

TỔNG HỢP SƠN XÚC TÁC QUANG HOÁ VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN THỰC TẾ KHI XỬ LÝ 2,4-D TRONG NƯỚC

Đến tòa soạn 21 - 1 - 2015

Hoàng Hiệp, Nguyễn Trường Sơn, Nguyễn Hoàng Sơn

Khoa Môi trường, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

Lê Thanh Sơn

Khoa Hoá học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

PREPARATION OF THE PAINTABLE PHOTOCATALYST AND INVESTIGATION INTO REAL CONDITIONS IN 2,4-D DEGRADATION IN WATER

Paintable TiO₂ photocatalyst was prepared by using inorganic binder. The product have good properties (SEM, and other physical methods). In this research, the support material were assessed by 2,4-D degradation reaction in aqueous. This report also showed the suitable photocatalyst layer on support materials is two layer and the effect of aeration on enhancement of reaction rate is the pollutant diffusion go into and go out the surface of catalyst only.

Keywords: *support materials, paintable photocatalyst, diffusion, water treatment.*

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, công nghệ và vật liệu nano đã được ứng dụng để chế tạo ra nhiều loại vật liệu mới có tính năng đặc biệt như nano composite, ứng dụng trong công nghiệp chế tạo vi mạch và bán dẫn hoặc nano xúc tác quang hóa.... Trong đó xúc tác quang hóa là một trong những lĩnh vực phát triển nhanh và có nhiều ứng dụng trong đời sống. Với những đặc tính tuyệt vời như trên các loại sơn xúc tác quang hóa TiO₂ đã được kỳ

vọng là sản phẩm lý tưởng để làm sạch môi trường trong thế kỷ 21.

Việc sử dụng xúc tác quang hóa trong xử lý nước đã có rất nhiều nghiên cứu trong nước và quốc tế, tập trung vào mở rộng vùng ánh sáng sang vùng khả kiến, [1, 2] và giảm khả năng tái kết hợp của điện tử và lỗ trống bằng cách điều chế, pha tạp hoặc biến tính xúc tác [3-5]. Do đó ra nhiều loại xúc tác mới có hoạt tính tốt. Nhưng các sản phẩm xúc tác điều chế ra thường ở dạng bột nên gặp nhiều hạn chế trong việc xây dựng mô

hình công nghệ phù hợp để xử lý môi trường, do đó không được triển khai nhiều trong thực tế. Mặt khác theo cơ chế xúc tác thì để tăng hoạt tính xúc tác cần phải tăng bề mặt tiếp xúc với nguồn sáng [6]. Do vậy nếu chế tạo xúc tác này ở dạng sơn và có thể sơn phủ trên một số bề mặt sẽ tạo ra nhiều lớp phủ đa dụng có khả năng xử lý nước, làm sạch không khí, diệt khuẩn, chống rêu mốc, hoặc các lớp phủ chống bám dính và tự làm sạch. Từ đó mở ra khả năng ứng dụng cao, đưa những thành tựu nghiên cứu xúc tác quang hoá trong việc xử lý các chất ô nhiễm vào cuộc sống.

Trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ tập trung vào việc ứng dụng sản phẩm sơn quang hoá trong xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước. Các thí nghiệm cũng sẽ được thử nghiệm đối với một số vật liệu mang đồng thời đánh giá một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của sơn xúc tác.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu và dụng cụ

Sử dụng CuO/TiO_2 [7] để làm tiền chất, CaO và MgO , và NaOH 2M, CH_3COOH 2M, và 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) đều là các hoá chất tinh khiết nhập của Sigma Adrich

Dụng cụ, thiết bị: Máy đo cường độ ánh sáng, máy đo DO, máy đo pH, nhiệt độ, máy khuấy từ gia nhiệt, đèn UV, bộ thiết bị đo COD (Hach), máy HPLC/UV.

2.2. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu

Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp đo SEM tại khoa lý Đại học KHTN, đo BET tại viện hoá công nghiệp. Ngoài ra còn sử dụng một số phương pháp khác theo TCVN.

