

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HỆ XÚC TÁC NANO MgO-Co₃O₄/GRAPHEN OXIT ĐỂ XỬ LÝ AMONI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

SYNTHESIS OF NANO MgO-Co₃O₄/GRAPHEN OXIT COMBINATION TO TREAT AMONI IN WATER

Dương Anh Thanh¹, Nguyễn Cẩm Tú¹,
Hoàng Thị Tam¹, Phạm Thị Thu Giang^{2,*}

TÓM TẮT

Xúc tác MgO-Co₃O₄/Graphen oxit được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa trong hệ nhỏ giọt. Qua quá trình khảo sát một số đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp hiện đại như phương pháp xác định hình thái bề mặt của xúc tác (SEM), xác định thành phần nguyên tố có trong xúc tác (EDX), phương pháp đo BET, tán xạ tia X... Từ kết quả khảo sát đặc trưng vật liệu để chọn ra được xúc tác tối ưu, ứng dụng để xử lý amoni trong môi trường nước đồng thời khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý amoni trong môi trường nước bằng xúc tác được ozon hóa.

ABSTRACT

The catalyst MgO-Co₃O₄/Graphene oxide is synthesized by co-precipitation method in drip system. Through the process of surveying some catalytic characteristics by modern methods such as the method of determining the surface morphology of the catalyst (SEM), determining the elemental composition of the catalyst (EDX), the measurement method BET, X-ray scattering... From the results of the material characteristics survey to select the optimal catalyst, application to treat ammonium in water and at the same time examine the factors affecting the ammonium treatment process. in water with a ozonated catalyst.

¹Lớp Hóa 2 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công Nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: phamthugiang78@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, một trong những vấn đề ô nhiễm môi trường mà thế giới phải đối mặt đó là ô nhiễm amoni - nitơ trong môi trường nước. Sự ô nhiễm amoni diễn ra nhiều nơi trên thế giới. Đối với nhiều nước châu Âu đều khuyến dùng nước uống có hàm lượng ammonia nitơ < 0,5mg/l [3]. Tại Ấn Độ, giới hạn hàm lượng nitơ amoni trong nước uống là 1,5mg/l [4]. Nhật Bản không có quy định nào về lượng nitơ amoni trong nước uống và nước ngầm, trong khi giới hạn cho nitơ amoni trong nước thải là 100mg/l [5]. Tại Việt Nam, với amoni, trong nước ngầm tầng nông (3-10m), kết quả cho thấy có 21/37 công trình quan trắc có

hàm lượng cao hơn Tiêu chuẩn cho phép (0,1mg/l) hàm lượng cao nhất là 42,00mg/l tại Sơn Đồng, Hoài Đức, Hà Nội. Ngoài ra ô nhiễm amoni còn tồn tại nhiều nơi khác và phân bố rộng trên địa bàn Hà Nội như Đan Phượng, Tây Hồ, Phú Xuyên, Hoài Đức.... Các tỉnh khác cũng có hàm lượng amoni cao vượt ngưỡng tiêu chuẩn như Vĩnh Phúc, Bắc Ninh, Hải Dương, Hưng Yên, Thái Bình, Nam Định...[1]

Chế tạo hệ xúc tác hỗn hợp các oxit trên nền chất mang rắn để xử lý amoni trong môi trường nước. Hệ xúc tác đảm bảo thân thiện với môi trường, dễ thu hồi và có thể tái sinh lại xúc tác. Trong nghiên cứu này đã tiến hành tổng hợp vật liệu nano MgO-Co₃O₄/GO dạng nano không chiều (dạng hạt rắn) bằng phương pháp đồng kết tủa ứng dụng để xử lý amoni theo phương pháp ozon hóa xúc tác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

* Hóa chất: MgCl₂.6H₂O (Trung Quốc); CoCl₂.6H₂O (Trung Quốc); NH₄Cl khan (Trung Quốc); HCl 36,46% (Trung Quốc); NaOH rắn (Trung Quốc)

* Dụng cụ: Hệ nhỏ giọt, máy đo Uv-Vis, máy khuấy từ gia nhiệt, tủ sấy, tủ nung, hệ thống ozon hóa, các loại pipet, buret, bình tam giác, cốc, bình định mức.

