

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG THAN HOẠT TÍNH DẠNG SỢI TỪ XƠ ĐAY ĐỂ HẤP PHỤ PHENOL VÀ *p*-NITROPHENOL TRONG NƯỚC

Đến Tòa soạn 9-5-2006

PHAN NGỌC HÒA¹, NGUYỄN THANH HỒNG¹, NGUYỄN VĂN PHONG²

¹Phòng Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Tp. HCM

²Trường PTTH An Giang

SUMMARY

The adsorption of phenol and p-nitrophenol has been performed by fibrous activated carbon from jute fiber. The adsorption is carried out in batch and in dynamic reactors. The results shown that adsorption capacities of phenol and p-nitrophenol on fibrous activated carbon were more than those of on the granular activated carbon. The breakthrough curves obtained with fibrous activated carbon for various bed thicknesses and flow rates were investigated. The adsorption capacity and adsorption zone of the columns were calculated. The best conditions for adsorption of phenol and p-nitro phenol on fibrous activated carbon (pH, initial concentrate, water flow rate) were determined.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Than hoạt tính dạng sợi là loại vật liệu hấp phụ mới có nhiều ưu điểm hơn so với than hoạt tính dạng hạt và dạng bột thông thường với dung lượng hấp phụ cao, tốc độ hấp phụ nhanh.... Trong một số nghiên cứu trước đây, than hoạt tính dạng sợi từ xơ đay đã được thử nghiệm khả năng hấp phụ đối với một số chất ô nhiễm hữu cơ trong nước như phenol, phẩm màu.... Kết quả thử nghiệm với điều kiện tĩnh cho thấy than hoạt tính dạng sợi đi từ nguyên liệu xơ đay có dung lượng hấp phụ phenol cao tương đương với than hoạt tính dạng sợi từ sợi tổng hợp [1, 2]. Trong bài này, chúng tôi tập trung khảo sát khả năng hấp phụ của than hoạt tính dạng sợi từ xơ đay đối với phenol và *p*-nitrophenol, từ đó nghiên cứu khả năng ứng dụng của than hoạt tính dạng sợi để hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trong điều kiện thực tế.

II - THỰC NGHIỆM

1. Chế tạo than hoạt tính dạng sợi: Nguyên liệu sử dụng là sợi đay của nhà máy dệt đay Indira Ghandi. Xơ đay được than hóa ở nhiệt độ 950°C trong 30 phút, tốc độ nâng nhiệt 20°C/phút trong môi trường khí nitơ, lưu lượng khí 2,5 l/phút. Sau đó, sợi được để nguội trong lò đến nhiệt độ phòng. Sợi sau khi than hóa được hoạt hóa với hơi nước ở nhiệt độ 900°C, tốc độ nâng nhiệt 20°C/phút, lưu lượng khí nitơ có chứa hơi nước 0,25 l/phút, thời gian hoạt hóa 10 phút. Sản phẩm thu được từ sợi đay với phương pháp hoạt hóa trên được ký hiệu là Đ-950-H₂O.

2. Thử nghiệm khả năng hấp phụ của than hoạt tính dạng sợi với phenol và *p*-nitrophenol trong điều kiện tĩnh: các thí nghiệm động học hấp phụ được tiến hành ở trạng thái tĩnh, tốc độ khuấy 300 vòng/phút. Nồng độ dung dịch được đo sau những khoảng thời gian nhất định bằng phép đo quang với máy UV tại bước sóng 270 nm (với phenol) và 415 nm (với *p*-nitrophenol).

Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành với nồng độ ban đầu của phenol và *p*-nitrophenol thay đổi từ 60 - 100 mg/l và các giá trị pH dung dịch khác nhau: pH = 6 và pH = 11. Theo [3], dung lượng hấp phụ tại thời điểm bão hòa của vật liệu được tính theo công thức:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

trong đó: Q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t , mg/g; C_0 là nồng độ dung dịch ban đầu, mg/l; C_t là nồng độ dung dịch tại thời điểm t , mg/l; V là thể tích dung dịch, l; m là khối lượng chất hấp phụ, g; hệ số tốc độ hấp phụ tổng thể k được tính theo:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_{cb}}\right) = -kt \quad (2)$$

Trong đó: q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t , mg/g; q_{cb} là dung lượng hấp phụ tại thời điểm bão hòa, mg/g; k là hệ số tốc độ hấp phụ tổng thể, 1/phút.