2.3. Nghiên cứu hoạt tính của sơn xúc tác CuO/TiO_2 .

Sơn xúc tác được sơn lên bề mặt vật liệu mang với các lớp khác nhau, sau đó được kiểm tra hoạt tính bằng phân huỷ chất ô nhiễm. Trong điều kiện ánh sáng UV và ánh sáng mặt trời.



Hình 1: Mô hình thí nghiệm đánh giá hoạt tính sơn xúc tác

Phản ứng được tiến hành với 50 lít dung dịch 2,4-D nồng độ 20 ppm và các tấm vật liệu được sơn xúc tác quang trong điều kiện khuấy trộn bằng máy xúc khí. (thí nghiệm lặp lại với 6 bể trong cùng điều kiện).

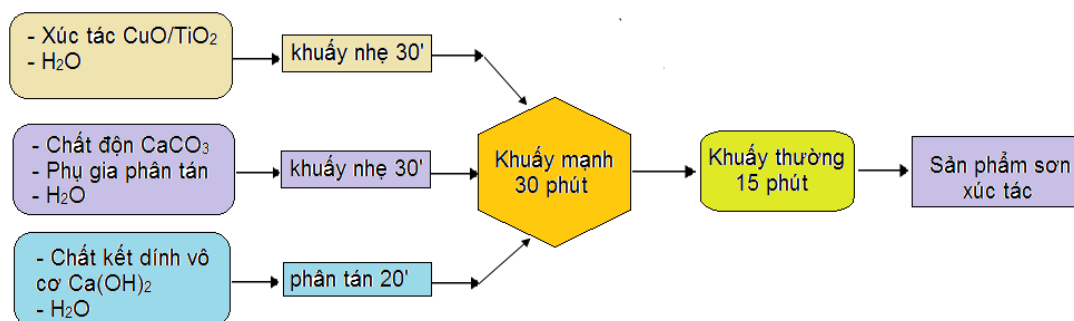
Các mẫu phân huỷ quang hoá được lấy ra đem phân tích bằng máy HPLC. Trước khi phân tích, dung dịch mẫu được li tâm và lọc để loại bỏ các phân tử rắn. Nồng độ của 2,4-D trong mẫu được xác định bằng hệ thống HPLC với đầu dò UV ở 283nm, Cột Zipax SAX (duPont) 50cm x 2mm ID). Phòng thí nghiệm trung tâm, Khoa CNTP, Học viện Nông nghiệp Việt nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng qui trình điều chế sơn xúc tác

Vật liệu xúc tác CuO/TiO_2 được điều chế bằng phương pháp ngâm tẩm. [7]

Dựa vào các tài liệu tham khảo [8] chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo sơn xúc tác TiO_2 trong phòng thí nghiệm, quy trình được trình bày tại hình 1.



Hình 2: Sơ đồ điều chế sơn xúc tác quang hoá

Có thể mô tả quá trình này như sau

- **Bước 1:** Phân tán bột nano trong nước (30% lượng nước còn lại theo tính toán cấp phối). Việc phân tán này được thực hiện bằng cách kết hợp khuấy và phân tán bằng máy rung siêu âm trong vòng 30 phút. Sau đó hệ phân tán nano này được trộn với dung dịch phụ gia ở bước 2 và được khuấy tốc độ cao (tốc độ 8000 v/phút) trong thời gian 30 phút.

- **Bước 2:** Phụ gia phân tán, chất độn được pha vào nước thành dung dịch rồi khuấy nhẹ trong 30 phút.

- **Bước 3:** Trong thời gian khuấy tốc độ cao thì cho dần lượng kết dính vô cơ (trong nghiên cứu này ta sử dụng $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cho đến khi đạt được một hệ phân tán đồng nhất.

- **Bước 4:** Giảm tốc độ khuấy, trong bước này có thể bổ xung polysiloxan (tỉ lệ từ 2-10%, để tăng cường tính bám dính) vào để tạo thành hỗn hợp sơn. Quá trình này chỉ cần khuấy bình thường 1000 v/phút. Sau bước 4 chúng ta thu được hỗn hợp xúc tác quang.

