

## NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH BỀ MẶT $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BẰNG KCl ỨNG DỤNG TRONG XÚC TÁC XỬ LÝ NƯỚC

Huỳnh Thị Kiều Xuân, Nguyễn Ngọc Khánh Vân, Nguyễn Hữu Khánh Hưng

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 08 tháng 01 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 07 năm 2009)

**TÓM TẮT:** Nguyên liệu ban đầu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng phương pháp phân hủy nhiệt muối bicromat và biến tính bằng cách sốc nhiệt với KCl nóng chảy ở 800°C ở các thời gian khác nhau. Dữ liệu XRD cho thấy các mẫu biến tính vẫn có cấu trúc  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, không thấy dấu hiệu xuất hiện của pha khác. Dữ liệu XPS cũng chỉ cho thấy lượng vết của Cl trên bề mặt. Các hạt tinh thể tương đối đồng đều ở trạng thái tự hợp với kích thước hạt khoảng 20 nm.

Các mẫu biến tính có hoạt tính xúc tác cao hơn các mẫu ban đầu. Trong phản ứng oxi hóa congo đỏ bằng oxigen không khí cao nhất là 95,08% so với 69,80% của mẫu xúc tác không biến tính và 0,81% khi không có mặt xúc tác. Trong xử lý nước kênh Nhiêu Lộc (Thị Nghè, thành phố Hồ Chí Minh), kết quả sử dụng xúc tác tốt nhất là sau 3 ngày xử lý, COD của nước thải chỉ còn 9,84 mgO<sub>2</sub>/L.

### 1. GIỚI THIỆU

Crom(III) oxid có vai trò xúc tác đặc trưng là hoạt hóa oxigen cho nhiều phản ứng oxi hóa-khử, Mặc dù hoạt tính của Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được nhiều công trình nghiên cứu và các kết quả ứng dụng khả năng xúc tác của Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được khẳng định, xu hướng hiện nay lại mong muốn tăng cao hơn nữa hoạt tính của Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng những hình thức biến tính khác nhau. Một trong những biện pháp sử dụng là halogen hóa một phần Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nhằm biến tính bề mặt Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, làm gia tăng các tâm hoạt hóa của xúc tác. Các phương pháp đã công bố tập trung chủ yếu vào việc sử dụng tác nhân halogen hóa dưới dạng khí trên bột oxid crom. Việc sử dụng hỗn hợp Cl<sub>2</sub> và O<sub>2</sub> có thể thu được sản phẩm là CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hoặc CrCl<sub>3</sub> tùy theo điều kiện phản ứng [2,3] Biện pháp clor hóa Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng HCl cho hiệu suất clo hóa bề mặt thấp, chỉ vài %Cl trên bề mặt Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau nhiều giờ phản ứng. Hệ thống thiết bị an toàn với môi trường cho các phản ứng có pha khí ăn mòn cao là vấn đề cần quan tâm. Một số phương pháp fluor hóa đáng chú ý trong đó có phản ứng pha rắn fluor hóa Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub> hình thành các pha CrO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> trên bề mặt có hoạt tính xúc tác oxi hóa cao hơn Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1,4]. Nghiên cứu này cho thấy có thể thực hiện thể halogen bằng phản ứng pha rắn. Trong phạm vi đề tài này, chúng tôi tiến hành biến tính Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng KCl khan và khảo sát hoạt tính xúc tác của chúng trên cơ sở phản ứng oxi hóa bằng oxigen không khí đối tượng congo đỏ trong phòng thí nghiệm và trên đối tượng thực tế là nước kênh Nhiêu Lộc.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Phương pháp tạo mẫu

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế bằng cách nung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ở 300°C. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được biến tính bằng phản ứng sốc nhiệt với KCl nóng chảy trong một thời gian ngắn. Hòa tan hoàn toàn KCl vào nước với lượng tối thiểu rồi trộn đều với Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đúng theo tỉ lệ cần thiết. Tiến hành sấy khô hỗn hợp thô ở 120°C. Nung hỗn hợp khô ở nhiệt độ 800°C trong 5–10 phút. Ở nhiệt độ này KCl đã nóng chảy. Sau đó mẫu được rửa bằng nước cất cho đến khi có phản ứng âm tính khi kiểm tra Cr(VI) và Cl<sup>-</sup> và được sấy khô ở 120°C trong 2 giờ.

Mẫu được ký hiệu dựa vào thành phần khối lượng KCl: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> như sau

Ký hiệu	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
mKCl: mCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1	0,8:1	0,6:1	0,4:1	0,2:1

**2.2. Phương pháp khảo sát cấu trúc và hình thái tinh thể của sản phẩm biến tính**

Cấu trúc tinh thể của các sản phẩm rắn được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Siemens D5000 với nguồn K $\alpha$  Cu. Hình thái hạt pha rắn được đánh giá qua ảnh Kính hiển vi điện tử quét (SEM) thực hiện trên máy Hitachi S4800 FESEM và qua ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy JEM 1400.