Thử nghiệm hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trên cột than hoạt tính dạng sợi: Cột hấp phụ được chế tạo từ thủy tinh, đường kính trong

của cột 2 cm, chiều cao tổng của cột 50 cm. Dọc theo chiều cao cột được gắn 5 khóa cách nhau 10 cm. Than được nhồi vào cột thành 5 tầng ứng với 5 khóa lấy mẫu, mỗi tầng có chiều cao 7cm, giữa các tầng được phân cách bằng 1 lớp cát thạch anh dày 3 cm. Dung dịch phenol và *p*-nitrophenol được đựng trong bình có dung tích 5l và cho chảy vào cột qua một van điều chỉnh lưu lượng. Sau từng khoảng thời gian nhất định, mẫu được lấy tại từng tầng và phân tích nồng độ phenol hoặc *p*-nitrophenol. Thí nghiệm được tiến hành với các tốc độ dòng chảy 0,5, 1,0 và 1,5l/giờ.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. So sánh dung lượng hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol của than hoạt tính dạng sợi với các than hoạt tính dạng hạt thương phẩm

Các than hoạt tính thương phẩm trên thị trường được sử dụng làm vật liệu đối chứng với than hoạt tính dạng sợi. Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành trong điều kiện tĩnh, dung lượng hấp phụ được xét ở thời điểm cân bằng, không xét đến tốc độ hấp phụ.

Bảng 1: Dung lượng hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol của các than hoạt tính

Tên mẫu	Xuất xứ	S_{BET} , m ² /g	Dung lượng hấp phụ phenol, mg/g	Dung lượng hấp phụ <i>p</i> -nitrophenol, mg/g
Đ950-H ₂ O	Viện CNHH	725,9	51,6	39,1
Z1 (than hoạt tính dạng hạt)	Trung quốc	228,2	11,2	8,3
H2 (than hoạt tính gáo dừa)	Công ty PVC (Việt Nam)	382,3	15,4	6,8

Dung lượng hấp phụ phenol của Đ 950-H₂O lớn hơn đến 4 lần so với than hoạt tính Z1 và hơn 3 lần so với than hoạt tính H2, còn dung lượng hấp phụ *p*-nitrophenol trên Đ-950-H₂O cao hơn than Z1 đến 5 lần và cao hơn than H2 khoảng 6 lần. Kết quả này cho thấy than hoạt tính dạng sợi là vật liệu hấp phụ tốt đối với phenol và *p*-nitrophenol.

2. Kết quả thí nghiệm động học hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trong điều kiện tĩnh

a) Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu

Nồng độ phenol ban đầu hầu như không ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ trên than hoạt tính dạng sợi, nhưng ảnh hưởng đến tốc độ hấp phụ, cụ thể là khi tăng nồng độ ban đầu thì hàng

số hấp phụ tăng lên. Tuy nhiên, trong trường hợp hấp phụ *p*-nitrophenol, nồng độ ban đầu hầu như không ảnh hưởng đến tốc độ hấp phụ. Điều này có thể được giải thích do kích thước phân tử của phenol nhỏ hơn *p*-nitrophenol (0,89 nm so

với 1,35 nm) [4], nên trong trường hợp hấp phụ phenol, cơ chế khuếch tán chủ yếu là cơ chế khuếch tán phân tử, còn trong trường hợp hấp phụ *p*-nitrophenol, cơ chế khuếch tán chủ yếu lại là cơ chế Knutsen [5].

Bảng 2: Hệ số tốc độ hấp phụ tổng thể và dung lượng hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol tại thời điểm bão hòa với các nồng độ dung dịch ban đầu khác nhau (pH = 6, $V_{dd} = 1l$, $m_{than} = 1g$)

