

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ HƠI BENZEN TRONG KHÔNG KHÍ CỦA THAN HOẠT TÍNH TRÀ BẮC

Nguyễn Thị Hương*, Võ Hoàng Phương, Nguyễn Việt Hưng,
Nguyễn Đình Dương, Nguyễn Ngọc Sơn, Phạm Tuấn Anh

Tóm tắt: Than hoạt tính Trà Bắc sử dụng trong nghiên cứu được nghiên cứu nhỏ, lựa chọn kích thước $0,5 \div 1$ mm, sau đó xử lý kiềm và axit trước khi tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ hơi benzen trong không khí. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ benzen ở nồng độ thấp từ $20 \div 40$ ppmv cho hiệu quả cao, phù hợp để sử dụng làm vật liệu hấp phụ ứng dụng trong các quá trình hấp phụ thụ động tại các kho, xưởng sản xuất VKTBKT quân sự.

Từ khóa: Than hoạt tính, Benzen, Hấp phụ.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Than hoạt tính là một trong những vật liệu truyền thống được ứng dụng trong hấp phụ mùi, hơi hữu cơ có trong không khí [1-3]. Để xác định điều kiện tối ưu trong quá trình hấp phụ hơi benzen ở các khoảng nồng độ đầu vào khác nhau nhằm đạt hiệu quả cao trong quá trình hấp phụ hơi hữu cơ của than hoạt tính còn phụ thuộc nhiều các yếu tố như thiết bị hấp phụ, tốc độ dòng khí, nhiệt độ,... Ngoài ra, việc nghiên cứu lựa chọn mô hình toán học ứng dụng cho quá trình hấp phụ là một trong những điều kiện bắt buộc để nâng cao khả năng áp dụng mô hình này vào trong thực tế [5]. Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả M.A.Lillo-Rosdenas năm 2015, nghiên cứu khả năng hấp phụ hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) như benzen và toluen ở nồng độ thấp cho thấy với kích thước lỗ xốp micro của than nhỏ hơn 0,7 nm; nồng độ VOC ban đầu 200 ppmv thì dung lượng hấp phụ của than hoạt tính đối với benzen đạt 34g/100g và toluen là 64g/100g [6].

Tại Việt Nam, việc sử dụng than hoạt tính trong lĩnh vực xử lý môi trường đã áp dụng ở nhiều quy mô khác nhau. Tuy nhiên, các kết quả công bố về lĩnh vực này chủ yếu là sử dụng than hoạt tính trong xử lý nước, các kết quả công bố trong xử lý khí và đặc biệt trong xử lý VOCs vẫn còn ít các nghiên cứu được công bố. Một trong những kết quả nghiên cứu được công bố trong lĩnh vực này như nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến quá trình hấp phụ benzen của than hoạt tính bằng phương pháp cân Macbell [4]. Vì vậy, việc nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng và xác định dung lượng hấp phụ cân bằng động tại các điều kiện cụ thể khi hấp phụ VOCs của THT có ý nghĩa lớn cho việc xây dựng các mô hình hấp phụ VOCs của THT trong thực tế.

Bài báo đưa ra mô hình hấp phụ hơi benzen trên cột và kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, nồng độ đầu của benzen đến khả năng hấp phụ của THT, cũng như đánh giá dung lượng hấp phụ cân bằng động của THT tại điều kiện khảo sát.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất - thiết bị

2.1.1. Hoá chất

- Chất hấp phụ: than hoạt tính trà bắc (THT).
- Hóa chất phân tích: HCl, NaOH, axetonitril, dung môi, dung dịch đệm dùng

trong sắc ký lỏng hiệu năng cao.

2.1.2. Thiết bị

- Các thiết bị phân tích công cụ: phổ hồng ngoại FTIR (Nicolet Impact 410 Mỹ), SEM (JED - 2300 hãng JEOL Nhật Bản), thiết bị đo diện tích bề mặt riêng BET (Tristar 3000 - Micromeritics Mỹ).

- Hệ thống thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Model HP 1100, sử dụng detector chuỗi (DAD), hãng Agilent (Mỹ).

