

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP BẰNG H_2O_2

*ThS. Trương Thị Mỹ Lương,
ThS. Hoàng Thị Kim Anh - Khoa Khoa học Cơ bản*

1. Mở đầu

Đất nước ta đang trên con đường công nghiệp hoá và hiện đại hoá, hàng trăm khu công nghiệp đã mọc lên ở khắp các tỉnh thành, hàng ngàn quy trình công nghệ đã được đưa vào sản xuất. Sự phát triển của công nghiệp đã tạo ra nhiều của cải cho xã hội, song lại thải ra một lượng lớn các chất gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là chất thải hữu cơ khó phân hủy sinh học từ các nhà máy lọc hóa dầu, các nhà máy hóa chất: sản xuất phẩm nhuộm, tổng hợp polime,..... trong đó có phenol.

Phenol là một chất khó phân hủy sinh học và có độc tính cao. Phenol có khả năng gây bỏng khi tiếp xúc với da, tạo nên các triệu chứng nôn mửa, chóng mặt, đau đầu, sút cân... ở người khi bị nhiễm độc nhẹ. Khi bị nhiễm độc nặng, phenol sẽ gây viêm gan, thận,... và có thể dẫn đến tử vong. Vì vậy xử lý nước thải chứa phenol trước khi thải ra môi trường là rất cần thiết. Để xử lý nước thải chứa phenol người ta có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như: oxy hoá trong dung dịch nước bằng oxy không khí hoặc H_2O_2 nhờ xúc tác, xử lý bằng phương pháp điện hóa, hấp phụ trên vật liệu có cấu trúc mao quản

Than hoạt tính đã được biết đến từ lâu, bên cạnh việc sử dụng trực tiếp làm xúc tác cho một số quá trình hóa học. Than hoạt tính còn được dùng làm chất mang xúc tác. Than hoạt tính có chứa một số kim loại chuyển tiếp như Fe, Cu, Mn, Co,... có khả năng xúc tác tốt cho quá trình chuyển hóa phenol trong nước bằng H_2O_2 .

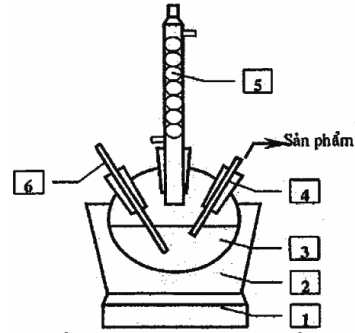
Hydro peoxit có thể bị phân hủy trên than hoạt tính và than hoạt tính chứa oxit kim loại chuyển tiếp để tạo thành gốc $\cdot OH$. Gốc này có thế oxy hóa khá cao ($E^0 = +2,8 V$) nên có khả năng oxy hóa dễ dàng nhiều chất hữu cơ trong nước với tốc độ lớn ($10^8 - 10^9 M^{-1}.s^{-1}$) đến sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O . Mặt khác sự phân hủy H_2O_2 cho sản phẩm cuối cùng là H_2O và O_2 nên hydro peoxit được xem là một tác nhân oxy hóa thân thiện với môi trường.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng xúc tác cho phản ứng oxy hóa phenol bằng H_2O_2 nhằm góp phần tìm kiếm chế tạo vật liệu dùng để xử lý nước thải chứa các chất hữu cơ độc hại.

2. Thực nghiệm

Than hoạt tính Trà Bắc nghiền nhỏ, tách lấy phần than hạt có kích thước hạt từ 0,65mm đến 1mm. Sau đó được rửa bằng nước cất đến pH không đổi. Than sau khi rửa được sấy khô trong không khí ở $50^{\circ}C$ sau đó sấy ở $100^{\circ}C$ trong 24 giờ và được bảo quản trong lọ kín. Việc đưa kim loại lên than được thực hiện bằng phương pháp tẩm ướt lần lượt từ dung dịch muối của chúng. Sau mỗi lần tẩm một kim loại, than được để khô tự nhiên ngoài không khí sau đó được sấy trong tủ sấy ở $50^{\circ}C$ trong 12h, ở $100^{\circ}C$ trong 12h rồi mới tiến hành tẩm tiếp kim loại tiếp theo. Sau khi tẩm đủ kim loại, vật liệu được nung trong dòng khí N_2 ở $300^{\circ}C$ trong 3h với tốc độ gia nhiệt $5^{\circ}C/phút$.

