

# Nghiên cứu khả năng hoàn nguyên của than hoạt tính-xúc tác (THT-XT) bằng không khí nóng

Trần Văn Hùng\*, Nguyễn Hữu Phú

*Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 29 tháng 7 năm 2008

**Tóm tắt.** Vật liệu than hoạt tính- xúc tác được điều chế từ than gáo dừa Trà Bắc, Trà Vinh được tẩm vài phần trăm khối lượng hỗn hợp các kim loại chuyển tiếp. Vật liệu này có khả năng hấp phụ rất tốt phenol và các hợp chất hữu cơ trong môi trường nước đồng thời lại có tính chất xúc tác oxy hóa các phân tử hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính nhờ các tâm xúc tác kim loại chuyển tiếp và oxy không khí ở nhiệt độ tương đối thấp. Do được oxy hóa ở nhiệt độ không cao ở 200°C nên than không bị cháy, cấu trúc mao quản của than không bị phá hủy, bề mặt tiếp xúc được bảo toàn nên khả năng hấp phụ của than được phục hồi (hoàn nguyên) khá tốt, vì thế có thể hấp phụ - hoàn nguyên nhiều lần, trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước, khắc phục được tình trạng khó hoàn nguyên của than hoạt tính và do đó, làm giảm đáng kể giá thành sử dụng của than trong việc xử lý môi trường.

## 1. Mở đầu

Than hoạt tính-xúc tác (THT-XT) là vật liệu được điều chế từ than hoạt tính và với một lượng nhỏ chất xúc tác (vài % khối lượng (% kl)). Vật liệu này vừa có tính chất hấp phụ tốt các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước, đồng thời lại có tính chất xúc tác oxy hóa các phân tử hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính nhờ các tâm xúc tác kim loại chuyển tiếp (KLCT) và oxy không khí ở nhiệt độ tương đối thấp. Do được oxy hóa ở nhiệt độ không cao nên than không bị cháy, cấu trúc mao quản của than không bị phá hủy, bề mặt tiếp xúc được bảo toàn nên khả năng hấp phụ của than được phục hồi (hoàn nguyên) khá tốt, vì thế THT-XT có thể hấp phụ - hoàn nguyên nhiều lần, (nhiều chu kỳ) trong xử lý các chất ô nhiễm

hữu cơ trong môi trường nước, khắc phục được tình trạng khó hoàn nguyên của THT và do đó, làm giảm đáng kể giá thành sử dụng của THT.

Ý tưởng chế tạo và ứng dụng vật liệu này đã xuất hiện lần đầu tiên ở trong công trình [1]; và trong bài báo [2], chúng tôi đã trình bày phương pháp hoàn nguyên THT-XT bằng  $H_2O_2$ .

Trong công trình này, phương pháp hoàn nguyên của xúc tác oxy hóa bằng oxy không khí ở nhiệt độ thấp được trình bày như là một đóng góp mới nhằm tìm kiếm phương pháp tối ưu hoàn nguyên vật liệu THT-XT trong xử lý môi trường.

## 2. Phần thực nghiệm

*Điều chế:* Chất hấp phụ - xúc tác được điều chế từ than hoạt tính (THT) Trà Bắc được tẩm tổ hợp kim loại chuyển tiếp KLCT với ký hiệu HPXT-D<sub>1</sub>. Cách điều chế cụ thể được trình bày

\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-37912184.  
E-mail: hung\_t\_v@yahoo.com.vn

ở [2-4]. Than hoạt tính Trà Bắc không chứa xúc tác được ký hiệu HP-D1. Vật liệu HP-D1 được hấp phụ bão hòa phenol (100 ml dung dịch 5g phenol/l + 2g HP-D<sub>1</sub>, lắc đều (máy lắc), ở 40 °C trong 72h). Sau đó lọc và để khô trong không khí qua đêm. Vật liệu bão hòa phenol ký hiệu HP-D<sub>1</sub> bh

Vật liệu HPXT-D<sub>1</sub> bh bão hòa phenol được điều chế tương tự.

Đặc trưng:

Các vật liệu THT và THT-XT được đặc trưng bằng kỹ thuật TGA/DTA trong dòng không khí trong khoảng nhiệt độ từ 20-300°C với tốc độ nâng nhiệt 50°/phút. Thử nghiệm tiến hành trên máy DSC 131 hãng SETARAM - France.

Nghiên cứu tính chất hoàn nguyên(oxy hóa phenol hấp phụ trên bề mặt than bằng oxy không khí) được tiến hành trong hệ reactor vi dòng.

