



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028457

(51)⁷ C01F 17/00; C01G 49/02; C02F 1/28; (13) B
C01G 45/02

(21) 1-2018-02434

(22) 06/06/2018

(45) 25/05/2021 398

(43) 27/08/2018 365A

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Tầng 3, Nhà A2, 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Thế Ninh (VN); Lưu Minh Đại (VN); Đào Ngọc Nhiệm (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VẬT LIỆU NANO OXIT PEROVSKIT
LAMN_{0,7}FE_{0,3}O₃ CÓ TÍNH DỪNG ĐỀ HẤP PHỤ ARSEN TỪ NGUỒN
NƯỚC SINH HOẠT BỊ Ô NHIỄM VÀ VẬT LIỆU THU ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG
PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu nano oxit perovskit có công thức LaMn_{0,7}Fe_{0,3}O₃. Vật liệu nano oxit perovskit LaMn_{0,7}Fe_{0,3}O₃ sản xuất theo sáng chế được ứng dụng để hấp phụ arsen trong dung dịch và trong nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm. Phương pháp sản xuất vật liệu nano oxit perovskit LaMn_{0,7}Fe_{0,3}O₃ được đề cập trong sáng chế được tiến hành bằng cách áp dụng quy trình có sử dụng tiền chất là muối nitrat kim loại tương ứng và polyvinyl-rượu {PVA, -(CH₂-CH(OH)-)_n} để hình thành hợp chất trung gian, sau đó phân hủy hợp chất trung gian để thu được sản phẩm. Vật liệu nano oxit perovskit LaMn_{0,7}Fe_{0,3}O₃ có từ tính, nên có thể sử dụng trực tiếp để loại bỏ hiệu quả ô nhiễm arsen trong nước sinh hoạt và vật liệu sau hấp phụ có thể được tách ra khỏi dung dịch bằng lực từ trường.

Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ để sử dụng trực tiếp loại bỏ arsen khỏi nguồn nước sinh hoạt bị ô nhiễm với dung lượng cao và vật liệu sau hấp phụ có khả năng thu hồi bằng lực từ trường.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Do đặc điểm địa chất, cũng như quá trình chế biến khoáng sản và sử dụng thiếu kiểm soát các loại hóa chất bảo vệ thực vật, nên nguồn nước sinh hoạt được khai thác từ nước ngầm, nước mặt có khả năng bị ô nhiễm arsen. Việt Nam là một trong số các quốc gia (Argentina, Chile, Banglades, Hungari, Trung Quốc, Tây Bengan) có nhiều khu vực (tỉnh) bị phơi nhiễm arsen (nồng độ arsen $> 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$), khoảng 10 triệu người có nguy cơ mắc các bệnh hiểm nghèo do tiếp xúc với arsen. Arsen trong nước thường tồn tại ở 02 dạng hợp chất độc hại là As(III) (AsO_3^{3-} -arsenit), As(V) (AsO_4^{3-} -arsenat) và thường dễ biến đổi theo giá trị pH trong những điều kiện oxi hóa-khử khác nhau nên chúng có thể tồn tại bền vững trong môi trường với nồng độ cao. Do vậy, việc áp dụng một số phương pháp thông thường (oxi hóa, kết tủa, lắng lọc) tại một số công đoạn của Nhà máy nước trở nên kém hiệu quả và không triệt để đối với arsen. Hiện nay, các nguồn nước sinh hoạt được khai thác chủ yếu từ nguồn nước ngầm và một số ít từ nước mặt thông qua các nhà máy xử lý nước. Nguồn nước cấp cho nhà máy xử lý, đối với nước ngầm người ta phải lựa chọn những mũi khoan từ những túi nước chất lượng tốt không có mặt hoặc rất ít arsen, với nước mặt lấy từ các sông, hồ khó tránh khỏi sự ảnh hưởng của các yếu tố dư lượng-vi lượng độc hại. Mặt khác, do sự hạn chế về kinh phí nên việc đầu tư các công trình, hệ thống cấp nước sạch hiện nay mới đủ đáp ứng nhu cầu nước sạch cho các thành thị, khu vực đông dân cư. Phần lớn các khu vực nông thôn, kể cả những nơi bị ô nhiễm arsen người dân đang phải thu nhận nước sinh hoạt từ các giếng khoan. Trên thực tế, theo ghi nhận của Bộ Y tế (2007) và kết quả dự án điều tra, tìm nguồn nước sạch của Bộ TN&MT (2015) cho thấy, trong nước sinh hoạt tại 10 làng có tỷ lệ dân số bị tử vong cao do ung thư đều có mặt arsen.

