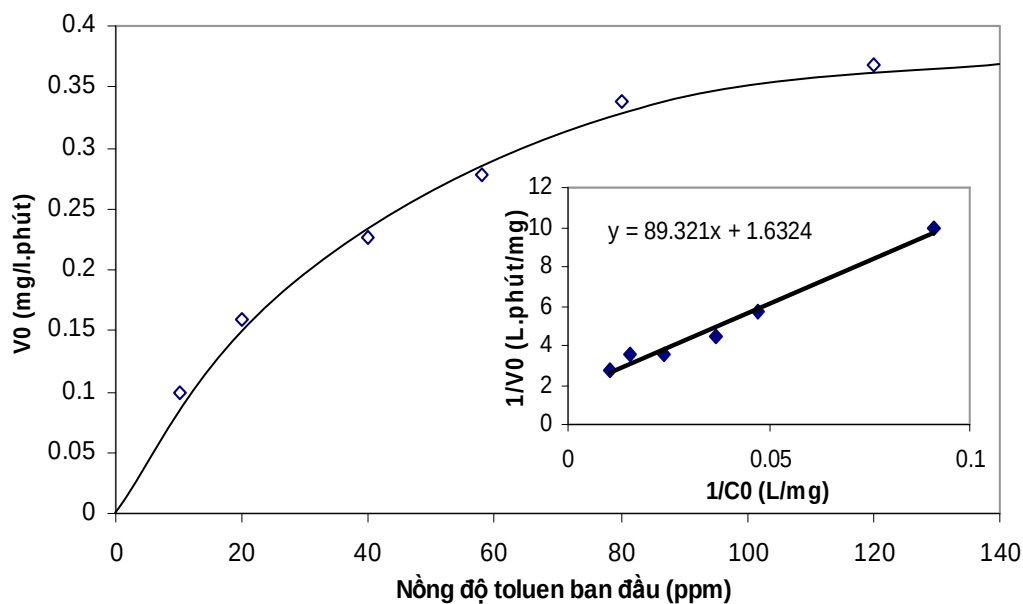
Hình 3. Sự biến thiên hệ số phản ứng k theo các giá trị pH khác nhau.

được lấy liên tục theo thời gian thu được kết quả như sau (hình 4, 5).

Hình 4 và 5 cho thấy mức độ phân hủy toluen phụ thuộc rõ rệt vào nồng độ toluen ban đầu. Đồ thị cũng chỉ ra hiệu quả phân hủy toluen giảm khi nồng độ đầu vào tăng, đồng thời ở khoảng thời gian đầu của phản ứng (60 phút đầu) nồng độ toluen giảm đáng kể và hiệu quả phân hủy tăng nhanh đạt khoảng 70% với nồng độ ban đầu 11ppm. Quá trình này tuân theo phương trình động học bậc 1.



Hình 4. Hiệu quả phân hủy toluen theo sự thay đổi nồng độ ban đầu.



Hình 5. Sự biến thiên tốc độ phản ứng V_0 theo sự thay đổi nồng độ toluen ban đầu.