Với cách làm trên chúng ta đã phân tán bột nano TiO_2 một cách hiệu quả bằng việc kết hợp phân tán rung siêu âm với phân tán

khuấy tốc độ cao tạo ra một hỗn hợp đồng đều giữa các hạt nano TiO_2 , chất độn và các thành phần khác.

3.2. Các kết quả đặc trưng tính chất của sơn xúc tác

Sản phẩm sơn xúc tác thu được đã được kiểm tra bằng một số phương pháp để đặc trưng sơ bộ tính chất hoá lý. Các kết quả như dưới đây:

Tính chất ngoại quan TCVN 6934-2001: Trắng

Độ mịn (um) TCVN 2091-1993: $45\mu\text{m}$

Thời gian khô TCVN 6934-2001:

- Khô bề mặt: 15 phút

- Khô hoàn toàn: 120 phút

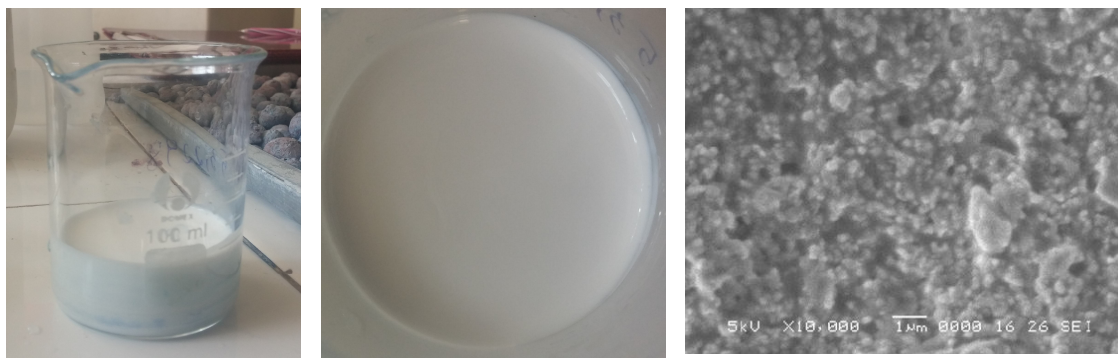
Kích thước hạt: 23 nm

Diện tích bề mặt BET: $47.1 \text{ m}^2/\text{g}$

Thể tích lỗ rỗng: $0.661 \text{ cm}^3/\text{g}$

Kích thước mao quản trung bình: 51.9 nm

Kết quả ảnh SEM chụp bề mặt sơn nano ở hình 3 đã chứng tỏ sự phân tán khá đồng đều giữa các thành phần của sơn.



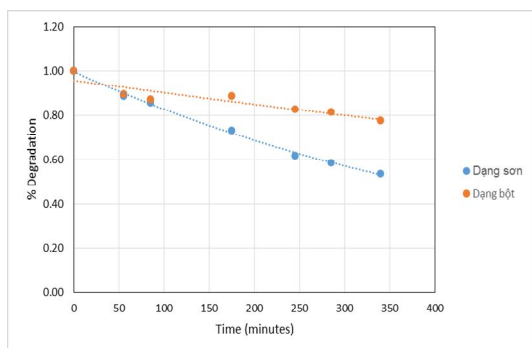
Hình 3: Ảnh chụp ngoại quan, và ảnh chụp SEM bề mặt của sơn xúc tác quang

3.3. Nghiên cứu hoạt tính của sơn xúc tác CuO/TiO_2 .

Sơn xúc tác được sơn lên bề mặt vật liệu mang với các lớp khác nhau, sau đó được kiểm tra hoạt tính bằng phân hủy chất ô nhiễm. Trong điều kiện ánh sáng UV và ánh sáng mặt trời.