C_0 , mg/l	q_{cb} , mg/g		k, 1/phút		R^2	
	phenol	<i>p</i> -nitrophenol	phenol	<i>p</i> -nitrophenol	phenol	<i>p</i> -nitrophenol
60	51,25	39,39	0,008	0,0085	0,92	0,97
80	51,51	39,47	0,008	0,0092	0,93	0,99
100	51,66	39,51	0,0175	0,0089	0,99	0,99

b) Ảnh hưởng của pH dung dịch

Việc thay đổi pH dung dịch tác động rõ rệt lên dung lượng hấp phụ của phenol trên sợi than hoạt tính. Do pK_A của phenol là 9,99, ở giá trị pH = 11, hầu hết phenol phân ly, tương tác của hệ phenol-than giảm, vì vậy, khả năng hấp phụ của phenol trên than giảm đi. Tương tự, trên điểm phân ly, *p*-nitrophenol hấp phụ khó khăn trên than hoạt tính dạng sợi, cả dung lượng hấp

phụ lẫn tốc độ hấp phụ đều giảm mạnh (chỉ còn khoảng 20% so với khi *p*-nitrophenol chưa phân ly) (xem bảng 3). Trong cả hai trường hợp, khả năng hấp phụ của phenol và *p*-nitrophenol trên than hoạt tính dạng sợi trong vùng pH dưới điểm phân ly cao hơn hẳn so với khi phân ly, điều này cho phép ta khẳng định cơ chế hấp phụ chủ yếu của than hoạt tính dạng sợi đối với hợp chất hữu cơ là hấp phụ vật lý trong hệ thống mao quản.

Bảng 3: Hệ số tốc độ hấp phụ tổng thể và dung lượng hấp phụ phenol ($C_0 = 100$ mg/l, $m_{than} = 1$ g, $V_{dd} = 1l$) và *p*-nitrophenol ($C_0 = 80$ mg/l, $m_{than} = 1$ g, $V_{dd} = 1l$) tại thời điểm bão hòa với các giá trị pH khác nhau

pH	q_{cb} , mg/g		k, 1/phút		R^2	
	phenol	<i>p</i> -nitrophenol	phenol	<i>p</i> -nitrophenol	phenol	<i>p</i> -nitrophenol
6	51,66	39,47	0,0175	0,0092	0,99	0,99
9	7,24	8,98	0,009	0,006	0,94	0,89

3. Kết quả thí nghiệm hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trên cột

Với những thông số ban đầu từ thí nghiệm động học hấp phụ trong điều kiện tĩnh, các thí nghiệm hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trên cột than hoạt tính dạng sợi được tiến hành với các tốc độ dòng chảy khác nhau. Mối quan hệ giữa chiều cao tầng than và thời gian hoạt động của cột được thể hiện qua phương trình Bohart-Adams [3, 6]:

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 V_F} - \frac{1}{K_a C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (3)$$

trong đó: t là thời gian hoạt động, giờ; V_F là tốc độ tuyến tính bề mặt, cm/giờ; Z là chiều cao tầng than, cm; K_a là hằng số tốc độ hình thức, $cm \cdot mg^{-1} \cdot giờ^{-1}$; N_0 là dung lượng hấp phụ, mg/cm^3 ; C_0 là nồng độ đầu vào, mg/cm^3 ; C_b là nồng độ đầu ra cho phép, mg/cm^3 .

Tầng chết Z_0 là độ lớn của tầng than mà trong đó nồng độ chất bị hấp phụ giảm từ C_0 đến

nồng độ C_b , và tương ứng với thời gian $t = 0$, khi đó phương trình (3) có dạng:

$$Z_0 = \frac{V_F}{K_a N_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (4)$$

Thay phương trình (4) vào phương trình (3)

$$t = \frac{N_0}{C_0 V_F} Z - \frac{N_0}{C_0 V_F} Z_0 \quad (5)$$

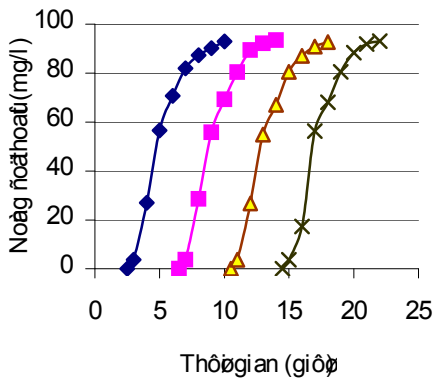
Để tiện lợi cho việc xác định các thông số hấp phụ trong cột, nồng độ thoát cho phép C_b được chọn bằng 5% của nồng độ đầu vào.