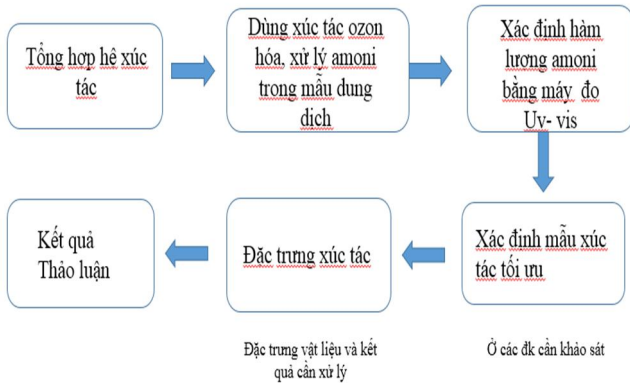




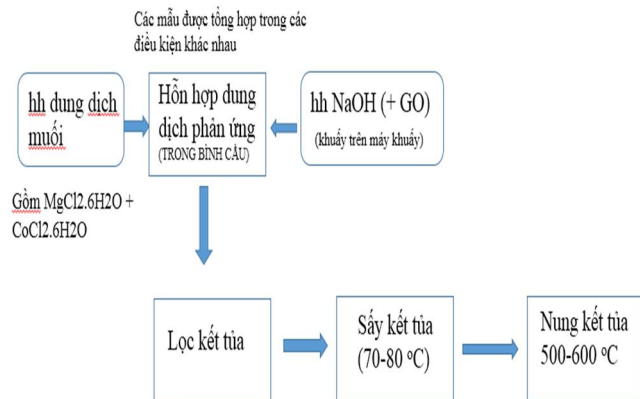
Hình 1. Hệ thiết bị tổng hợp vật liệu và thiết bị đo UV-Vis

2.2. Quá trình thực nghiệm

2.2.1. Quá trình chung



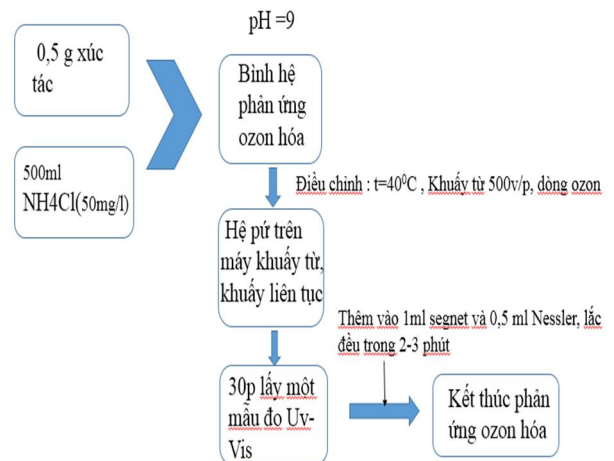
2.2.2. Quá trình tổng hợp xúc tác



Kết quả thu được : hỗn hợp sau nung có màu đen tuyền, dạng bột, và có độ mịn nhất định

- Cân chính xác 6,496g MgCl₂.6H₂O, cho vào cốc, định mức thành 50ml dung dịch muối MgCl₂.
- Cân chính xác 6,528g CoCl₂.6H₂O cho vào cốc 100ml, định mức thành 50ml dung dịch.
- Cân chính xác 3,84g NaOH khan, cho vào cốc 250ml, định mức thành 100ml dung dịch.
- Cân các khối lượng của graphene oxit lần lượt là 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%.