3.3.1. So sánh hiệu quả xúc tác của dạng sơn và dạng bột

Trong thí nghiệm này chúng tôi lấy một lượng sơn và lượng bột có cùng khối lượng (150g), lượng sơn được phun 2 lớp trên bề mặt vật liệu mang. Lượng bột được hoà tan trực tiếp vào dung dịch. Sau đó tiến hành thí nghiệm trong cùng một điều kiện nguồn sáng. Kết quả thu được trình bày ở hình 3:



Hình 4: So sánh hiệu quả xúc tác ở dạng sơn và dạng bột

Ta có thể thấy rằng hiệu quả của xúc tác ở dạng sơn cao hơn ở dạng bột, chứng tỏ rằng cùng một lượng xúc tác, nhưng khi được mang lên vật liệu mang và được tiếp xúc với ánh sáng thường xuyên hơn thì có hiệu quả tốt hơn so với việc sử dụng dạng bột. Điều này có thể được giải thích do dạng bột bị phân tán đều trong bể và việc tiếp xúc với nguồn sáng thường chỉ tập trung ở một số hạt trên bề mặt, phần còn lại nằm sâu trong thể tích bể nên không hấp thụ được ánh sáng thường xuyên nên giảm khả năng sinh ra gốc OH. Do vậy hoạt tính xúc tác bị giảm.

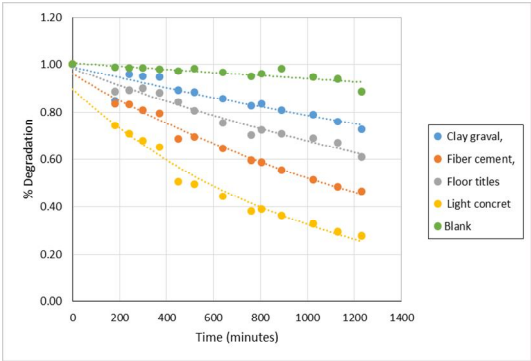
3.3.2. Khảo sát vật liệu mang

Trong thí nghiệm này chúng tôi sơn 2 lớp sản phẩm sơn xúc tác trên các vật liệu mang khác nhau sau đó tiến hành phản ứng phân hủy chất ô nhiễm 2,4-D trong điều kiện chiếu đèn UV (40W) trong điều kiện có khuấy.

Các vật liệu mang được lựa chọn từ loại vật liệu xây dựng có bán sẵn trên thị trường, dưới đây là một số thông số kỹ thuật.

<i>Hạt sét nung (Clay gravel)</i>	<i>Tấm xi măng sợi (Fiber cement)</i>	<i>Gạch lát nền (Floor tiles)</i>	<i>Gạch bê tông nhẹ (Light concrete)</i>
Hạt tròn, đường kính: 5-10 mm Tỉ trọng: 500-600 kg/m ³ Khả năng chịu nén: 2.5 - 3.3 Mpa Khả năng hấp thụ H ₂ O: 10-15%	Dạng tấm phẳng, tỉ trọng: 1100 - 1450 kg/m ³ Khả năng chịu nén: 5- 8 MPa Khả năng hấp thụ H ₂ O: 2-6%	Dạng tấm phẳng, tỉ trọng: 1250 - 1800 kg/m ³ Khả năng chịu nén: 7-10 MPa Khả năng hấp thụ H ₂ O: 3-8%	Tỉ trọng: 650 - 750 kg/m ³ Khả năng chịu nén: 5- 10 MPa Khả năng hấp thụ H ₂ O: 10-15%

Kết quả được trình bày ở hình 5:



Hình 5: Hiệu quả xúc tác trên một số vật liệu mang khác nhau

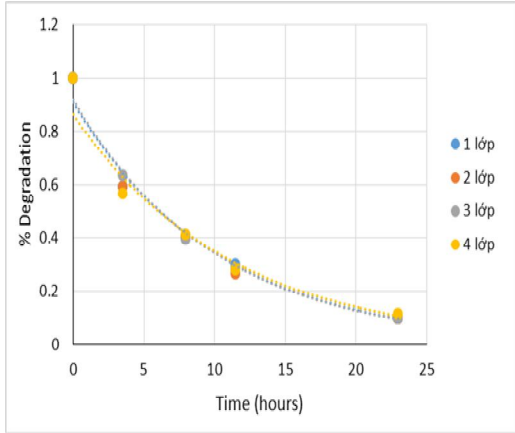
Kết quả chỉ ra rằng vật liệu xi măng nhẹ (*light concret*) có hiệu quả cao nhất, Tại vì bề mặt vật liệu này có cấu trúc xốp rỗng hơn các vật liệu khác, nên sau khi phủ lớp sơn xúc tác lên vẫn tạo được một bề mặt có diện tích riêng lớn. Tuy nhiên vật liệu này có độ bền thấp, liên kết yếu nên hay bị gãy vỡ vụn, khó vận chuyển (chụp ảnh).