Trước nhu cầu thực tế cần thiết phải loại bỏ arsen trong nước sinh hoạt bị ô nhiễm, người ta đã đề xuất được ba phương pháp có khả năng loại bỏ ô nhiễm arsen là

thấm thấu màng, trao đổi ion và kết tủa-hấp phụ. Chủ yếu phương pháp kết tủa-hấp phụ được đề cập do dễ áp dụng ở quy mô lớn với chi phí đầu tư thấp và quá trình xử lý-vận hành dễ kiểm soát. Trọng tâm của phương pháp kết tủa-hấp phụ là vật liệu hấp phụ, người ta đã lựa chọn một số vật liệu có nguồn gốc tự nhiên (quặng sắt-laterit, quặng mangan-pyroluzit) và biến tính chúng để sử dụng lọc nước ô nhiễm arsen. Tuy nhiên, một nhược điểm rất khó khắc phục của các loại vật liệu có nguồn gốc tự nhiên là hiệu quả xử lý chưa cao (tốc độ hấp thu chậm, dung lượng lưu trữ thấp). Để khắc phục nhược điểm trên, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu chế tạo loại vật liệu mới có tốc độ xử lý và dung lượng hấp phụ arsen cao hơn gấp nhiều lần vật liệu tự nhiên. Dung lượng hấp phụ cực đại của một số hợp chất như: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 145 mg.g^{-1} , hydroxit La-Ce 90 mg.g^{-1} , Fe(III)-La(III)-chitosan 109 mg.g^{-1} , La_2O_3 85 mg.g^{-1} , oxit Fe-Cu 83 mg.g^{-1} . Cuối cùng, một số oxit nền Fe-Mn như MnO_2 , Mn_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ có dung lượng hấp phụ cực đại đạt từ 20 mg.g^{-1} đến 60 mg.g^{-1} . Khi đưa áp dụng thực tiễn loại bỏ ô nhiễm arsen trong nước sinh hoạt, người ta phải tiến hành đưa những vật liệu này lên một chất mang phù hợp để làm vật liệu lọc nên dung lượng hấp phụ cực đại có thể giảm trên 10 lần hoặc hơn, chẳng hạn dung lượng hấp phụ cực đại arsen các vật liệu trên chất mang $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ 1,4 mg.g^{-1} , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 2,1 mg.g^{-1} .

Chính vì sử dụng vật liệu hấp phụ arsen như vật liệu lọc đã dẫn tới một số hạn chế như: Dung lượng hấp phụ không cao, vật liệu lọc có thể bị tắc sẽ sinh vi khuẩn gây mùi và làm mất hoạt tính vật liệu, khó tái sinh, khi tái sinh gây ô nhiễm arsen thứ cấp. Chúng tôi nhận thấy có thể khắc phục những hạn chế trên bằng cách tìm kiếm vật liệu vừa có dung lượng hấp phụ arsen cao, lại có từ tính để có thể thu hồi vật bằng lực từ trường sau khi đã hấp phụ arsen. Hiện nay, việc sử dụng vật liệu từ tính đã được áp dụng và đạt được thành công nhất định thiết bị tuyển khoáng vật (máy tuyển từ), trong y học (đốt từ chữa ung thư)... Tại Việt Nam, từ nguồn tài nguyên phong phú đã thu được nguyên liệu chứa các thành phần La, Fe, Mn sẵn có, giá rẻ. Chúng tôi đã chế tạo được vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ không những có từ tính mà còn có dung lượng hấp phụ arsen cao hơn các loại vật liệu hấp phụ khác đang được ứng dụng hiện nay. Từ đó, có thể sử dụng trực tiếp vật liệu này để xử lý ô nhiễm arsen với hiệu quả vượt trội.

Khái quát lại, có thể nhận thấy tình trạng kỹ thuật của sáng chế đã được thể hiện thông qua các giải pháp kỹ thuật đã biết và qua đó cũng bộc lộ bản chất và những mặt hạn chế chưa khắc phục được của giải pháp kỹ thuật:

- 1). Trần Hồng Côn, Nguyễn Phương Thảo, Phương Thảo, Nghiên cứu hoạt hóa sét và laterit biến tính nhiệt làm vật liệu hấp phụ xử lý arsen trong nước sinh hoạt, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, KHTN&CN, T.XX(1PT), 2004.
- 2). Belgin Ergül, Nihal Bektaş, Mehmet Salim Öncel, The Use of Manganese Oxide Minerals for the Removal Arsenic and Selenium Anions from Aqueous Solutions, Energy and Environmental Engineering 2(5), 103-112, 2014.