**2.3. Phản ứng khảo sát hoạt tính xúc tác**

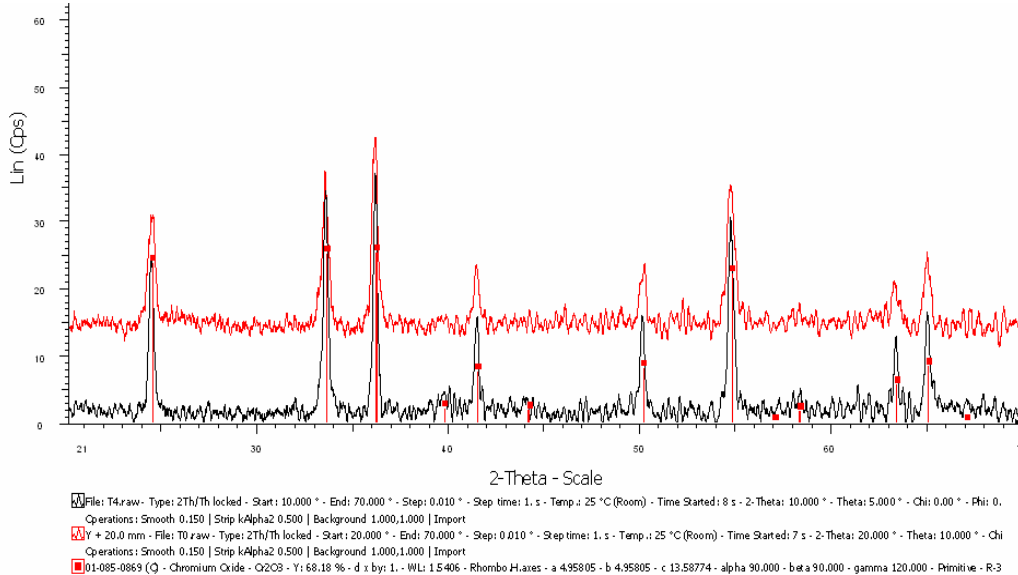
Hoạt tính xúc tác của các mẫu sản phẩm được nghiên cứu trên cơ sở phản ứng oxi hóa congo đỏ bằng oxygen không khí tại điều nhiệt độ và áp suất phòng. Nồng độ congo đỏ ban đầu được cố định là 24,8mg/l, lượng xúc tác sử dụng là 3g/l, không khí được sục liên tục qua hệ thống trong suốt quá trình phản ứng. Hệ số chuyển hóa congo đỏ được đánh giá bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 490nm ở pH 8,6.

Phản ứng xử lý nước kênh Nhiêu lộc cũng được tiến hành dưới cùng điều kiện, mức độ xử lý được đánh giá qua chỉ số COD.

**3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN**

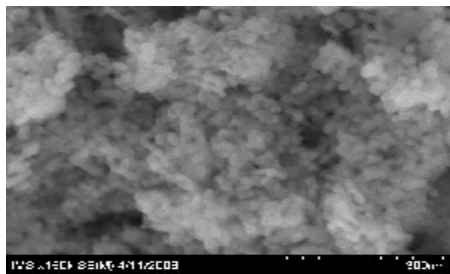
**3.1. Khảo sát cấu trúc và hình thái tinh thể**

Phổ nhiễu xạ tia X XRD của các mẫu khảo sát cho thấy các mẫu tinh thể trước và sau khi biến tính bằng cách sốc nhiệt với KCl nóng chảy đều có cấu trúc  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Không thấy dấu hiệu xuất hiện của pha khác như CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>,... Phổ XRD còn cho thấy tinh thể mẫu có cấu trúc bất ổn định và có kích thước hạt rất nhỏ. Tuy nhiên các mẫu biến tính có cấu trúc ổn định hơn và kích thước hạt lớn hơn.

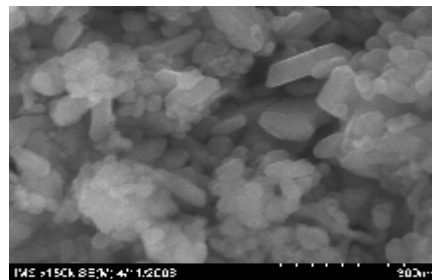


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu T0 và T4

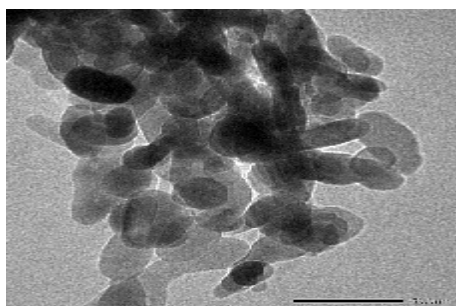
Các nhận xét về hình thái tinh thể này cũng được tái xác nhận qua việc đo kích thước hạt bằng phương pháp BET và ảnh SEM, TEM.