Hiệu quả thứ hai là bề mặt của vật liệu tấm xi măng sợi (*fiber cement*), chịu nước. Đây là sản phẩm tấm Panel thường dùng trong xây dựng làm vách ngăn tường. Có đặc điểm mỏng (5 mm), bền, chịu nước, dễ vận chuyển và giá thành rẻ. (chụp ảnh) Hiệu quả thì đáp ứng tương đối tốt. Nên chúng

tôi chọn vật liệu này để tiếp tục khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả sơn xúc tác. Hai vật liệu còn lại là gạch lát sàn và viên sét nhẹ cũng được thử nghiệm nhưng hiệu quả không cao.

3.3.3. Ảnh hưởng của số lớp xúc tác đến hiệu quả xử lý.

Lấy các tấm sợi xi măng (*fiber cement*), phun các lớp xúc tác lần lượt là 1,2, 3, 4, lớp tiến hành phản ứng theo mục 2.3. Kết quả thu được trình bày trên hình sau:



Hình 6: Ảnh hưởng của lớp sơn xúc tác đến hiệu quả phân hủy chất ô nhiễm.

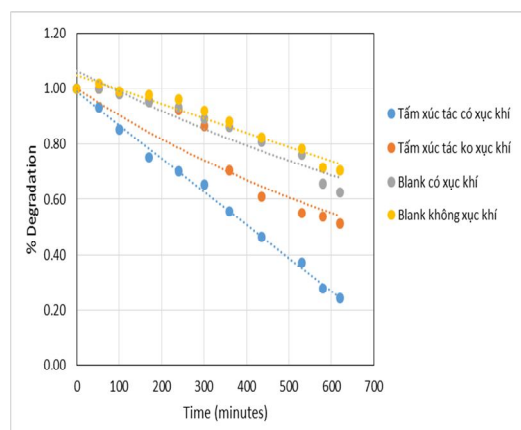
Kết quả cho thấy khi sơn xúc tác lên bề mặt chất mang với các lớp khác nhau thì hiệu quả xử lý chất ô nhiễm khác nhau không

đáng kể. Điều này chỉ ra rằng, sự phân bố của các lớp sơn đồng đều trên bề mặt chất mang là khá tốt. Trong thực tế nếu sơn 4 lớp thì sự liên kết của lớp ngoài cùng không được chắc chắn, dễ bị bong ra. Do vậy để đảm bảo về độ bền lớp sơn, và tính kinh tế chúng tôi đề nghị phương án sơn 2 lớp trên chất mang.

3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của xúc khí và không xúc khí đến hiệu quả xúc tác

Theo một số tài liệu tham khảo, vấn đề xúc khí cung cấp O₂ vào trong bể phản ứng liệu có ảnh hưởng đến hiệu quả phân huỷ chất ô nhiễm hay không? Do vậy, với ý tưởng đó chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của sự xúc khí đến hiệu quả xúc tác.

Thí nghiệm được bố trí như sau: các vật liệu mang (fiber cement) đều được sơn 2 lớp, sau đó tiến hành xử lý với 1 bể có xúc khí và một bể không xúc khí. Làm tương tự với mẫu trắng, kết quả thu được biểu diễn trên hình 7.