Hai giải pháp kỹ thuật kể trên đã sử dụng nguyên liệu là quặng giá rẻ để biến tính làm vật liệu hấp phụ, kết quả vật liệu có tốc độ xử lý và dung lượng hấp phụ arsen thấp;

- 3). Lưu Minh Đại. Hoàn thiện công nghệ chế tạo mangan oxit, sắt oxit kích thước nanomet trên nền cát thạch anh để xử lý arsen, sắt, mangan trong nước sinh hoạt ở hộ gia đình. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Viện KHCN VN, Hà Nội, 2010.
- 4). Jriuan L., Kurikka V.P.M., Shafi M., Abraham U., Katja L., Nan-Loh Y., Min-Hui C., Thomas V., Claude E., Dave C.L. Mixed iron-manganese oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(39), 14876-14883.
- 5). Phạm Ngọc Chức. Hoàn thiện và triển khai thiết bị hấp phụ arsen bằng vật liệu nano hệ Fe-Mn tại các hộ gia đình trong tỉnh Hà Tĩnh. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Viện HLKHCNVN, Hà Nội, 2016.

Ba giải pháp kỹ thuật trên đã giúp chế tạo được vật liệu oxit và oxit hỗn hợp kích thước nano giúp cải thiện được tốc độ xử lý và dung lượng hấp phụ arsen. Tuy nhiên, giải pháp chưa đạt được hiệu quả cao do phải sử dụng chất mang thông qua thiết bị lọc;

- 6). Zheng Long and Wu Xiao-Shan (2013), Structural distortions and magnetisms in Fe-doped $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.6$), Chin. Phys. B 22(10) 107806.
- 7). O. F. de Lima, J. A. H. Coaquira, R. L. de Almeida, L. B. de Carvalho, S. K. Malik (2009), Magnetic phase evolution in the $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+y}$ system, Journal of Applied Physics 104, 013907.
- 8). Lưu Minh Đại, Dao Ngọc Nhiêm, Nguyễn Đức Văn, Phạm Ngọc Chức, Vũ Thế Ninh, Đoàn Trung Dũng (2016), A new perovskite-type NdFeO_3 adsorbent: Synthesis, characterization and As(V) adsorption, Nanoscience and Nanotechnology, 7, 025015.

Hai công trình số 6 và 7 cho thấy, oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ được chế tạo với kỹ thuật phản ứng pha rắn bằng cách nung hỗn hợp La_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 ở nhiệt độ 1250°C trong 24 giờ hoặc nung hỗn hợp $\text{La}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , MnO_2 ở 1100°C trong 24 giờ. Sản phẩm tạo ra là vật liệu khối với kích thước hạt lớn và diện tích bề mặt thấp. Các tác giả cũng chưa quan tâm tới tính chất hóa học hấp phụ arsen của vật liệu. Công trình số 8 đã đề cập đến việc chế tạo vật liệu tương tự là NdFeO_3 kích thước nano và xác định được dung lượng hấp phụ arsen đạt $\sim 120 \text{ mgAs(V).g}^{-1}$. Nhưng nguyên liệu Nd giá thành cao và không tương thích trong ứng dụng thực tế để xử lý nước dùng trong sinh hoạt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là chế tạo được vật liệu có khả năng hấp phụ arsen, cụ thể hơn là tổ hợp vật liệu nano perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ có khả năng hấp phụ arsen với dung lượng cao; vật liệu nano perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ này có thể được sử dụng trực tiếp để hấp phụ arsen với hiệu quả cao; phương pháp sản xuất vật liệu theo sáng chế có ưu điểm ở chỗ, tạo ra sản phẩm perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ đồng đều, kích thước nano với giá thành thấp.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu nano oxit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ bằng cách sử dụng các tiền chất muối nitrat kim loại tương ứng $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}\}$ và PVA bao gồm các bước sau:

(i) chuẩn bị nguyên liệu: dung dịch A được tạo ra bằng cách hòa tan PVA trong nước cất có đun nóng ($\leq 90^\circ\text{C}$) với nồng độ 4% trọng lượng; dung dịch B được tạo ra bằng cách hòa tan đồng thời các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất để tạo ra dung dịch mà trong đó tỷ lệ mol $\text{La}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 10/7/3$ và nồng độ mol tổng ion kim loại là 1 M;

(ii) chế tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} bằng cách: trộn đều đồng thời dung dịch A, B và điều chỉnh nhiệt độ dung dịch A, B ổn định ở 60°C , thể tích dung dịch A và B được lấy tương ứng sao cho tỷ lệ mol PVA/ion KL = 1/1, sau đó, dung dịch B được rót từ từ cho tới hết vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn và duy trì ổn định nhiệt dung dịch A+B ở 60°C trong 01 giờ để thu được gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} ;

(iii) xử lý nhiệt gel PVA- La^{3+} - Fe^{3+} - Mn^{2+} : chuyển gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} vào tủ sấy duy trì ở nhiệt độ 105°C trong 05 giờ để tạo ra xerogel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} phòng, xốp; tiếp theo, gia nhiệt cho xerogel này đến nhiệt độ 250°C cho tới khi xerogel PVA-

$\text{La}^{3+}\text{-Mn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ tự bốc cháy thành bột mịn xốp; cuối cùng, nung khối bột mịn xốp ở 600°C trong 02 giờ để thu sản phẩm là đơn pha oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ thu được bằng phương pháp nêu trên, trong đó vật liệu này có kích thước 14 nm, độ bão hòa từ 8 emu.g^{-1} , dung lượng hấp phụ cực đại đạt $160 \text{ mgAs(V).g}^{-1}$, vật liệu này có khả năng hấp phụ arsen với dung lượng cao, do đó thích hợp dùng để xử lý nước nhiễm arsen nhằm loại bỏ arsen có trong nguồn nước, phục vụ cho nhu cầu của con người trong mọi lĩnh vực của đời sống. Vật liệu nano oxit perovskit có công thức $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ hình thành do sự thay thế ngẫu nhiên một phần Mn bằng Fe trong mạng lưới perovskit trong quá trình phân hủy nhiệt hợp chất trung gian. Kết quả là, không chỉ thu được sản phẩm perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ đơn pha tinh thể, mà với hiệu ứng tăng cường nên sản phẩm này còn có dung lượng hấp phụ arsen còn cao hơn perovskit cấu trúc gốc, cũng như nhiều oxit khác đã biết hiện nay.

Theo khía cạnh thứ hai, vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ theo sáng chế là loại vật liệu có từ tính, nên có thể tiếp xúc trực tiếp để xử lý nguồn nước bị ô nhiễm arsen mà không cần cố định trên các chất mang trong thiết bị lọc. Sau quá trình hấp phụ, có thể thu hồi vật liệu hấp phụ từ tính bằng lực từ trường trong những thiết bị chuyên dụng (giống như thiết bị tuyển khoáng).

Mô tả chi tiết sáng chế

Khi so sánh với một số phương pháp chế tạo vật liệu nano khác, có thể nhận thấy phương pháp đốt cháy gel PVA sử dụng các muối nitrat kim loại có nhiều ưu điểm nổi bật là do: (i). PVA đóng vai trò tạo môi trường đồng thể cho sự phân tán tốt các cation kim loại nhờ các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) của PVA, khi PVA cháy còn cung cấp một phần nhiệt lượng dùng cho quá trình tinh thể hóa và làm giảm nhiệt độ nung mẫu. Bằng thực nghiệm, đã xác định nhiệt cháy toàn phần của PVA ($23,31 \text{ kJ/g}$) lớn hơn axit xitric ($10,2 \text{ kJ/g}$) thường dùng trong phương pháp sol - gel và oxit tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel PVA có nhiệt độ nung thấp hơn, kích thước hạt nhỏ hơn với diện tích bề mặt cao hơn mẫu oxit tương ứng được tổng hợp bằng phương pháp sol - gel xitrat. (ii). Các muối nitrat kim loại cung cấp tác nhân oxi hóa, đồng thời dễ phân hủy nhiệt tạo khí giúp sản phẩm hình thành tơi, xốp và có độ phân tán cao.