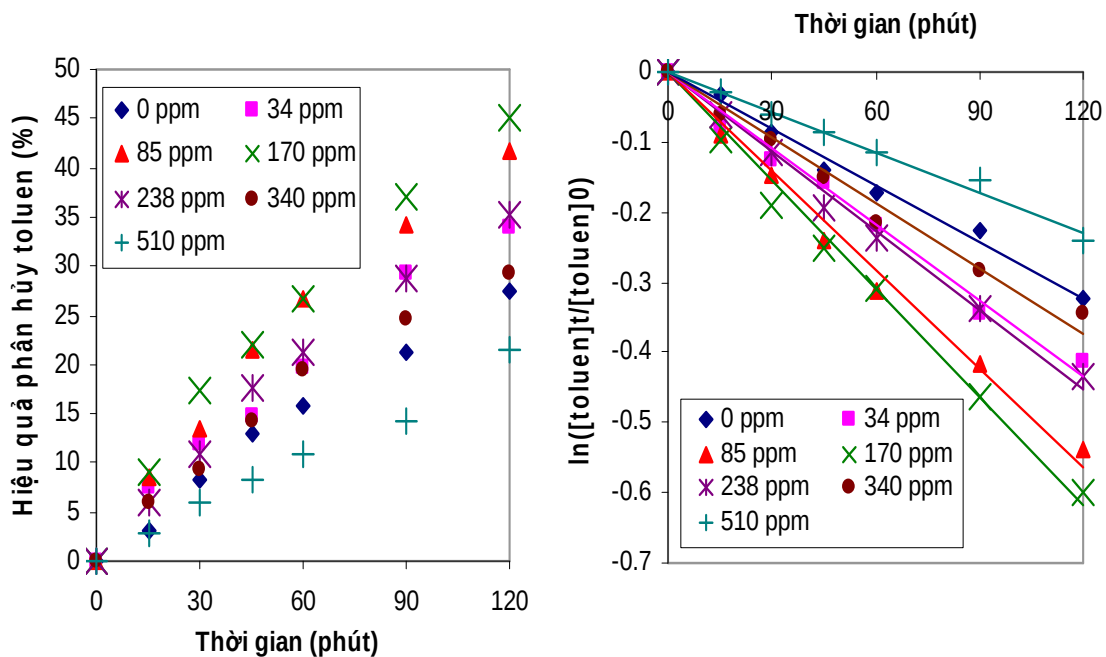
Tốc độ phản ứng, V_0 được xác định cho thấy mối tương quan với nồng độ toluen ban đầu và cũng tuân theo phương trình động học Langmuir-Hinshelwood (LH) với các hệ số $k_{LH} = 0,61$ mg/L.phút và $K_{LH} = 0,018$ L/mg.

Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 : Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 (trong khoảng 0-510ppm) đến sự phân hủy toluen trong hệ siêu âm trong thời gian 120 phút, nồng độ toluen ban đầu là 41ppm, pH của dung dịch

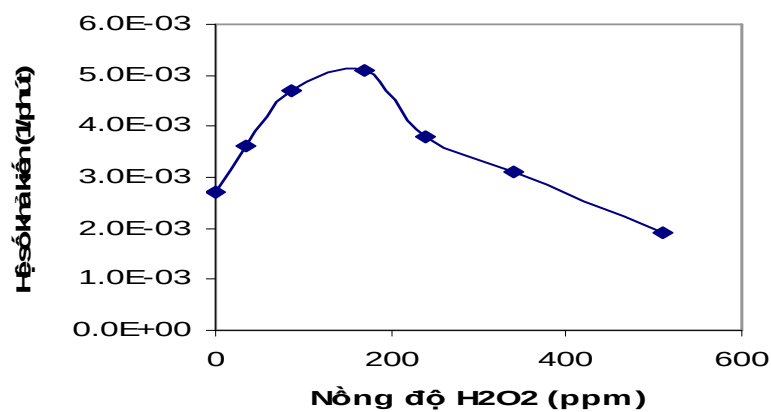
= 6. Lấy mẫu liên tục theo các khoảng thời gian, thu được kết quả ở hình 6, 7.

Hình 6 và 7 cho thấy tốc độ phân hủy toluen tăng theo lượng H_2O_2 một cách rõ rệt khi tăng nồng độ H_2O_2 trong khoảng 34 đến 170ppm. Sau đó khi tiếp tục tăng nồng độ H_2O_2 thì hiệu

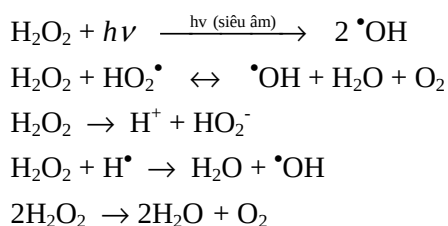
quả xử lý lại giảm dần. Hệ số tốc độ khả kiến k đạt giá trị tối ưu tại nồng độ chất oxy hóa H_2O_2 là 170ppm. Khi thêm H_2O_2 có thể tăng cường phản ứng nhờ khả năng giữ electron và tạo ra các gốc hydroxyl nhờ tạo lỗ hổng theo các phương trình dưới đây:



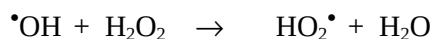
Hình 6. Hiệu quả phân hủy toluen trên hệ siêu âm có mặt H_2O_2 .



Hình 7. Sự biến thiên hệ số khả kiến k theo sự thay đổi nồng độ H_2O_2 .