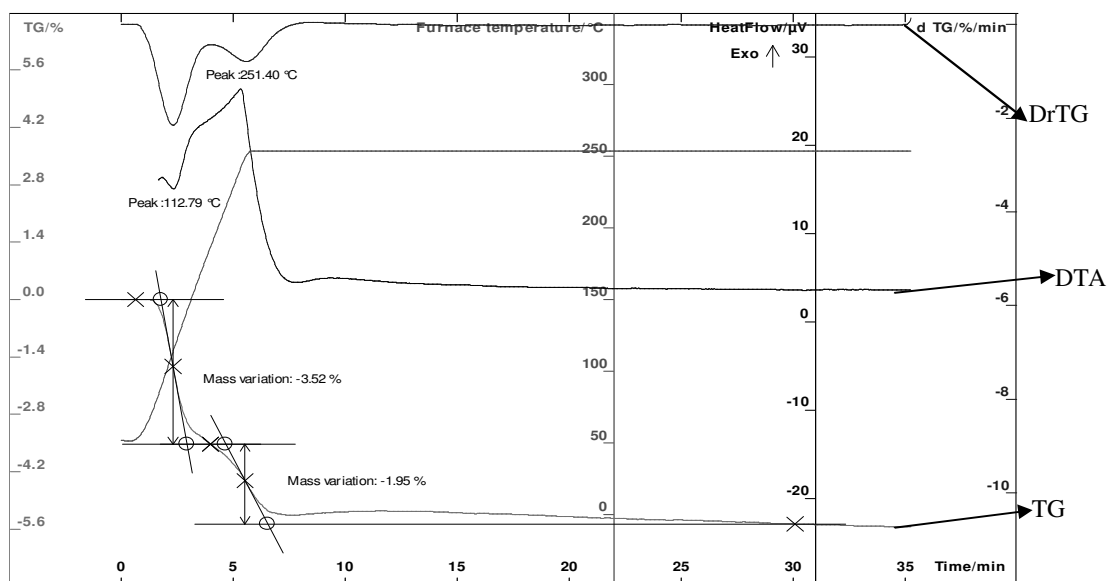
Không khí nén ở bình xác định bằng lưu lượng kế với lưu lượng đi qua lớp vật liệu HP-

D<sub>1</sub> bh (hoặc HPXT-D<sub>1</sub> bh) 50ml/phút trong reactor ở nhiệt độ 200 °C. Nhiệt độ của reactor được khống chế bằng lò đốt thông qua hệ điều khiển nhiệt độ, tốc độ nâng nhiệt 20°C/phút. Khí phản ứng sau reactor được thoát ra thu mẫu và được phân tích định kỳ bằng hệ đo EFI ADS 500 của hãng ARRB-ÚC để xác định nồng độ CO, CO<sub>2</sub> và hydrocacbon (HC) theo % thể tích (% tt). Lượng vật liệu HPXT-D<sub>1</sub> bh là 0,5 g cho mỗi lần thử nghiệm.

Dung lượng hấp phụ phenol của THT, THT-XT được xác định bằng detector UV-Vis của máy Smart Spectrophotometer- hãng Lamotte- USA), tại bước sóng 500nm. Phương pháp phân tích phenol theo TCVN 6216:1996.