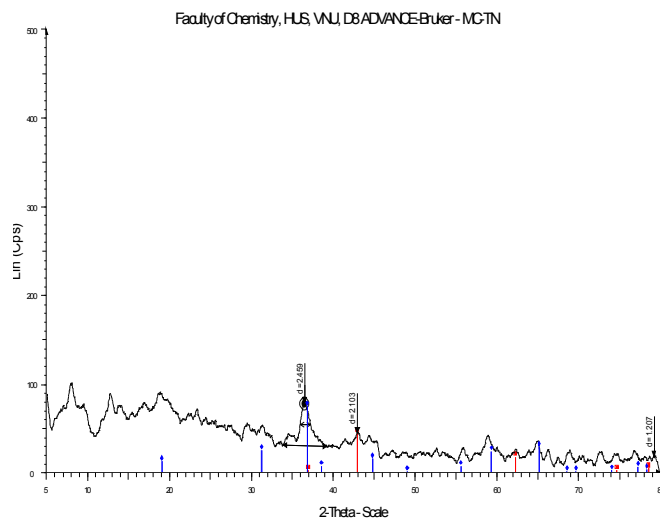
2.2.3. Quá trình xử lý



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

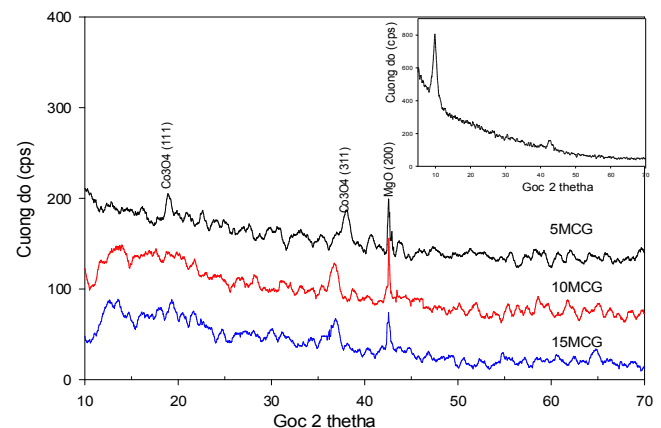
3.1. Đặc trưng của vật liệu

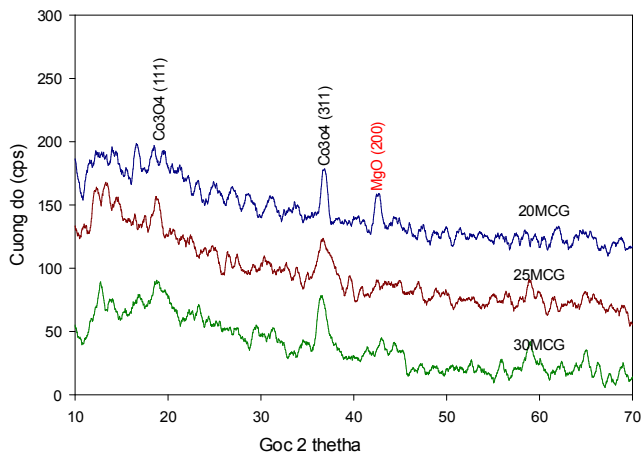
3.1.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X



Hình 2. Nhiễu xạ tia X của vật liệu chưa có GO

Nhiễu xạ tia X với mẫu vật liệu MgO-Co₃O₄ cho thấy được đỉnh pick của Co₃O₄ (2θ~37°) và MgO (2θ~ 42,9°; 62,3°) dạng khối lập phương.