Tuy nhiên nếu lượng H_2O_2 dư, nó sẽ hoạt động như một lỗ hổng hoặc giữ gốc hydroxyl và ức chế sự phân hủy toluen. H_2O_2 cũng có thể phản ứng với gốc hydroxyl để tạo thành gốc perhydroxyl, một chất oxy hóa yếu hơn theo phương trình sau:



Kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây và có thể được giải thích bằng các cơ chế phản ứng gốc [1, 7, 8].

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu thu được có thể đưa ra một số kết luận sau:

pH tối ưu cho sự phân hủy toluen là pH 6 với hiệu suất đạt 45,1%, nồng độ toluen giảm từ 41ppm xuống còn 22,5ppm sau 120 phút khi kết hợp sử dụng H_2O_2 với siêu âm.

Ảnh hưởng của nồng độ toluen ban đầu đến sự phân hủy toluen rất rõ rệt ở 60 phút đầu của phản ứng. Động học quá trình phân hủy toluen tuân theo phương trình động học bậc 1.

Nồng độ H_2O_2 tối ưu cho hệ phản ứng là 170ppm. Khi tăng nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2 > 170$ ppm hiệu quả phân hủy toluen sẽ giảm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với cơ chế lý thuyết và các công trình đã công bố.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. Maleki, A. H. Mahvi, F. Vaezi, R. Nabizadeh, Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-products toxicity, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, V. 2, No. 3 (2005), pp. 201-206.
- [2] Jih-Gaw Lin, Cheng-Nan Chang, Jer-Ren Wu, Decomposition of 2-Chlorophenol in aqueous solution by ultrasound/ H_2O_2 process, *Wat. Sci. Tech.* V. 33, No. 6 (1996), pp. 75-81.
- [3] Jih-Gaw Lin, Cheng-Nan Chang, Jer-Ren Wu and Ying-Shih Ma. Enhancement of decomposition of 2-Chlorophenol with ultrasound/ H_2O_2 process, *Wat. Sci. Tech.* V. 34, No. 9 (1996), pp. 41-48.
- [4] Nguyễn Quang Trung, Nguyễn Thế Đồng, Nguyễn Thị Hà, Đỗ Thị Cẩm Vân. Phân hủy diclofenac bằng xúc tác quang hóa kết hợp với siêu âm, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, V.24, No.1S (2008), pp 197-203.
- [5] Parag R. Gogate, "Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward", *Ultrasonics Sonochemistry*, (2008), pp. 1-15.
- [6] Praveena Juliya Dorathi. Ranjit, Kandasany Palanivelu, and Chang-Soo Lee, "Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method", *Korean J. Chem. Eng.*, V. 25, No.1 (2008), pp. 112-117.
- [7] Sadao Matsuzawa, Jun Tanaka, Shinya Sato, Takashi Ibusuki, "Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO_2 : effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* V.149, No.1-3 (2001), pp. 183-189.
- [8] Yakov Yasman, Valery Bulatov, Vladimir V. Gridin, Sabina Agur, Noah Galil, Robert Armon, Israel Schechter, "A new sono-electrochemical method for enhanced deoxygenation of hydrophilic chloroorganic pollutants in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, V.11, No.6 (2004), pp. 365-372.

Degradation of toluene in aqueous solution by ultrasound/H₂O₂ process

Nguyen Thi Ha¹, Luu Minh Loan¹, Nguyen Quang Trung², Ngo Van Anh¹

¹*Department of Environmental Science, Hanoi University of Science, VNU*

334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

²*Institute of Environmental Technology, Vietnamese Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

In this study, toluene was degraded by ultrasound in the presence of hydro peroxide (H₂O₂). The optimal conditions for experiment were investigated in the Bandelin Sonorex ultrasound meter with the frequency of 35kHz, the initial concentration of toluene 41ppm. The content of H₂O₂ (30% initial solution) added was 0; 34; 85; 170; 238; 340 and 510ppm, respectively. The influence of pH was studied with the values of 3; 6 and 10. The findings showed that, degradation of toluene increased with the increasing of H₂O₂ contents at pH value of 6. After 120 minutes the degradation efficiency reached 45.1% with the H₂O₂ content of 170ppm. This efficiency was significant greater than that in the absent of H₂O₂ (27.6%). The results of kinetic study found the toluene degradation process was followed the 1st kinetic.