Phương pháp này phù hợp cho việc chế tạo nhiều loại hợp chất oxit không đòi hỏi sự khống chế về số oxi hóa kim loại. Phương pháp cũng dễ dàng được đưa vào sản

xuất với quy mô lớn do không bị hạn chế về điều kiện tiến hành thực nghiệm. Tuy nhiên, khi chế tạo những hợp chất khác nhau, quy mô thí nghiệm khác nhau thì các điều kiện phản ứng phải được khảo sát và tối ưu cụ thể cho phù hợp.

Phương pháp chế tạo vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ từ tiền chất muối nitrat kim loại tương ứng và PVA, bao gồm 3 công đoạn sau:

(i). *Chuẩn bị nguyên liệu:*

- Dung dịch PVA: Tiến hành hòa tan PVA vào nước cất có đun nóng ($\leq 90^\circ\text{C}$) để thu được dung dịch PVA có nồng độ 4% theo khối lượng. Gọi là dung dịch A. Do PVA tan tốt trong nước nóng và bão hòa ở nồng độ 5% khối lượng, nên việc lựa chọn nồng độ 4% khối lượng giúp PVA ổn định trong nước ở nhiệt độ phòng.

- Dung dịch muối kim loại: Tiến hành hòa tan các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất để thu được một dung dịch các muối nitrat tương ứng có tỷ lệ nồng độ mol $\text{La}^{3+}/(\text{Mn}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) = 1/1$ (tỷ lệ nồng độ mol $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ có thể thay đổi, thông thường nồng độ tổng các ion kim loại là 1M). Gọi là dung dịch B. Các muối nitrat có thể thu nhận từ các nguồn nguyên liệu công nghiệp giá rẻ khác như La_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_3 ... bằng cách chuyển hóa với HNO_3 .

(ii). *Chế tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} :*

Lấy đồng thời dung dịch A, B khuấy đều và cấp nhiệt để đạt nhiệt độ 60°C , thể tích dung dịch A và B được lấy tương ứng sao cho tỷ lệ mol PVA/ion KL = 1/1. Sau đó, rót từ từ cho tới hết dung dịch B vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn và ổn định nhiệt dung dịch hỗn hợp A+B ở 60°C trong 01 giờ để thu được gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} trong suốt có độ nhớt cao (nếu nồng độ tổng ion kim loại 1 M, tỷ lệ thể tích A/B = 1/1 và pH tự nhiên $\sim 3,0$, khi nồng độ ion kim loại $< 0,25$ M thì pH tự do $\sim 4,0$, thường các nguồn tiền chất nitrat khác dư axit cần được điều chỉnh pH bằng cách bổ sung NH_4OH). Đã xác định tỷ lệ mol PVA/cation kim loại trong khoảng 1/1 là tối ưu phù hợp cho khả năng tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} tốt giúp gel bị phân hủy nhiệt gần như hoàn toàn, hạn chế cặn cacbon và oxit hình thành có kích thước hạt nhỏ, đồng đều. Trong trường hợp chế tạo lượng mẫu nhỏ trong lò (khoảng 1 g sản phẩm mà không có giai đoạn tự bốc cháy ngoài lò), hoặc tạo gel để đưa vật liệu nano lên chất mang thì tỷ lệ mol PVA/cation kim loại tối ưu là 3/1. Đã xác định tỷ lệ mol Mn/Fe = 7/3 cho hiệu suất hấp phụ arsen tốt nhất. Quá trình tạo gel được duy trì ở 60°C giúp tốc độ tạo gel xảy ra nhanh và hạn chế sự bốc hơi nước làm gel kém đồng nhất. Nếu dung dịch B có tổng nồng độ mol kim loại = 1 M, lúc

đó pH của dung dịch A+B đạt $\sim 3,0$ được duy trì, tránh tăng pH dẫn đến kết cục bộ không hình thành được đơn pha perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

(iii). *Xử lý nhiệt gel PVA-La³⁺-Fe³⁺-Mn²⁺*:

- Gel PVA-La³⁺-Mn²⁺-Fe³⁺ được đưa vào tủ sấy ở nhiệt độ 105°C trong thời gian 5 giờ để thu được xerogel PVA-La³⁺-Fe³⁺-Mn²⁺ dạng phòng, xốp. Quá trình sấy giúp gel PVA-La³⁺-Mn²⁺-Fe³⁺ tách nước tự do hoàn toàn và biến đổi thành xerogel.

- Cấp nhiệt ngoài 150°C-250°C cho tới khi xerogel PVA-La³⁺-Mn²⁺-Fe³⁺ tự bốc cháy. Do nhiệt phân hủy của xerogel PVA-La³⁺-Fe³⁺-Mn²⁺ trong khoảng 150°C-250°C.