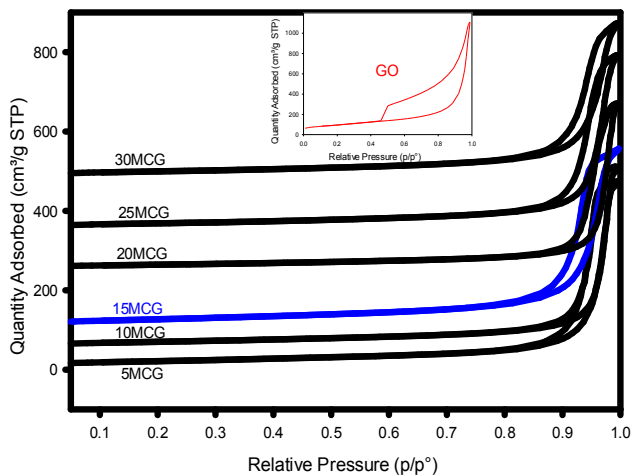




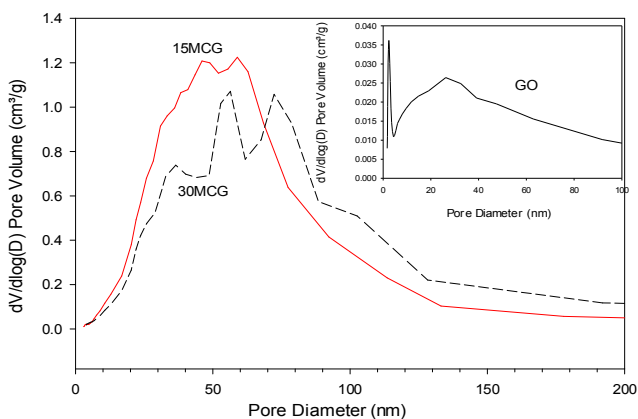
Hình 3. Giải đồ XRD của xMCG

Giải đồ cho thấy, với hàm lượng GO càng tăng thì Pick đặc trưng của MgO giảm dần đến không nhìn thấy rõ trên giải đồ, ngược lại, pick đặc trưng của Co₃O₄ tăng lên. Tại giải đồ XRD của vật liệu 15MCG cho các pick có cường độ gần như tương đương nhau, cho thấy đặc trưng của xúc tác rõ nhất.

3.1.2. Phương pháp đo BET



a) Đẳng nhiệt hấp phụ của xúc tác có GO



b) Đường phân bố mao quản của GO và xMCG

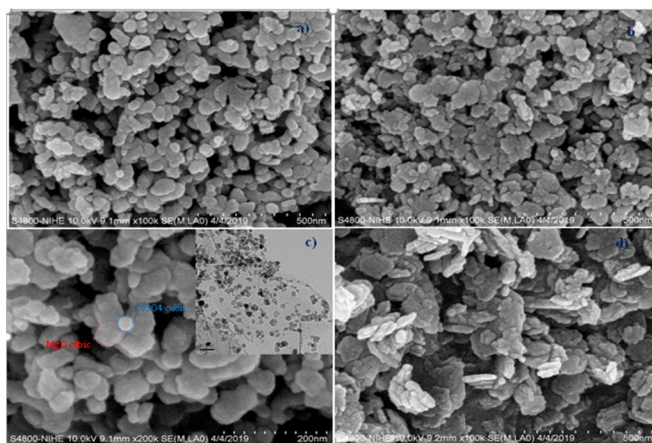
Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhà hấp phụ N₂, đường phân bố mao quản của GO và xMCG

Bảng 1. Các thông số đặc trưng của xMCG theo phương pháp BET

Thông số	MgO/Co ₃ O ₄	5MCG	10MCG	15MCG	20MCG	25MCG	30MCG
S _{BET}	42	70,6	74,7	95,4	51	66,5	68,6
V _{micropore}	0,001	0,007	0,005	0,008	0,003	0,002	0,004
V _{pore}	0,26	0,73	0,71	0,7	0,64	0,68	0,6
D _{nm}	19-24	30-39	34-40	24-30	38-48	31-40	28-34

S_{BET} cho thấy diện tích bề mặt của xúc tác đã giảm rất nhiều so với diện tích bề mặt mao quản của GO là 331 (m²/g). Qua ảnh chụp và bảng số liệu, có thể khẳng định, đã tổng hợp được xúc tác với kích thước nano và đưa thành công hỗn hợp oxit vào trong GO. Điều đó được chứng minh thông qua S_{BET} là 95,4 (m²/g) và D_{nm} là 24 - 30nm. Có thể kết luận được mẫu xúc tác 15MCG là mẫu xúc tác tối ưu nhất, cho hoạt tính xúc tác là tốt nhất.

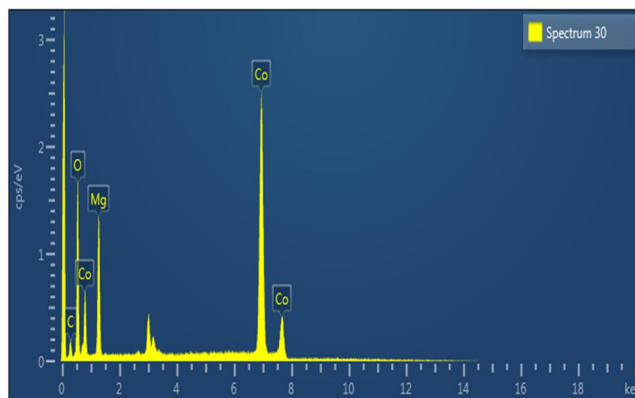
3.1.3. Ảnh chụp SEM của mẫu xúc tác 15MCG