Quá trình oxi hóa phenol được nghiên cứu trong thiết bị mô tả trên hình 1: 200ml dung dịch phenol có nồng độ đầu xác định được cho vào bình cầu ba cổ, điều chỉnh đến nhiệt độ mong muốn sau đó cho thêm H_2O_2 (với lượng tương ứng tính toán trước) và cuối cùng là cho 0,1gam vật liệu vào. Tại mỗi thời điểm hỗn hợp phản ứng được lấy ra để xác định nồng độ phenol bằng phương pháp đo phổ tử ngoại khả kiến (UV - Vis). Để loại bỏ ảnh hưởng của H_2O_2 đến quá trình xác định nồng độ phenol, một lượng nhỏ MnO_2 đã được cho vào mẫu để loại bỏ H_2O_2 dư trước khi xác định nồng độ phenol.



1. Khuấy từ gia nhiệt; 2. Ôn nhiệt
3. Bình cầu ba cổ; 4. Cổ lấy sản phẩm
5. Sinh hàn hồi lưu; 6. Nhiệt kế

Hình 1. Thiết bị nghiên cứu quá trình oxi hóa phenol bằng H_2O_2

3. Kết quả và thảo luận

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã chế tạo chất xúc tác bằng cách đưa đồng và hai kim loại chuyển tiếp khác (đóng vai trò chất trợ xúc tác) được kí hiệu lần lượt là KLCT 1 và KLCT 2 lên than hoạt tính Trà Bắc. Để thuận tiện cho việc theo dõi các mẫu vật liệu được kí hiệu như trong bảng 1:

Bảng 1. Kí hiệu mẫu vật liệu

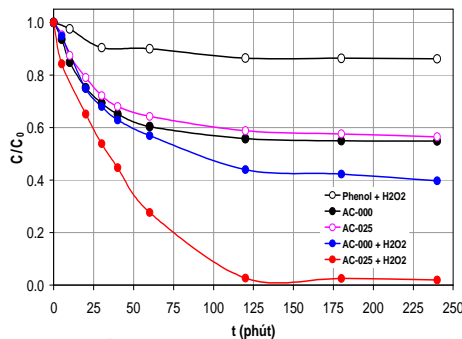
TT	% về khối lượng kim loại			Kí hiệu mẫu
	Cu	KLCT 1	KLCT 2	
1	0	0	0	AC-000
2	0,25	0,25	0,25	AC-025
3	0,25	0	0	AC-Cu
4	0	0,25	0	AC-KLCT1
5	0	0	0,25	AC-KLCT2
6	1,00	0	0	AC - 100
7	1,50	0	0	AC - 150
8	2,00	0	0	AC - 200
9	3,00	0	0	AC - 300

Khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol trong nước bằng H_2O_2 của các mẫu vật liệu chế tạo được đã được khảo sát. Các thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện: Nhiệt độ từ 50 - 80⁰C, pH = 3-8, nồng độ đầu của phenol = 100 - 300 mg/l.

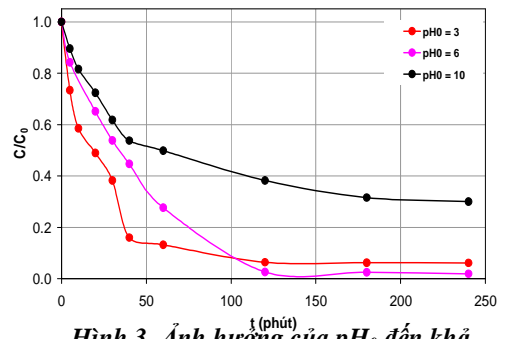
*** Khảo sát khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol bằng H_2O_2**

Hình 2 giới thiệu sự biến thiên tỉ số nồng độ phenol (tại thời điểm t/thời điểm đầu), C/C_0 , theo thời gian với sự vắng mặt và có mặt H_2O_2 cũng như vật liệu AC-000 và AC-025. Kết quả cho thấy:

- Khi chỉ có mặt H_2O_2 lượng phenol bị chuyển hóa rất ít.
- Khi chỉ có mặt AC - 000 hoặc AC -025 lượng phenol bị chuyển hóa khoảng 45%.
- Khi có mặt đồng thời AC - 000 và H_2O_2 lượng phenol bị chuyển hóa nhiều hơn một chút khi chỉ có mặt AC - 000.
- Khi có mặt đồng thời AC - 025 và H_2O_2 lượng phenol bị chuyển hóa rất nhanh. Sau 120 phút lượng phenol trong dung dịch hầu như bị chuyển hóa hoàn toàn. Vì vậy trong các nghiên cứu sau này chúng tôi tập trung vào vật liệu AC - 025.