Bảng 4: Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy lên các thông số của hấp phụ phenol trên cột

Tốc độ dòng chảy, l/giờ	Z_0 , cm	k_a , cm ³ /mg.giờ	N_0 , mg/gam	R^2
0,5	1,02	38,7	43,5	0,99
1,0	1,34	56,6	45,4	0,99
1,5	1,80	61,3	46,5	0,99

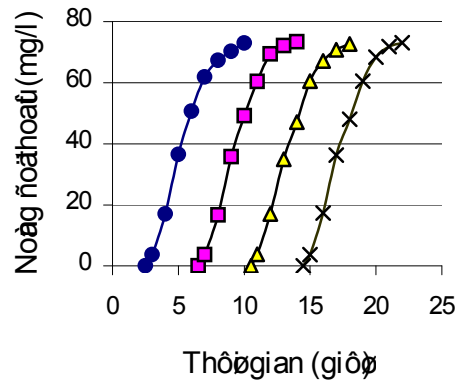
Bảng 5: Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy lên các thông số hấp phụ *p*-nitrophenol trên cột

Tốc độ dòng chảy, l/giờ	Z_0 , cm	K_a , cm ³ /mg.giờ	N_0 , mg/gam	R^2
0,5	1,54	29,74	37,54	0,99
1,0	1,71	51,6	38,2	0,99
1,5	2,3	54,2	39,9	0,99



—◆— 7 cm —■— 14 cm —▲— 21 cm —×— 28 cm

(a)



—●— 7 cm —■— 14 cm —▲— 21 cm —×— 28 cm

(b)

Hình 1: Đường cong thoát của quá trình hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trên cột than hoạt tính dạng sợi với tốc độ dòng chảy là 1l/giờ

a. Đường cong thoát hấp phụ phenol ($C_0 = 100$ mg/l, pH = 6)

b. Đường cong thoát hấp phụ *p*-nitrophenol ($C_0 = 80$ mg/l, pH = 6)

Kết quả hấp phụ phenol và *p*-nitrophenol trên cột cho ta thấy ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy lên các thông số hấp phụ của chúng trên

cột than hoạt tính dạng sợi. Ở các tốc độ dòng khác nhau, dung lượng hấp phụ ít thay đổi, chúng tỏ dung lượng hấp phụ ít phụ thuộc vào

tốc độ dòng chảy. Hằng số tốc độ hình thức K_a của cột hấp phụ chỉ tăng nhẹ khi tăng tốc độ dòng chảy, suy từ công thức (4), chiều cao tầng chết sẽ tăng theo chiều tăng của tốc độ dòng chảy. Vậy, tốc độ dòng chảy cao sẽ làm giảm tầng chết và giảm hiệu quả sử dụng của cột.

KẾT LUẬN

1. Than hoạt tính dạng sợi được chế tạo bằng phương pháp hoạt hóa sợi xơ đay với hơi nước là vật liệu hấp phụ tốt đối với phenol và *p*-nitrophenol trong dung dịch nước. Khả năng hấp phụ chất hữu cơ trên than hoạt tính chịu ảnh hưởng bởi bản chất của chất bị hấp phụ. Than hoạt tính dạng sợi hấp phụ tốt đối với các chất hữu cơ kém phân ly trong nước. Cơ chế hấp phụ chính là hấp phụ phân tử trong các mao quản.

2. Từ đường cong thoát ứng với các tầng than khác nhau và áp dụng phương trình Bohart-Adams đã xác định được thời gian hoạt động, hằng số tốc độ, dung lượng hấp phụ chất hữu cơ và tầng chết của cột than hoạt tính, từ đó có thể đưa ra các chế độ thích hợp để xử lý nước nhiễm

phenol và *p*-nitrophenol bằng cột than hoạt tính dạng sợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Ngọc Hòa và đtg. Hội nghị Hóa học toàn quốc, Hà Nội (2003).
2. Phan Ngọc Hòa. Luận án TS, Tp. HCM (2005).
3. Lê Văn Cát. Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải, Nxb. Thống kê, Hà Nội (2002).
4. Baudu M. Etude des interaction soluté-fibre de carbon active. Application et régénération, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, Ecole de Chimie de Rennes, France (1990)
5. D. M. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley's SONS INC, New York (1984).
6. H. Sontheimer et al. Activated carbon for water treatment, Univer.Karlsruhe (1988).

STUDY ON ADSORPTION OF PHENOL AND P-NITROPHENOL IN AQUEOUS SOLUTION BY FIBROUS ACTIVATED CARBON FROM JUTE FIBER