Hình 5. Ảnh chụp SEM,TEM của mẫu xúc tác 15MCG

Từ ảnh SEM và TEM nhận thấy, với hàm lượng GO là 15MCG, MgO và Co₃O₄ phân tán khá tốt trên các lớp của GO, kích thước hạt nano oxit nằm trong khoảng từ 20 - 50nm. Các hạt nano MgO hình lục lăng có độ trật tự cao và đường kính lớn hơn hạt nano oxit Co₃O₄. Ảnh TEM vẫn cho thấy sự kết tập của các đám hạt tại rìa mép của GO, đây là nhược điểm của phương pháp đồng kết tủa khi tổng hợp các vật liệu nano composit.

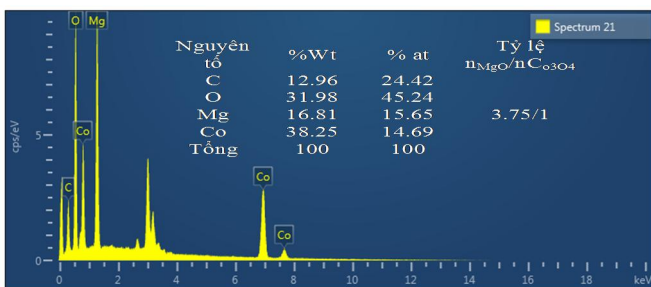
3.1.4. EDX



Nguyên tố	% Wt	% At
Mg	7.71	11.90
Co	76.52	48.73
O	12.72	29.85
C	3.05	9.52
Tổng	100.00	100.00

Hình 6. Thành phần nguyên tố trong mẫu xúc tác không chứa GO

Khi chưa có tác động của GO, vật liệu có tỷ lệ phần trăm các nguyên tố là Co, Mg, C, O. Tuy nhiên ngay từ đầu, khi không có tác động của GO, thì $n_{MgO}/n_{Co_3O_4} = 0,8$ thấp hơn rất nhiều so với mục đích ban đầu là tạo ra tỷ lệ $n_{MgO}/n_{Co_3O_4} = 4/1$.



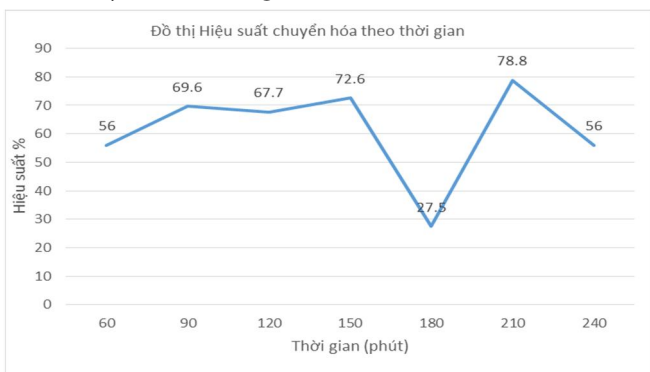
Hình 7. Kết quả phổ EDX của xúc tác 15MCG

Khi có mặt GO, thông qua bảng số liệu có thể thấy được tỷ lệ $n_{MgO}/n_{Co_3O_4} = 3,75/1$. Điều đó khẳng định GO có ảnh hưởng tới quá trình tạo ra các oxit.

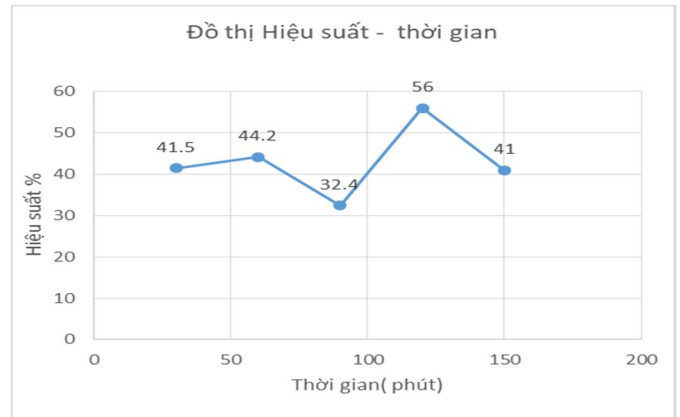
3.2. Khảo sát ảnh một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý amoni trong nước