- Thiết bị hấp phụ dung môi hữu cơ dễ bay hơi dùng trong phòng thí nghiệm. Sơ đồ cấu tạo thiết bị được cho bởi hình 1 dưới.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phân tích đánh giá tính chất đặc trưng của vật liệu hấp phụ

Than hoạt tính Trà Bắc được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô, nghiền, lấy kích thước hạt $0,5 \div 1$ mm, sau đó xử lý loại bỏ các tạp chất bằng cách ngâm lần lượt trong các dung dịch NaOH, dung dịch HCl và rửa sạch bằng nước cất đến pH trung tính, để ráo nước và sấy khô.

Mẫu THT sau khi được làm sạch, tiến hành đánh giá tính chất đặc trưng bằng các phương pháp phân tích như phổ hồng ngoại, SEM và xác định diện tích bề mặt riêng.

2.2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ hơi benzen của than hoạt tính Trà Bắc

* *Chuẩn bị cột hấp phụ*: cân 0,5 g THT sau đó được nhồi vào cột hấp phụ đường kính 0,8 cm. Độ dài cột sau khi nhồi từ $1,5 \div 1,6$ cm; lớp vật liệu sau khi nhồi cột được cố định hai đầu bởi bông thủy tinh, và được lắp vào bên trong buồng bảo ôn như tại hình 1.

* *Phương pháp đánh giá hàm lượng benzen [7, 8]*:

Hàm lượng của benzen trước và sau khi hấp phụ được xác định thông qua việc xác định hàm lượng benzen có trong dung dịch hấp phụ (Axetonitril:nước = 1:1) bằng phương pháp đo sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC - Model HP 1100, sử dụng detector chuỗi (DAD), cột C18-Zobax với các điều kiện: Pha động Axetonitril : nước tỷ lệ 50:50 % W; 0,005 % H_3PO_4 ; 0,1 % $HClO_4$; tốc độ dòng: 1,0 ml/phút; λ_{max} : 275 nm; nhiệt độ làm lạnh trong hệ bơm mẫu 4 °C; thời gian lưu mẫu: 3 phút.

* *Khảo sát khả năng hấp phụ hơi benzen*

Để đánh giá khả năng tạo hơi của benzen, thực hiện khảo sát hấp phụ không vật liệu: cho hơi benzen chạy qua cột hấp phụ không chứa vật liệu, quá trình khảo sát được thực hiện ở nhiệt độ $30 \div 50$ °C với tốc độ dòng khí 0,3 lít/phút (tốc độ dòng không khí khô: tốc độ dòng khí mang = 0,15:0,15) và ở tốc độ dòng khí khác nhau từ $0,15 \div 0,7$ lít/phút.

Để đánh giá khả năng hấp phụ hơi benzen của THT, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và hàm lượng đầu của benzen đến khả năng hấp phụ của THT thông qua xây dựng đường cong tích lũy của các vật liệu khảo sát.

Lượng hơi benzen hấp phụ trên cột theo thời gian được tính bằng công thức:

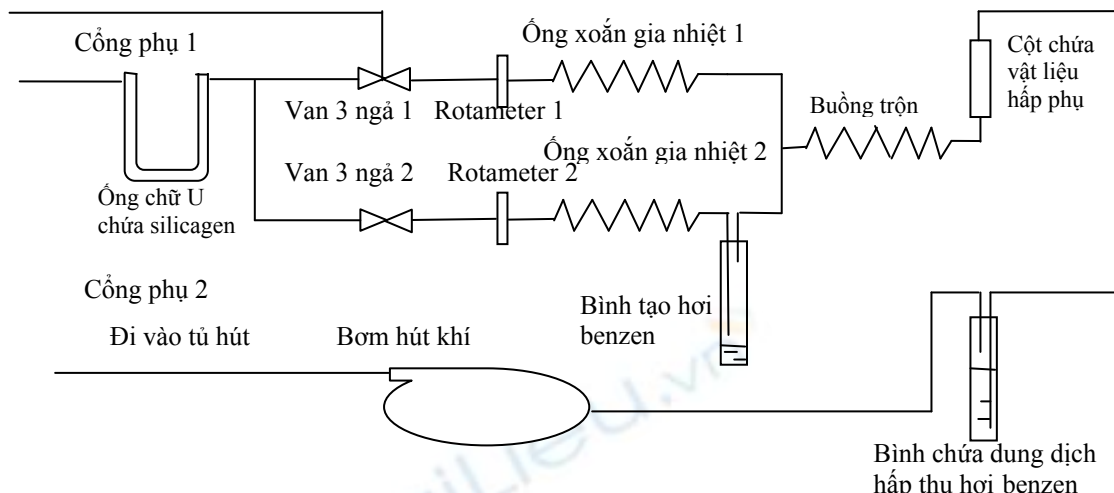
$$m = m_B - m_t \text{ (mg)}$$

Trong đó: m_B : khối lượng hơi benzen tại đầu vào cột vật liệu

m_t : khối lượng hơi benzen đầu ra cột hấp vật liệu

Dung lượng hấp phụ hơi benzen của vật liệu được tính bằng công thức:

$$q = \frac{m}{0,5} \text{ (mg/g)}$$

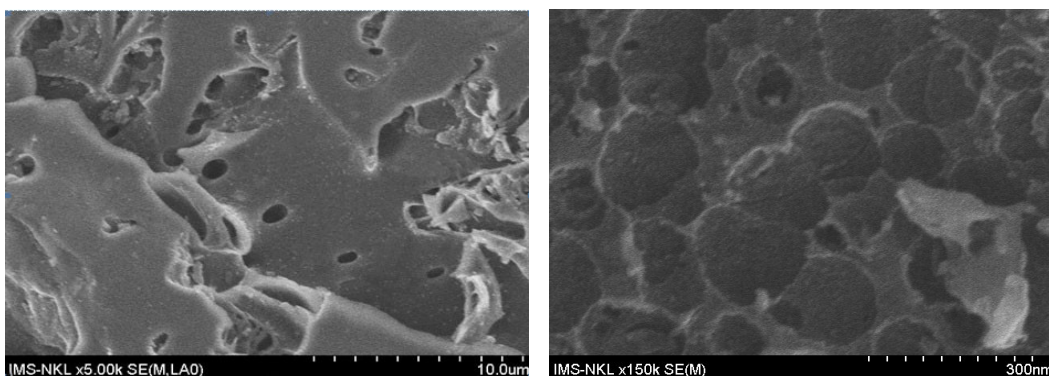


Hình 1. Sơ đồ thiết bị hấp phụ hơi benzen.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đánh giá tính chất đặc trưng của THT

* **Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu THT**



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu THT.

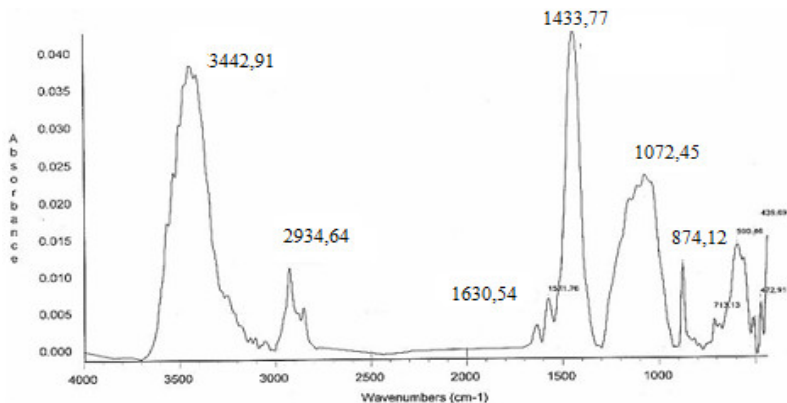
Từ kết quả chụp ảnh SEM của vật liệu than hoạt tính với các độ phóng đại khác nhau cho thấy bề mặt các hạt không đồng nhất, các hạt phân bố kém đồng đều,

Để đánh giá thêm tính chất của bề mặt than hoạt tính, tiến hành xác định sự có mặt của các nhóm chức trên bề mặt vật liệu bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại cho tại hình 3 sau:

* **Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của mẫu THT**

Kết quả phổ hồng ngoại cho thấy trên bề mặt than có sự tồn tại của các pic với số sóng lần lượt đặc trưng cho các liên kết sau: - O-H (3442 cm^{-1}), - C=C (1630 cm^{-1}), - C-O (1072 cm^{-1}). Trong đó, cường độ pic tại số sóng 3442 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết - O-H khá lớn điều đó cho thấy vật liệu này có tính ưa nước. Theo kết quả nghiên cứu của nhóm tác Frédéric Delage, nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng

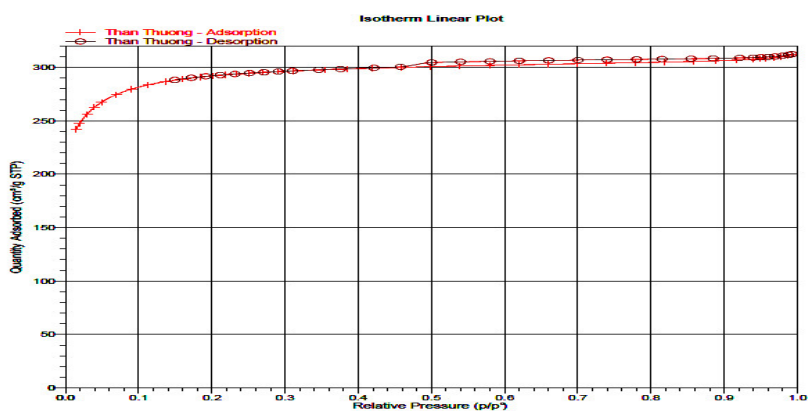
âm đến quá trình hấp phụ VOCs của cacbon hoạt tính cho thấy với hàm lượng ẩm trong không khí từ 0-95% thì không ảnh hưởng nhiều đến dung lượng hấp phụ VOCs của than hoạt tính [9].



Hình 3. Phổ hồng ngoại của mẫu THT.

*** Kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng của THT**

Để đánh giá đặc trưng về diện tích bề mặt của THT và kích thước lỗ xốp sử dụng phương pháp đo BET hấp phụ khí N₂. Đường hấp phụ đẳng nhiệt của N₂ được xác định ở vùng áp suất tương đối từ 0 - 1 at và ở nhiệt độ 77,35 K. Diện tích bề mặt được xác định từ đồ thị BET trong vùng áp suất tương đối từ 0 - 0,3 at.



Hình 4. Đường hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của mẫu THT.

Từ kết quả cho tại hình 3.3 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ của THT có dạng I theo phân loại của IUPAC. Trong đó, tại vùng áp suất thấp $P/P_0 < 0,2$ có sự tăng vọt lượng nitơ bị hấp phụ, sự tăng vọt này là do có sự lấp đầy các mao quản siêu nhỏ (mao quản < 1 nm), tại vùng áp suất $0,2 < P/P_0 < 0,46$ lượng nitơ bị hấp phụ tăng dần khi áp suất tăng do có sự ngưng tụ trong các mao quản có độ rộng lớn hơn 1 nm. Tại vùng $0,45 < P/P_0 < 1,0$ lượng nitơ hấp phụ tăng ít và có sự xuất hiện vòng trễ nhỏ chứng tỏ có lượng nhỏ mao quản trung bình với độ rộng nhỏ trong vật liệu nghiên cứu [10, 11]. Qua kết quả phân tích cho thấy, phần trăm thể tích có kích thước mao quản nhỏ lên tới 78 % và diện tích bề mặt riêng của THT theo BET đạt 915,26 m²/g; kích thước lỗ mao quản trung bình là 4,6125 nm.

3.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ hơi benzen của THT

3.2.1. Kết quả khảo sát khả năng tạo hơi benzen

Quá trình tiến hành hấp phụ đối với mỗi thí nghiệm trong thời gian 15 phút, hơi benzen tạo ra được hấp phụ hoàn toàn vào 10 ml dung dịch hấp phụ.

Bảng 1. Nồng độ benzen trong dung dịch hấp phụ tại các nhiệt độ khác nhau.