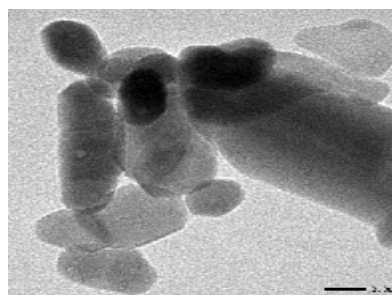
Hình 2. Ảnh chụp SEM của mẫu T0



Hình 3. Ảnh chụp SEM của mẫu T4



Hình 4. Ảnh chụp TEM của mẫu T0



Hình 5. Ảnh chụp TEM của mẫu T4

Kích thước hạt của mẫu T0 phân bố trong khoảng gần 20 nm, trong khi các hạt tinh thể của mẫu T4 có kích thước lớn hơn 20 nm. Các hạt tinh thể của mẫu T0 khá đồng đều, trong khi các hạt của mẫu T4 đã xuất hiện nhiều hạt có kích thước lớn hơn hẳn. Diện tích bề mặt riêng xác định bằng BET của mẫu T4 biến tính giảm 20,4% so với mẫu T0 chưa biến tính (từ 39,37 xuống 31,33 m<sup>2</sup>/g)

Như vậy, khi sốc nhiệt với KCl nóng chảy đã có sự tái kết tinh của mẫu khiến cho tinh thể có cấu trúc ổn định hơn và kích thước hạt lớn hơn phù hợp với kết quả phân tích XRD.

**Bảng 1.** Diện tích bề mặt riêng của các mẫu T0 và T4 đo bằng BET

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g
T0	39,37
T4	31,33

### 3.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác qua sự oxy hóa congo đỏ

*Khảo sát khả năng oxy hóa congo đỏ bằng oxigen không khí khi không có xúc tác*

Để so sánh chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng oxy hóa congo đỏ bằng oxigen không khí khi không có xúc tác. Hiệu suất chuyển hóa congo đỏ sau 180 phút rất thấp, chỉ khoảng 0,81%, xem như không đáng kể.

*Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng KCl:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khi tiến hành biến tính xúc tác*

Sau 180 phút phản ứng, hiệu suất chuyển hóa congo đỏ hầu như không đổi. Mẫu xúc tác biến tính T4 cho hiệu suất chuyển hóa cao nhất là 95,08% so với 70,81% của mẫu xúc tác không biến tính.

**Bảng 2.** Hiệu suất chuyển hóa congo đỏ theo thời gian khi có mặt xúc tác

t, phút	0	30	60	90	120	150	180
T0	0,00	38,93	54,03	59,73	66,11	71,48	70,81
T1	0,00	34,32	37,29	54,13	62,71	70,63	70,96
T2	0,00	34,23	38,59	51,01	62,08	70,81	71,14
T3	0,00	43,29	60,07	72,82	76,17	79,53	79,53
T4	0,00	66,89	79,67	82,62	85,25	93,12	95,08
T5	0,00	51,48	61,31	68,85	79,67	88,20	89,84
T6	0,00	71,70	72,67	77,81	82,64	85,53	85,53
T7	0,00	72,03	73,63	79,10	81,67	82,31	86,17
T8	0,00	45,02	60,13	70,42	77,17	84,89	85,21
T9	0,00	39,02	44,59	51,48	58,69	71,80	72,13

*Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiến hành biến tính xúc tác*

Các khảo sát định hướng cho thấy thời gian nung ít hơn 5 phút không đủ để KCl nóng chảy hoàn toàn nên quá trình biến tính chỉ xảy ra cục bộ. Khi tăng thời gian nung lên 10 phút thì hiệu suất chuyển hóa congo đỏ giảm rõ rệt, hiện tượng tái kết tinh bề mặt tăng và hiện tượng kết khối xảy ra làm giảm các tâm hoạt hóa khiến cho hoạt tính xúc tác giảm.