Hình 7: Ảnh hưởng của điều kiện xúc khí đến hiệu quả xử lý nước bằng xúc tác

Qua kết quả thu được ta nhận thấy, thí nghiệm xúc khí có tốc độ phân huỷ nhanh hơn so với không xúc khí. Việc đó có thể giải thích rằng khi xúc khí lượng O₂ tăng

cao, sẽ góp phần vào việc ô xi hoá chất ô nhiễm làm tốc độ phản ứng nhanh hơn. Hoặc việc xúc khí sẽ tăng cường sự tuần hoàn đối lưu của bể phản ứng, vận chuyển các chất ô nhiễm đến bề mặt xúc tác, xảy ra phản ứng phân huỷ, sau đó khuếch tán ra khỏi bề mặt xúc tác, quá trình đó lặp lại liên tục sẽ mang lại hiệu quả tốt hơn trường hợp không xúc khí. Nhưng qua kết quả của mẫu trắng (không có xúc tác) thì bể có xúc khí và không xúc có tốc độ chênh nhau không nhiều. Do vậy có thể khẳng định rằng vai trò của O₂ trong việc phân huỷ là không đáng kể. Nên việc tăng cường hiệu quả chủ yếu là do sự khuấy trộn đối lưu của bể phản ứng.

4. KẾT LUẬN

- Đã đưa ra qui trình điều chế được sơn xúc tác TiO₂ bằng cách sử dụng các chất kết dính vô cơ. Sản phẩm được đặc trưng bằng một số phương pháp hoá lý khác nhau và cho kết quả tốt.

- Đã lựa chọn vật liệu mang phù hợp cho sơn xúc tác để các nguồn xử lý nước ô nhiễm chất hữu cơ. Đó là tấm sợi xi măng (Fiber cement), kích thước mỏng (5mm), bền, chịu nước giá rẻ và dễ vận chuyển.

- Nghiên cứu cũng đã kiểm tra một số vấn đề công nghệ như số lớp sơn xúc tác tối ưu, ảnh hưởng của quá trình xúc khí và không xúc khí làm tiền đề cho việc xây dựng mô hình xử lý nước bằng quang xúc tác phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xiang-Zhong Shen, Zhi-Cheng Liu, Shan-Mei Xie, Jun Guo (2009) "Degradation of nitrobenzene using titania photocatalyst co-doped with nitrogen and

- cerium under visible light illumination” J. Hazardous Materials V.162, Issues 2–3, 15, Pages 1193–119
2. Y.H. Tseng, D.S. Sun, W.S. Wu, H. Chan, M.S. Syue, H.C. Ho, H.H. Chang, (2013) “Antibacterial performance of nanoscaled visible-light responsive platinum-containing titania photocatalyst in vitro and in vivo”. *Biochim-ica et Biophysica Acta* 1830 3787.
 3. Mantan M., Pramoch R., Sumaeth C., Erdogan G. (2004) “Effect of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products” *J. Chemical Engineering* 97 241-248
 4. B. Reddy, G. Reddy, K. Rao, I. Ganesh and J. Ferreira, (2009) “Characterization and photocatalytic activity of TiO₂-MxO_y (MxO_y=SiO₂, Al₂O₃, and ZrO₂) mixed oxides synthesized by microwave-induced solution combustion technique”, *Mater. Sci.* 44(18), 4874-4882.
 5. S. Yang, W. Zhua, J. Wang and Z. Chen, (2008) “Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor”, *J. Hazard. Mater.* 153(3), 1248-1253
 6. Hsien Y.H., Wang K. H., Ko R. C., and Cang C. Y., (2000) “Photocatalytic degradation of wastewater from manufactured fiber by titanium dioxide suspension in aqueous solution: a feasibility study” *Water Science Technology*, 42, 95-99.
 7. Hoàng Hiệp, Lê Thanh Sơn, Nguyễn Trường Sơn, Ngô Thị Thu Hương, (2014) “Nghiên cứu hoạt tính của một số vật liệu TiO₂ pha tạp ô xít kim loại ở tỉ lệ khác nhau và khả năng phân huỷ hợp chất thuốc bảo vệ thực vật trong nước” *Tạp chí khoa học ĐHQG Hà Nội*, Tập 30, số 5S, 216-222
 8. Ji Zhijiang, (2007) “*Nano-material and Functional Coating*”, Báo cáo hội thảo Application of Nano Photo-Catalyzing Technology on Building Coating, VIBM-CBMA, Hà Nội.