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian

Qua đồ thị cho thấy, quá trình xử lý amoni trong môi trường nước phụ thuộc vào thời gian có mặt xúc tác ozon. Tuy nhiên đến một thời gian nhất định thì hoạt tính của xúc tác không còn, quá trình xử lý kết thúc. Trên đồ thị chỉ ra, trước khi đạt cực đại của quá trình xử lý, bên trong hệ phản ứng xảy ra các quá trình tái tạo, hấp phụ, các phản ứng khác,... làm cho hiệu suất xử lý giảm thấp, sau đó quá trình xử lý đạt cực đại. Sau đó, quá trình xử lý dừng lại do xúc tác mất hoạt tính. Khi đạt đến thời gian tối đa, nên thay xúc tác cũ, và thay vào đó lượng xúc tác mới.



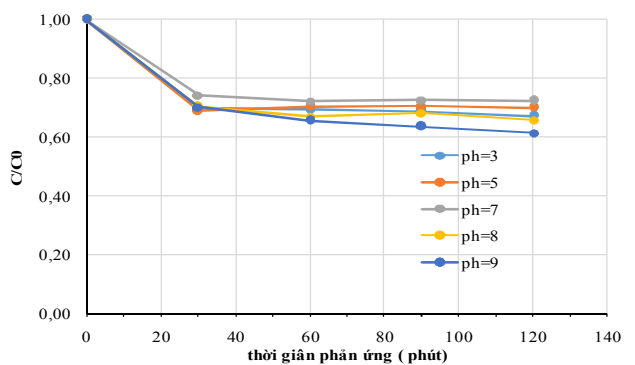
a) Vật liệu không có GO



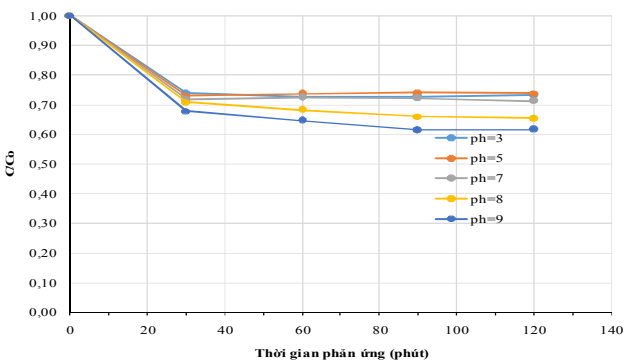
b) Vật liệu có GO (Xúc tác)

Hình 8. Đồ thị hiệu suất chuyển hóa amoni theo thời gian

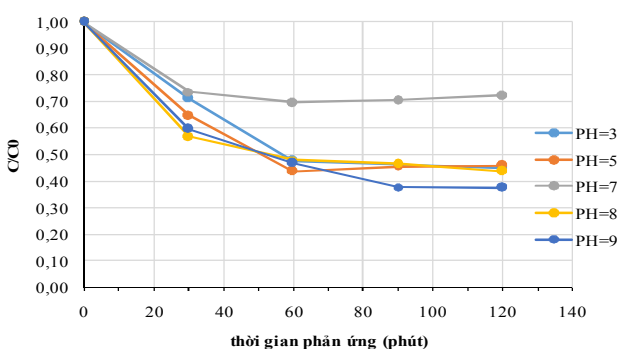
3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ



a) Nhiệt độ 30°C



b) Nhiệt độ 40°C



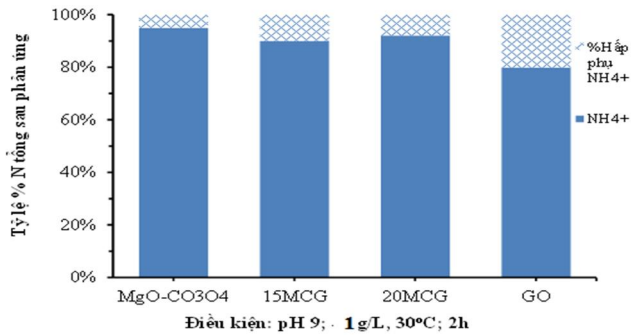
c) Nhiệt độ 60°C

Hình 9. Ảnh hưởng của nhiệt độ và pH đến quá trình xử lý amoni

Nhiệt độ càng cao thì quá trình xử lý amoni càng dễ dàng thực hiện, hiệu suất càng cao hơn, ở các điều kiện nhiệt độ và pH khác nhau, thì quá trình xử lý amoni luôn đạt hiệu suất cao nhất ở pH = 9. Tuy nhiên, với nhiệt độ quá cao thì không khả thi với điều kiện thực tế. Do đó, quá trình xử lý tối ưu ở điều kiện là 40°C.