- Nung bột xốp sau cháy ở 600°C trong 2 giờ để loại bỏ cặn cacbon, tiền chất, hoàn thiện tinh thể để thu sản phẩm. Nhiệt độ nung 600°C trong 2 giờ là cần thiết để chuyển trạng thái vô định hình thành pha perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, đồng thời giúp phân hủy hoàn toàn cặn cacbon hình thành.

Sản phẩm của quá trình xử lý nhiệt được xác định là đơn pha oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, khi x thay đổi từ 0,1 đến 0,9 pha tinh thể biến đổi từ LaMnO_3 đến LaFeO_3 (sự dịch chuyển góc quét tại đỉnh nhiễu xạ cực đại) kéo theo kích thước tinh thể trung bình 14 nm - 37 nm, độ bão hòa từ 6 emu.g⁻¹ - 12 emu.g⁻¹. Phương pháp hấp phụ tĩnh để đánh giá khả năng hấp phụ As(V) trên các perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$). Khuấy trộn 0,05 g các vật liệu với nồng độ 100 mgAs(V).L⁻¹ ở dải dải pH = 6,5 - 8,5 trong thời gian 4 giờ. Sau đó, tách riêng phần dung dịch để xác định nồng độ As(V) còn lại (hấp thụ nguyên tử). Kết quả, hiệu suất hấp phụ As(V) của các perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) khoảng 13 % - 58% với hiệu ứng tăng cường hấp phụ tại x = 0,3.

Vật liệu hấp phụ từ tính cho phép tiếp xúc trực tiếp các hạt nano từ tính với các chất ô nhiễm như: ion kim loại, chất hữu cơ và sinh học từ nước sinh hoạt và nước thải. Sau hấp phụ, sử dụng lực từ trường tách riêng vật liệu hấp phụ có từ tính để sử dụng cho các quá trình xử lý tiếp theo nên không phát sinh chất ô nhiễm thứ cấp. Do đó, kỹ thuật dựa trên nguyên tắc tách từ sẽ nhanh, đơn giản hơn và tiết kiệm chi phí so với các công nghệ cạnh tranh khác như kết tủa hóa học, phân hủy bằng tác nhân và lọc màng. Việc tạo ra một từ trường phù hợp để tách có hiệu quả cho từng đối tượng và quy mô áp dụng cần được khảo sát. Tuy nhiên, việc tách từ đã được áp dụng thành công trong nhiều lĩnh vực khác như hóa sinh, hóa học phân tích và khai khoáng. Việc tách các hạt nano từ tính từ dung dịch có thể đạt được do lực tác động lên chúng bằng từ trường ngoài. Lực từ (Fm) có thể được biểu diễn dưới dạng phương trình $F_m = \mu_0 \cdot V_p \cdot M_p \cdot \Delta H$, trong đó μ_0 là

hằng số thẩm thấu của chân không, V_p , M_p tương ứng là khối lượng và độ từ hóa, ΔH là cường độ của từ trường tại vị trí của hạt. Sử dụng máy tuyển từ với cường độ 1000Oe - 10.000Oe để tách các hạt từ oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ra khỏi môi trường nước.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Khi tiến hành chế tạo dây oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ với $0,1 \leq x \leq 0,9$, do sự hình thành perovskit dạng thay thế với sự chuyển đổi pha tinh thể từ LaMnO_3 sang pha tinh thể LaFeO_3 theo x , nên đã kéo theo kích thước trung bình pha tinh thể, độ từ hóa bão hòa hay khả năng hấp phụ arsen cũng thay đổi. Chế tạo mẻ 100g vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ theo mô tả sáng chế, bao gồm các giai đoạn như sau:

(i). *Chuẩn bị nguyên liệu*: Hòa tan 37g PVA vào 0,89 lít nước cất được đun nóng trên máy khuấy từ ($\leq 90^\circ\text{C}$) để thu được dung dịch A. Hòa tan 182g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 95g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 17g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong 0,82 lít nước cất tương ứng tỷ lệ mol $\text{La}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1,0/0,9/0,1$ để thu được dung dịch B.