Hình 2. Biến thiên tỉ số nồng độ phenol C/C_0 theo t khi vắng mặt và có mặt H_2O_2 và vật liệu AC-000, AC-025: $C_0 = 100$ mg/L, $V = 200$ mL, pH = 6, $m = 0,1g$, $T = 60^0C$, $C_{H_2O_2}^0 = 500$ mg/L



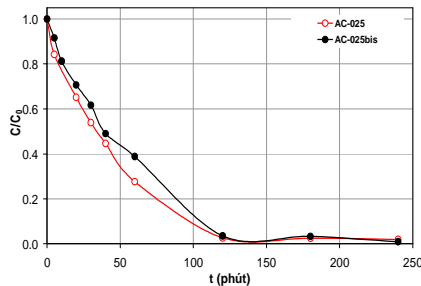
Hình 3. Ảnh hưởng của pH_0 đến khả năng chuyển hóa phenol trên AC-025 $C_0 = 100$ mg/L, $V = 200$ mL, $m = 0,1g$, $T = 60^0C$, $C_{H_2O_2}^0 = 500$ mg/L

Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxi hóa phenol bằng H_2O_2

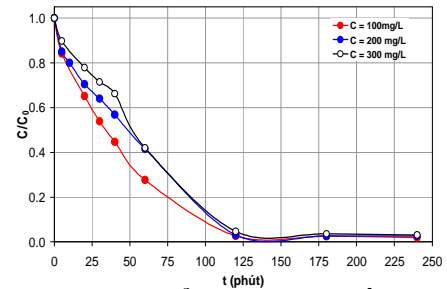
3.1. Ảnh hưởng của pH_0

Trên thực tế nước thải chứa phenol thường có $pH \approx 6$ và vật liệu chúng tôi chế tạo được có chứa oxit kim loại nên sẽ bền hơn nếu làm việc trong môi trường gần trung tính. Vì vậy chúng tôi quyết định chọn $pH \approx 6$ (pH của dung dịch phenol sau khi pha) là môi trường để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo vật liệu (Hình 4)



Hình 4. Ảnh hưởng thứ tự tẩm kim loại đến khả năng xúc tác của vật liệu $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $pH = 6$, $m = 0,1g$,
 $T = 60^\circ C$, $C_{H_2O_2}^0 = 500 \text{ mg/L}$



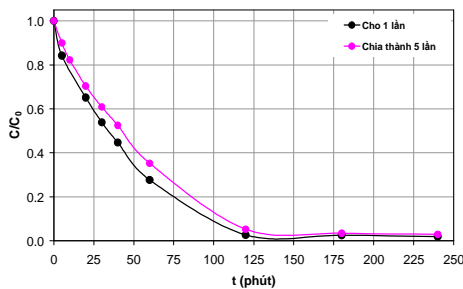
Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ phenol tới khả năng xúc tác của vật liệu AC-025: $V = 200 \text{ mL}$, $pH = 6$, $m = 0,1g$, $T = 60^\circ C$

Vật liệu AC - 025bis được chế tạo tương tự AC - 025 nhưng thứ tự tẩm KLCT1, KTCT2 thay đổi. Kết quả cho thấy nó không ảnh hưởng tới quá trình oxi hóa phenol.

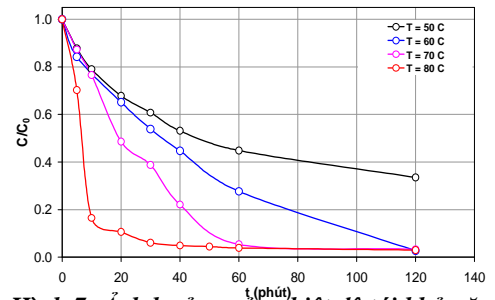
3.3. Ảnh hưởng của nồng độ phenol (Hình 5)

Thí nghiệm được nghiên cứu với ba nồng độ đầu của phenol là 100 mg/L , 200 mg/L và 300 mg/L . Kết quả cho thấy: nồng độ phenol tăng thì tốc độ oxi hóa phenol giảm. Nhưng sau 120 phút thì trong cả ba trường hợp lượng phenol đều bị oxi hóa gần hết. Vật liệu AC - 025 có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa phenol trong dung dịch bằng H_2O_2 . Vật liệu có khả năng việc trong điều kiện nồng độ phenol lớn.