### 3. Kết quả và biện luận

Hình 1 là kết quả phân tích nhiệt TGA/DTA của mẫu HP-D<sub>1</sub> bh

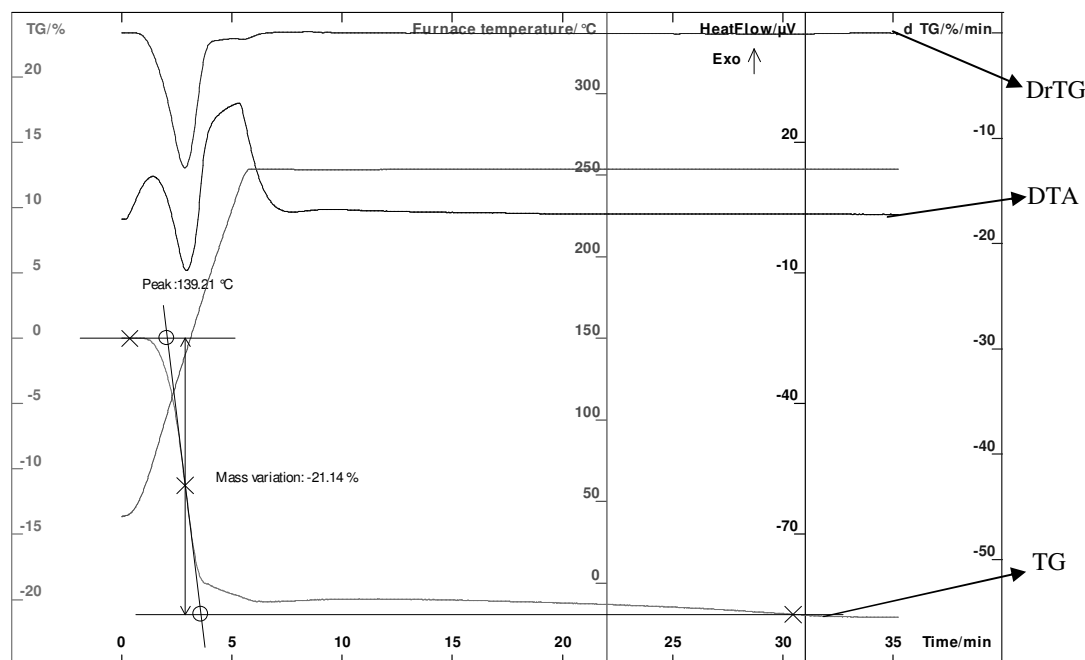


Hình 1. Kết quả phân tích nhiệt TGA/DTA mẫu HP-D<sub>1</sub> bh.

Từ hình 1 nhận thấy rằng, trên đường DTG có 2 pic giảm khối lượng tách nhau rõ rệt: Pic thứ nhất ở  $113^{\circ}\text{C}$  và pic thứ 2 ở  $250^{\circ}\text{C}$ . Đối chiếu với đường DTA, nhận thấy rằng, pic thứ nhất ứng với pic thu nhiệt, do đó có thể ứng với quá trình khử hấp phụ vật lý của  $\text{H}_2\text{O}$ . Pic thứ 2 trên đường DTG ứng với pic tỏa nhiệt của DTA, đó là quá trình cháy (oxy hóa) tỏa nhiệt

của phenol với oxy không khí. Căn cứ vào đường TG (hình 1) có thể nhận thấy: lượng  $\text{H}_2\text{O}$  bị khử hấp phụ chiếm khoảng 3,5% khối lượng than HP-D<sub>1,bh</sub>, lượng phenol bị oxy hóa chỉ ~ 2%.

Trên hình 2 trình bày kết quả TGA/DTA của mẫu HPXT-D<sub>1,bh</sub> (điều kiện thực nghiệm hoàn toàn giống như mẫu HP-D<sub>1,bh</sub> ở trên)



Hình 2. Giảm đồ TGA/DTA của mẫu HPXT-D<sub>1,bh</sub>.

Từ hình 2 nhận thấy rằng, trên đường DTG hầu như chỉ có một pic ở ~  $139^{\circ}\text{C}$ . Như vậy, với sự có mặt của xúc tác (KLCT), quá trình khử hấp phụ  $\text{H}_2\text{O}$  và phenol xảy ra ở nhiệt độ cao hơn trên than xúc tác ( $139^{\circ}\text{C}$  so với  $113^{\circ}\text{C}$ ), có thể đó là do  $\text{H}_2\text{O}$  và phenol bị hấp phụ mạnh hơn trên các tâm phân cực (hydro philyc) gây ra bởi các tâm xúc tác. Quá trình oxy hóa xúc tác phenol tỏa nhiệt, do đó nhiệt độ của hệ tăng dần từ  $139^{\circ}\text{C}$  đến  $250^{\circ}\text{C}$  (xem đường DTA hình 2). Trong khoảng nhiệt độ  $20$ - $250^{\circ}\text{C}$ , khối lượng chất HP-XT giảm 21%. Rõ ràng là, với sự có mặt của các chất xúc tác kim loại chuyển tiếp,

lượng phenol đã bị hấp phụ trên than được loại bỏ nhiều hơn so với trên than không xúc tác. Nếu giả thiết rằng 3,5% là lượng nước hấp phụ trên than (như kết quả ở mẫu HP-D<sub>1,bh</sub>) thì lượng phenol đã bị oxy hóa là  $21\% - 3,5\% = 17,5\%$ . Giá trị này xấp xỉ với dung lượng hấp phụ của phenol trên than hoạt tính Trà Bắc, ứng với mẫu HP-D<sub>1b</sub> [2]. Mẫu này có dung lượng hấp phụ phenol  $q = q_0 C^{1/n} = 0,025 C^{0,226}$ . với  $C = 5000 \text{ mg/l}$ , ta có  $q = 0,025(5000)^{0,226} = 0,171$  hay là 17,1%. Kết quả này khá phù hợp với kết quả TGA/DTA nói trên.