(ii). *Chế tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+}* : Khuấy trộn và ổn định nhiệt đồng thời dung dịch A và B ở 60°C trên máy khuấy từ. Sau đó, rót từ từ cho tới hết dung dịch B vào dung dịch A. Tiếp theo, khuấy trộn và ổn định nhiệt dung dịch A+B ở 60°C trong 1 giờ để thu được gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} trong suốt có độ nhớt cao.

(iii). *Xử lý nhiệt gel PVA- La^{3+} - Fe^{3+} - Mn^{2+}* : Chuyển gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} vào tủ sấy ở nhiệt độ 105°C trong 5 giờ để thu được xerogel PVA- La^{3+} - Fe^{3+} - Mn^{2+} có hình dạng phẳng, xốp. Đưa xerogel đốt trên bếp điện để xerogel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} tự bốc cháy. Nung bột xốp sau cháy ở 600°C trong 2 giờ thì thu được sản phẩm.

Sản phẩm cuối cùng là khoảng 100 g vật liệu được xác định là đơn pha oxit phức hợp perovskit có công thức $\text{LaMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ với kích thước tinh thể trung bình 32 nm.

Ví dụ 2. Chế tạo mẻ 100g vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ theo mô tả sáng chế, bao gồm các giai đoạn như sau:

(i). *Chuẩn bị nguyên liệu*: Hòa tan 37g PVA vào 0,89 lít nước cất được đun nóng trên máy khuấy từ ($\leq 90^\circ\text{C}$) để thu được dung dịch A. Hòa tan 182g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 74g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 52g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong 0,80 lít nước cất tương ứng tỷ lệ mol $\text{La}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1,0/0,7/0,3$ để thu được dung dịch B.

(ii). *Chế tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+}* : Tiến hành như giai đoạn 2, ví dụ 1

(iii). *Xử lý nhiệt gel PVA- La^{3+} - Fe^{3+} - Mn^{2+}* : Tiến hành như giai đoạn 3, ví dụ 1

Sản phẩm cuối cùng là khoảng 100 g vật liệu được xác định là đơn pha oxit phức hợp perovskit có công thức $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ với kích thước tinh thể trung bình 14 nm.

Ví dụ 3. Việc chế tạo mẻ 100g vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ theo mô tả sáng chế, bao gồm các giai đoạn như sau:

(i). *Chuẩn bị nguyên liệu*: Hòa tan 37g PVA vào 0,89 lít nước cất được đun nóng trên máy khuấy từ ($\leq 90^\circ\text{C}$) để thu được dung dịch A. Hòa tan 182g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 11g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 153g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong 0,78 lít nước cất tương ứng tỷ lệ mol $\text{La}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1,0/0,1/0,9$ để thu được dung dịch B.

(ii). *Chế tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+}* : Tiến hành như giai đoạn 2, ví dụ 1

(iii). *Xử lý nhiệt gel PVA- La^{3+} - Fe^{3+} - Mn^{2+}* : Tiến hành như giai đoạn 3, ví dụ 1

Sản phẩm cuối cùng là khoảng 100 g vật liệu được xác định là đơn pha oxit phức hợp perovskit có công thức $\text{LaMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ với kích thước tinh thể trung bình 32 nm.

Ví dụ 4. Thử nghiệm hấp phụ arsen trong nước bằng vật liệu perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ điều chế được theo sáng chế. Dưới đây, mô tả thử nghiệm ứng dụng vật liệu oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ để hấp phụ arsen:

Thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ As(V) tại phòng thí nghiệm: Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được áp dụng với As(V) trên vật liệu. Khuấy trộn m (g) vật liệu perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ với V (ml) dung dịch arsen có nồng độ ban đầu trong khoảng $10 \text{ mgAs(V).L}^{-1}$ - $130 \text{ mgAs(V).L}^{-1}$ (C_i , mg.L^{-1}) tới khi đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, tách riêng phần dung dịch sau hấp phụ để xác định nồng độ As(V) còn lại trong dung dịch (C_f , mg.L^{-1}) trên máy hấp thụ nguyên tử, từ đó có thể tính được dung lượng hấp phụ bão hòa theo công thức: $q_{bh} = \frac{V \cdot (C_i - C_f)}{m}$. Cuối cùng, hồi quy các cặp giá trị (q_{bh} , C_f) trên phần mềm chuyên dụng Table Cuve 2.5 sẽ tìm được dung lượng hấp phụ cực đại arsen của vật liệu oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ là $166 \text{ mgAs(V).g}^{-1}$.