TT	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Hàm lượng benzen (mg/l)
1	30	12,0990
2	35	17,7734
3	40	30,5244
4	45	40,4367
5	50	52,0990

Từ kết quả trên cho thấy nồng độ benzen được tạo ra tăng tịnh tiến theo nhiệt độ, do quá trình hấp phụ thu nhiệt khi đó nhiệt độ càng cao khả năng hấp phụ càng tăng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ hấp phụ cao thì dung môi hấp phụ axetonitril:nước sẽ bị bay hơi một phần vì vậy lựa chọn thực hiện các nghiên cứu tiếp theo ở 40°C .

Bảng 2. Hàm lượng benzen tại 40°C ở lưu lượng khí khác nhau.

TT	Lưu lượng (lít/phút)	Hàm lượng benzen (mg)
1	0,15	0,1519
2	0,30	0,4768
3	0,45	0,5191
4	0,60	0,5450
5	0,70	0,5738

Kết quả tại bảng 2 cho thấy lượng benzen trong dung dịch hấp phụ tăng dần khi tốc độ dòng khí tăng dần, từ tốc độ dòng khí đạt 0,45 lít/phút thì hàm lượng benzen thu được tăng chậm. Từ đó lựa chọn lưu lượng 0,3 l/phút để khảo sát vật liệu, tương đương nồng độ benzen ban đầu là 39,4 ppmv.

3.2.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ benzen của THT

* Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ benzen của THT.

Quá trình thử nghiệm được tiến hành tại 40°C ; tốc độ dòng khí là 0,3 lít/phút; thời gian hấp phụ là 45 phút. Dung lượng hấp phụ cân bằng tại các nồng độ ban đầu của benzen khác nhau của benzen được cho tại bảng 3 sau:

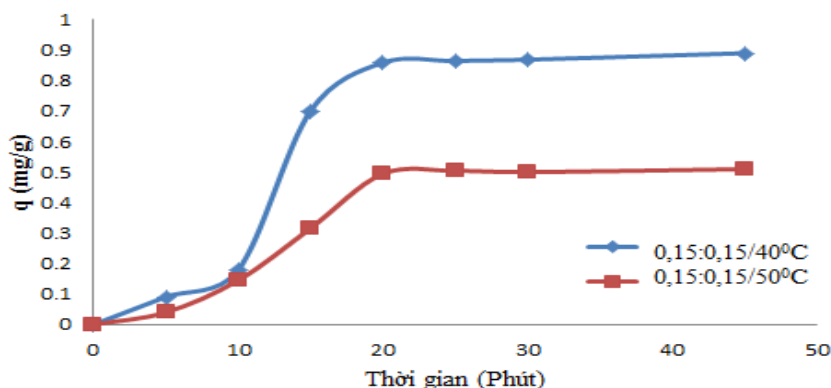
Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ benzen ban đầu đến khả năng hấp phụ benzen của THT.

TT	Nồng độ benzen đầu vào (ppmv)	Dung lượng hấp phụ cân bằng động của THT (mg/g)
1	21,8	0,7123
2	25,3	0,7307
3	39,4	0,8590

Từ kết quả cho tại bảng 3 có thể thấy rằng, khi thay đổi nồng độ benzen đầu vào trong khoảng nồng độ đã nghiên cứu không ảnh hưởng rõ rệt đến dung lượng hấp phụ của vật liệu.

* Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ benzen của THT

Quá trình thử nghiệm được tiến hành tại 40 và 50 °C, thời gian hấp phụ được khảo sát trong khoảng từ 5 đến 60 phút, đường cong tích lũy hơi benzen trên THT được cho tại hình 5 sau:



Hình 5. Đường cong tích lũy hơi benzen trên THT ở 40 và 50°C.

Từ kết quả khảo sát cho thấy, với tốc độ khí 0,3 lít/phút sau khoảng 30 phút thì hệ đạt cân bằng hấp phụ tương đương dung lượng hấp phụ cân bằng động tại 40 và 50 °C lần lượt là 0,8690 và 0,5098 mg/g. Đặc biệt, dung lượng hấp phụ cân bằng động thu được tại 40 °C lớn hơn nhiều so với tại 50 °C chứng tỏ quá trình hấp phụ hơi benzen của THT là quá trình hấp phụ vật lý.