**Bảng 3.** Hiệu suất chuyển hóa congo đỏ (%) với các mẫu xúc tác được biến tính trong 5 phút (T4) và 10 phút (T4-10)

t, phút	0	30	60	90	120	150	180
T4	0,00	66,89	79,67	82,62	85,25	93,12	95,08
T4-10	0,00	48,81	54,27	63,82	75,43	84,30	88,05

**3.3.Đánh giá hoạt tính xúc tác qua xử lý nước kênh Nhiêu Lộc**

Chúng tôi tiến hành xử lý nước kênh Nhiêu Lộc khi có mặt mẫu T4 với hoạt tính xúc tác tốt nhất và so sánh với hoạt tính xúc tác của mẫu T0. Kết quả (Bảng 4) cho thấy các mẫu xúc tác biến tính T0 và T4 đều có hiệu quả xúc tác trong quá trình xử lý các chất thải có trong nước thải kênh Nhiêu Lộc nhưng mẫu biến tính T4 cho hiệu quả tốt hơn rõ rệt. Khi sử dụng xúc tác T4 thì sau 3 ngày xử lý COD của nước thải chỉ còn 9,84 mgO<sub>2</sub>/L.

**Bảng 4.** Chi số COD ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) của nước kênh Nhiêu lộc trong 3 ngày xử lý với xúc tác T0 và T4

	T0	T4
Khởi điểm	595,20	595,20
Ngày 1	396,80	148,80
Ngày 2	288,31	85,61
Ngày 3	111,19	9,84

### 3.4. Biện luận

Quá trình biến tính không làm thay đổi cấu trúc pha của  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ban đầu hoặc nếu có thì rất thấp vì không thể hiện trên phổ XRD. Tuy nhiên nó làm cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh hơn, kích thước hạt tăng và diện tích bề mặt riêng giảm do sự tái kết tinh. Đây đều là những yếu tố làm giảm hiệu năng trên một loại xúc tác hóa học xác định. Tuy nhiên các kết quả đánh giá hiệu quả xúc tác trên congo đỏ và trên nước kênh Nhiêu lộc đều cho thấy mẫu biến tính thể hiện hoạt tính oxy hóa tốt hơn. Điều này cho thấy đã xảy ra sự biến tính hóa học và nhiều khả năng đã có sự thay thế oxygen bằng clor ngay trên bề mặt  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , chính sự biến đổi này đã cải thiện hiệu năng xúc tác. Phương pháp tiến hành rất đơn giản bên cạnh việc cải thiện hoạt tính xúc tác là điều kiện thuận lợi để có thể tiến hành nghiên cứu sâu hơn và khả năng ứng dụng thực tế là rất khả thi.

### 4. KẾT LUẬN

Các mẫu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  biến tính clor hóa bằng cách sốc nhiệt với KCl nóng chảy ở  $800^\circ\text{C}$  trong thời gian 5-10 phút vẫn giữ cấu trúc  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , không thấy dấu hiệu xuất hiện của pha khác qua phổ XRD. Quá trình biến tính bằng sốc nhiệt làm cho tinh thể pha rắn tái kết tinh nên có cấu trúc ổn định hơn và kích thước hạt lớn hơn. Hiệu quả xúc tác đối với phản ứng oxy hóa congo đỏ bằng oxygen không khí cao nhất là 95,08% so với 70,81% của mẫu xúc tác không biến tính và 0,81% khi không có mặt xúc tác cũng như khả năng xử lý vượt trội của mẫu biến tính trên nước kênh Nhiêu lộc cho thấy đây là hướng nghiên cứu có khả năng ứng dụng thực tế cao.

## MODIFICATION OF $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ BY KCl FOR WATER TREATMENT APPLICATION

Huynh Thi Kieu Xuan, Nguyen Ngoc Khanh Van, Nguyen Huu Khanh Hung  
University of Science, VNU-HCM

**ABSTRACT:** The starting material  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  was prepared by thermal decomposition of bichromate salts and followed by thermal shock with molten KCl at  $800^\circ\text{C}$  in varied periods. XRD data indicated modified samples were still  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  without any trace of other phases. XPS data showed a trace amount of Cl on surface. The agglomerated particles were relatively uniform. The modified samples had a higher catalytic activity than the initial samples. For oxidation of Red Congo by air, the conversion reached 95,08% for modified samples as compared with 69,80% for initial samples and 0,81% if no catalyst was used. For treatment

*water from Nhiêu Lộc canal (Thị Nghè, HCMC), best result was obtained after 3 day treatment, COD of waste water diminished to 9,84 mg O<sub>2</sub>/L.*

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1].B. Adamczyk, O. Boese, N. Weiher, S.L.M. Schroeder, E. Kemnitz (101), 239–246, (2000).
- [2].N. Kanari, I. Gaballah, E. Allain, *Thermochimica Acta*, (371), 143–154, (2001).
- [3].Erhard Kemnitz, Wolfgang E. S. Unger, Klaus Rademann, *Characterization of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for Cl/F exchange reactions*, (April 2004).
- [4].Tomaza Skapin, Erhard Kemnitz, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (225), 163–167, (1998).