3.4. Ảnh hưởng của cách cho H_2O_2 vào hỗn hợp phản ứng (Hình 6)



Hình 6. Ảnh hưởng của thứ tự cho H_2O_2 tới phản ứng oxi hóa phenol trên vật liệu AC-025: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $m = 0,1g$, $T = 60^\circ C$.



Hình 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới khả năng oxi hóa phenol bằng H_2O_2 trên vật liệu AC-025: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $pH = 6$, $m = 0,1g$,
 $T = 60^\circ C$, $C_{H_2O_2}^0 = 500 \text{ mg/L}$

Tiến hành cho lượng H_2O_2 vào 1 lần ngay từ đầu phản ứng và chia nhỏ thành 5 lần, mỗi lần cách nhau 10 phút. Kết quả thu được cho thấy việc thứ tự cho H_2O_2 vào dung dịch không có ảnh hưởng nhiều đến phản ứng oxi hóa phenol trên vật liệu AC-025.

3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ (Hình 7)

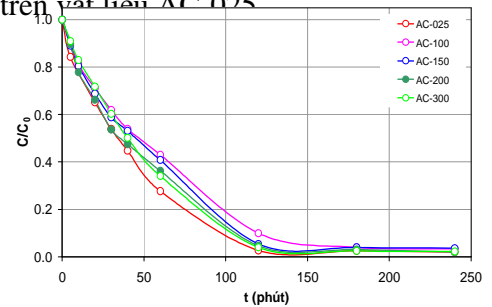
Thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ từ $50^{\circ}C$ - $80^{\circ}C$. Kết quả cho thấy nhiệt độ càng cao khả năng oxi hóa phenol càng tăng.

3.6. Ảnh hưởng của hàm lượng Cu trong vật liệu xúc tác

Thí nghiệm được làm trên các vật liệu AC-025, AC-100, AC-150, AC-200, AC-300, tức là với sự có mặt của các vật liệu chứa Cu với hàm lượng thay đổi trong khoảng 0,25% - 3%. Kết quả cho thấy hàm lượng Cu ảnh hưởng rất nhỏ đến khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa phenol. Khả năng xúc tác của vật liệu tăng nhẹ theo sự tăng hàm lượng Cu.

4. Kết luận

Tóm lại kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu chế tạo được cho thấy vật liệu than hoạt tính có chứa Cu và hai kim loại chuyển tiếp khác có khả năng xúc tác tốt cho quá trình chuyển hóa phenol trong dung dịch nước bằng H_2O_2 . Trên vật liệu này, phenol có thể bị chuyển hóa đến sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O ngay ở nhiệt độ $60^{\circ}C$.



Hình 8. Ảnh hưởng của hàm lượng Cu trên than đến khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $pH = 6$, $m = 0,1g$, $T = 60^{\circ}C$, $C_{H_2O_2}^0 = 500 \text{ mg/L}$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Văn Cát, Lò Văn Huynh (2001), *Đánh giá khả năng hấp phụ chất hữu cơ của than hoạt tính trong công nghệ xử lý nước*, Báo cáo khoa học Hội nghị Xúc;
- [2]. Trần Thị Kim Hoa (2000). *Nghiên cứu tổng hợp Fe-ZSM-5 có tỷ số Si/Fe khác nhau và tính chất xúc tác trong phản ứng oxy hóa phenol*, Luận án tiến sĩ Hóa học, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam;
- [3]. A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. J. Rodri'guez. *Water Science & Technology-WST*, 61.11 (2010) 2769-2778;
- [4] A. Rey, M. Faraldos, J.A. Casas, J.A. Zazo, A. Bahamonde, J.J. Rodri'guez, *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface*, Applied Catalysis B: Environmental 86 (2009) 69-77.