4. KẾT LUẬN

Than hoạt tính Trà Bắc được nghiền sau đó được xử lý kiềm và axit có sự tồn tại của các pic với số sóng lần lượt đặc trưng cho các liên kết: - O-H (3442 cm⁻¹), - C=C (1630 cm⁻¹), - C-O (1072 cm⁻¹) và diện tích bề mặt riêng đạt 915,26 m²/g; kích thước lỗ mao quản nhỏ trung bình là 4,6125 nm.

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ hơi benzen cho thấy, quá trình hấp phụ hơi benzen của than hoạt tính là quá trình hấp phụ vật lý. Đối với khoảng nồng độ khảo sát của benzen nhỏ từ 20 đến 40 ppmv thì thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 30 phút, tốc độ dòng khí 0,3 lít/ phút tại 40 °C thì dung lượng hấp phụ cân bằng động đạt 0,8690 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Marsh Harry, Fransisco Rodriguez - Reinson, “Activated carbon”, Elsevier Spain, 2006.
- [2]. Isabel A.A.C. Esteves, Marta S.S. Lopes, Pedro M.C. Nunes, José P.B. Mota, “Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon” Separation and purification technology 62, 281, 2008.
- [3]. Wen-His Cheng, “Adsorption characteristics of granular activated carbon and SPME indication of VOCs breakthrough”, Aerosol and Quality research, Vol.8, N0.2, 178, 2008.

- [4]. Trần Quang Sáng, Đỗ Ngọc Khuê, Lê Huy Du, “Nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến khả năng hấp phụ than hoạt tính dạng bột”, Tạp chí Hóa học, T.49(3) 336, 2011.
- [5]. C.L. Chuang, P.C. Chiang, E.E. Chang, “Modeling VOCs adsorption onto activated carbon”, Chemosphere, 17, 2003.
- [6]. M.A. Lillo-Ródenas, D.Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, “Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations”, Carbon 43, 1758, 2005.
- [7]. Yuan Gao, Li LI, Jianjun Zhang, Wenjuan Shu and Liqiong Gao, “Simultaneous determination of triacetin, acetic ether, butyl acetate and amorolfine hydrochloride in amorolfine liniment by HPLC”, Pak.J. Pharm. Sci, Vol 25, No.2, 389, 2012.
- [8]. Abdulrahman Bahrami, Hosien Mahjub, Marzieh Sadeghian, Farideh Golbabaee, “Determination of Benzene, Toluene and Xylene concentrations in Air using HPLC developed method compared to Gas chromatography”, International Journal of Occupational Hygiene, Vol.3, No.1, 12, 2011.
- [9]. Frédéric Delage, Pascaline Pré, Pierre Le Cloirec, “Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption”, J. Environ. Eng 125, 1160, 1999.
- [10]. Huỳnh Thị Ngọc Trinh, Nguyễn Thị Yên Nhi, “Nghiên cứu cấu trúc và tính hấp phụ amonium trong nước của Than Trà Bắc”, Tạp chí Khoa học Công nghệ, số 6, 2012.
- [11]. Ransal R.C, Goyal M, “Activated carbon adsorption”, Taylor & Francis Group, USA, 2005.

ABSTRACT

STUDYING ON THE ADSORBABILITY OF BENZENE VAPOUR IN THE AIR OF THE TRA BAC ACTIVE CARBON

The Tra Bac active carbon was crushed up and selected 0,5 ÷ 1mm size particles. Then, these particles were treated by alkali and acid before studying on the adsorbability of benzene vapour in the air. The study results of the benzene adsorbability of the low concentrations are highly effective and suitable for absorbent materials applied in the passive absorbable processes in the military weapon and equipment factories and stores.

Keywords: Active carbon, Benzen, Adsorption.

Nhận bài ngày 31 tháng 08 năm 2016

Hoàn thiện ngày 20 tháng 9 năm 2016

Chấp nhận đăng ngày 26 tháng 10 năm 2016

Địa chỉ: Viện Hóa học - Vật liệu/ Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

**Email:* nguyenhuong0916@gmail.com.