3.3. Kết quả xử lý

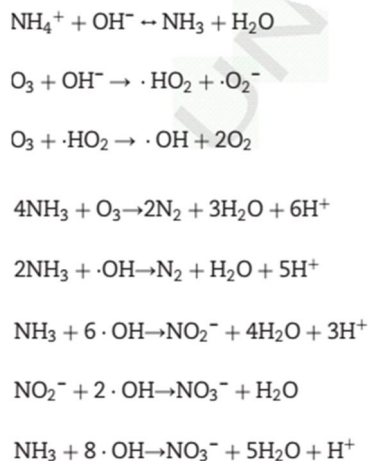
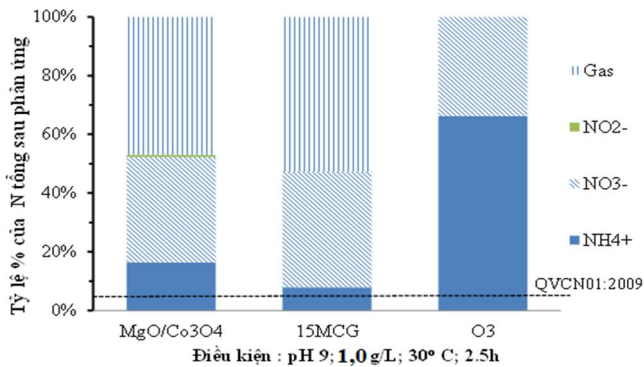
3.3.1. Khi chưa có quá trình ozon hóa



Hình 10. Khả năng hấp phụ amoni của xúc tác khi không có mặt ozon

Qua hình 10 cho thấy, khi chưa có mặt ozon, quá trình xử lý amoni trong nước của các mẫu được khảo sát trên đều là quá trình hấp phụ đơn thuần. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ rất thấp đạt khoảng được từ 15 - 20%.

3.3.2. Khi có quá trình ozon hóa



Hình 11. Hoạt tính của các xúc tác trong quá trình phân hủy NH₄⁺

Quá trình xử lý amoni trong nước khi có mặt ozon được biểu diễn như hình 11, thông qua cơ chế phản ứng trên. Khi có mặt xúc tác, tạo tiền đề tạo ra có gốc OH, tác nhân oxy hóa amoni tạo thành các sản phẩm. Đặc biệt, ưu điểm của quá trình xử lý này khi có tác nhân là ozon sẽ tạo ra sản phẩm khí, giảm được lượng tạo ra các sản phẩm độc hại như NO₃⁻, NO₂⁻. Đó là các tác nhân gây ô nhiễm thứ cấp, nếu với hàm lượng quá cao đi vào cơ thể sẽ gây bệnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2015. *Thông báo diễn biến tài nguyên nước dưới đất 6 tháng đầu năm 2013 và dự báo xu thế diễn biến tài nguyên nước dưới đất 3 tháng cuối năm 2013 và 3 tháng đầu năm 2014 của Trung tâm quan trắc và dự báo tài nguyên nước*. Hà Nội.

[2]. Sho-ichi Ichikawa, Lina Mahardiani, Yuichi Kamiya, 2014. *Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts*. Catal. Today 232, 192-19.

[3]. Twinkle Tayal, Dr. Prema KV, 2013. *Drinking water quality estimation using fuzzy logic technique*. International Journal of Research in Advent Technology, 1(5), 540-552.

[4]. *The Republic of Indonesia Health System Review*, Health Systems in Transition, 2017, Vol. 7 No. 1.

[5]. Lina, Mahardiani, 2016. *Cobalt oxide (Co₃O₄) as an active and selective catalyst for catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water*. Hokkaido University.