Như vậy, với sự có mặt của các tâm kim loại chuyển tiếp trên bề mặt THT, các phân tử phenol bị hấp phụ bão hòa có thể bị oxy hóa mạnh hơn so với trên than không có chất xúc tác, trong khoảng nhiệt độ không cao. Từ các kết quả nghiên cứu TGA/DTA ở trên, ý tưởng thực nghiệm hoàn nguyên các vật liệu THT sau khi hấp phụ bão hòa phenol bằng oxy không khí

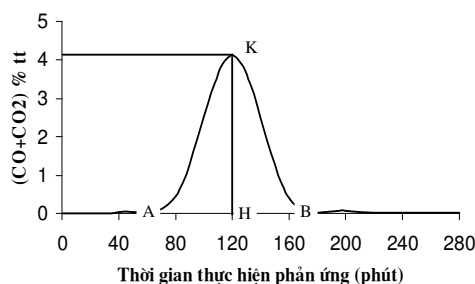
đã được thực hiện trong reactor vi dòng. Bảng 1 trình bày kết quả khảo sát sự hoàn nguyên xúc tác mẫu HPXT-D<sub>1,bh</sub> ở 200°C (các kết quả khảo sát sơ bộ với reactor vi dòng chứng tỏ ở nhiệt độ 200°C, phản ứng oxy hóa hoàn nguyên là tối ưu, số liệu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ oxy hóa phenol không dẫn ra ở đây).

Bảng 1. Hàm lượng (%tt) của các khí CO<sub>2</sub>, CO và HC ở 200°C trong khí sau reactor ứng với các thời gian thực hiện phản ứng khác nhau:

| t-phút                | 40   | 60   | 80   | 100  | 120  | 140  | 160  | 180  | 200  | 240  |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sản phẩm khí          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| CO <sub>2</sub>       | 0,06 | 0,10 | 0,11 | 2,50 | 4,01 | 2,15 | 0,37 | 0,12 | 0,05 | 0,02 |
| CO                    | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,06 | 0,11 | 0,07 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| CO+CO <sub>2</sub>    | 0,07 | 0,11 | 0,14 | 2,56 | 4,12 | 2,22 | 0,41 | 0,15 | 0,07 | 0,03 |
| HC hidrocac bon (ppm) | 26   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |

Từ bảng 1 nhận thấy rằng, phenol hầu như bị oxy hóa hoàn toàn thành CO<sub>2</sub>, CO và H<sub>2</sub>O, không phát hiện thấy HC. Thực vậy, trong khoảng nhiệt độ này, C (cacbon) của THT chưa thể cháy, vì theo số liệu của [5] thì cacbon bắt đầu cháy ở nhiệt độ (~400°C), và, theo kết quả TGA/DTA của chúng tôi thì trong khoảng 20 - 300°C chưa phát hiện pic tỏa nhiệt của THT bị oxy hóa. Do đó sản phẩm CO<sub>2</sub>, CO trong khí phản ứng là sản phẩm cháy của phenol bị hấp phụ trên than.

Hình 3 là đồ thị biểu diễn hàm lượng của CO<sub>2</sub>+CO trong khí cháy ứng với các thời gian trong dòng phản ứng khác nhau (theo số liệu bảng 1)



Hình 3. Lượng CO<sub>2</sub>+CO (%tt) ứng với thời gian thực hiện phản ứng khác nhau.

Từ hình 3 có thể tính gần đúng lượng CO+CO<sub>2</sub> trong pha khí (Q):

$$Q = \left( \frac{KH \times AB}{2} \right) V$$

Trong đó: KH- Chiều cao của tam giác AKB (%tt)

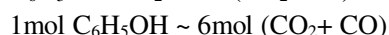
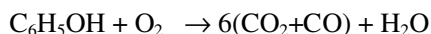
AB - cạnh đáy của tam giác AKB (phút)

V- lưu lượng dòng khí (50 ml/phút)

$$Q = \frac{0,041 \times (180 - 60)}{2} \times 50 = 123 \text{ ml}$$

$$Q = \frac{123}{22400} = 0,0055 \text{ mol (CO + CO}_2\text{)}$$

Biết rằng, phản ứng cháy hoàn toàn của phenol là



Như vậy  $Q = 0,0055 \text{ mol(CO}_2 + \text{CO)}$  tương ứng với lượng mol phenol ban đầu là:  $q'_{\text{hn}} = 0,00091 \text{ mol}$ ; thực nghiệm tiến hành với 0,5g HPXT-D<sub>1,bh</sub>, do đó  $q_{\text{hn}} = q'_{\text{hn}} / 0,5 = 0,00182 \text{ mol phenol/g}$

Hoặc  $q_{\text{hn}} = 0,00182 \cdot M_{\text{phenol}} = 0,00182 \cdot 94 = 0,17108 \text{ g phenol/ g HPXT-D}_{1,\text{bh}}$

Theo [2] thì dung lượng hấp phụ phenol của mẫu HPXT-D<sub>1</sub> là 17,1%.

Như vậy, có thể nói, ở 200°C hầu hết phenol bị hấp phụ trên bề mặt THT đều bị oxy

hóa (loại bỏ), giải phóng khỏi bề mặt THT và hoàn nguyên khả năng hấp phụ cho THT.

Thực nghiệm tương tự cũng được tiến hành với 0,5 g HP-D<sub>1,bb</sub>. Tuy nhiên trong pha khí không phát hiện thấy CO, CO<sub>2</sub> điều đó chứng tỏ rằng khi không có mặt xúc tác (KLCT) thì phản ứng oxy hóa phenol trên bề mặt THT không thể xảy ra ở 200°C bằng oxy không khí.

Sau các lần hoàn nguyên khác nhau, dung lượng hấp phụ phenol của vật liệu HPXT-D<sub>1</sub> được xác định (bảng 2)

Bảng 2. Dung lượng hấp phụ phenol sau các lần hoàn nguyên

| Lần hoàn nguyên     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| q (g/g)             |       |       |       |       |
| HPXT-D <sub>1</sub> | 0,164 | 0,162 | 0,160 | 0,157 |
| HP-D <sub>1</sub>   | 0     | 0     | 0     | 0     |

Từ bảng 2 nhận thấy rằng sau mỗi lần hoàn nguyên, dung lượng hấp phụ phenol của HPXT-D<sub>1</sub> được phục hồi khá tốt. Trong khi đó, HP-D<sub>1</sub> không có khả năng hấp phụ nữa (trong điều kiện hoàn nguyên như trên ở 200°C, bằng oxy không khí).

#### 4. Kết luận

1. Vật liệu HPXT-D<sub>1</sub> là chất vừa có khả năng hấp phụ tốt phenol trong dung dịch nước vừa có tính năng oxy hóa phenol đã bị hấp phụ trên THT thành CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (CO ở dạng vết). Sự

hoàn nguyên diễn ra được thực hiện trong dòng không khí nóng ở nhiệt độ ~200°C.

2. Sự hoàn nguyên diễn ra ở nhiệt độ tương đối thấp, cấu trúc mao quản, bề mặt của than ít bị biến đổi. Dung lượng hấp phụ phenol sau mỗi lần hoàn nguyên giảm không đáng kể.

3. Như vậy THT-XT là vật liệu có rất nhiều triển vọng trong công nghệ xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ chứa vòng thơm trong môi trường nước.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Moshe Sheintuch, Yuri I. Matatov-Meytol, Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon, *Catalysis Today* 53 (1999) 73-80
- [2] Trần Văn Hùng, Trần Thị Kim Hoa, Ngô Phương Hồng, Nguyễn Hữu Phú. Nghiên cứu sự hấp phụ phenol trong dung dịch bằng than hoạt tính tâm kim loại chuyển tiếp và hoàn nguyên than bằng oxy hóa xúc tác với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* số 3, 22 (2006) 32.
- [3] Nguyễn Hữu Phú, Trần Thị Kim Hoa, Nguyễn Đức Châu, Oxy hóa phenol trong nước trên xúc tác đồng, *Tuyển tập các công trình hóa học Việt Nam*, sách thư viện KHK, tr 288-291 (1999).
- [4] Thân Thành Công, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Hà Nội, tr 39-41, (2006).
- [5] J. A. Rossini, M. M. Farris, Recycle rinse water : problems and opportunities, *Catalysis Today Ind. Eng. Res.* 53 (1999) 11 - 21.

## Regeneration of activated carbon catalysts by heat air

Tran Van Hung, Nguyen Huu Phu

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

Catalytic - activated carbon (CAC) materials were prepared from Vietnam Tra Bac coconut activated carbon impregnated with several percents(%wt) of transition metals(TSM). These materials possess a good adsorption capacity towards phenol and other organic compounds in aqueous solution. On the other hand, they seem to be the TSM supported activated carbon catalysts, which catalytically oxidate effectively adsorbed molecules on carbon surface by the air at the relatively low temperature. After adsorption, used CAC materials could easily be regenerated by air at about 200°C. Thus, CAC materials can be used in numbers of “adsorption desorption” cycles for the treatment of aromatic organic pollutants in aqueous medium.