Thí nghiệm hấp phụ arsen trong nước ngầm bị ô nhiễm: Đánh giá khả năng hấp phụ arsen trong điều kiện thực tế của vật liệu oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$, cũng như khả năng thu hồi vật liệu bằng lực từ được thực hiện như sau: Nước ngầm tại khu vực xã Vân Canh, Hoài Đức bị ô nhiễm arsen với hàm lượng được xác định là $0,035 \text{ mg.L}^{-1}$, sau khi xử lý sơ bộ bằng oxi hóa tăng cường (giàn mưa) kết hợp lọc cát đã giảm được hàm lượng arsen xuống còn $0,022 \text{ mg.L}^{-1}$. Lấy 200 lít nước ngầm sau xử lý sơ bộ này

khuấy trộn đều liên tục với 5 g vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ trong 1 giờ. Tiếp tục khuấy và hút dung dịch có chứa vật liệu hấp phụ chạy qua máy tuyển từ ERIEZ (lưu lượng 200 lít.giờ^{-1} , cường độ từ trường được thiết lập 5000 osted). Kết quả đã tách riêng được gần như hoàn toàn vật liệu sau hấp phụ (hiệu suất $\sim 99,5\%$) và phần nước ngầm sau xử lý phân tích cho thấy không phát hiện được sự có mặt của arsen.

Lợi ích của sáng chế

Sáng chế đã đề xuất được phương pháp chế tạo vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ đi từ tiền chất là muối nitrat kim loại tương ứng và PVA với các bước tiến hành được xác định cụ thể, rõ ràng cho sản phẩm có chất lượng ổn định. Phương pháp sản xuất với trang thiết bị và cách thức tiến hành đơn giản, từ đó có thể dễ dàng đầu tư xây dựng dây chuyền sản xuất. Mặt khác, với nguồn nguyên liệu từ các nguồn tài nguyên sẵn có ở Việt Nam như: La là một sản phẩm phụ của công nghệ phân chia đất hiếm, Mn và Fe lấy từ các mỏ hoặc nguồn bùn thải các nhà máy nước, nên giá thành sản xuất sản phẩm oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sẽ thực sự hợp lý. Sáng chế cung cấp vật liệu nano oxit perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ có khả năng hấp phụ arsen với dung lượng cao.

Hơn nữa, như đã đề cập ở trên vật liệu hấp phụ nano perovskit $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ có từ tính. Khai thác ưu điểm này của vật liệu, các tác giả đã chứng minh được rằng vật liệu này có thể sử dụng trực tiếp để loại bỏ arsen từ dung dịch mà không cần dùng chất mang và thu hồi vật liệu sau hấp phụ bằng lực từ trường. Điều này mang lại hiệu quả sử dụng vật liệu rất cao và quy mô áp dụng loại bỏ arsen trong môi trường nước bị ô nhiễm không bị hạn chế. Vật liệu hấp phụ bão hòa có thể dễ dàng tái sinh để sử dụng lại hay chôn lấp (vì thể tích vật liệu nhỏ mà dung lượng hấp phụ cao) để tránh được sự phát thải nguồn ô nhiễm thứ cấp, điều mà hiện nay hầu hết các vật liệu không có khả năng. Từ đây, có thể thu hồi arsen (có thể cả kim loại nặng và dư lượng độc hại khác) bị phát thải ra môi trường từ nhiều nguồn nước khác nhau, giúp cải thiện môi trường sống cho sự phát triển bền vững và bảo vệ sức khỏe cộng đồng.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất vật liệu nano oxit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ bằng cách sử dụng các tiền chất muối nitrat kim loại tương ứng $\{\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}, \text{Mn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}\}$ và PVA bao gồm các bước sau:

(i) chuẩn bị nguyên liệu: dung dịch A được tạo ra bằng cách hòa tan PVA trong nước cất có đun nóng ($\leq 90^\circ\text{C}$) với nồng độ 4% trọng lượng; dung dịch B được tạo ra bằng cách hòa tan đồng thời các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất để tạo ra dung dịch mà trong đó tỷ lệ mol $\text{La}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 10/7/3$ và nồng độ mol tổng ion kim loại là 1 M;

(ii) chế tạo gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} bằng cách: trộn đều đồng thời dung dịch A, B và điều chỉnh nhiệt độ dung dịch A, B ổn định ở 60°C , thể tích dung dịch A và B được lấy tương ứng sao cho tỷ lệ mol PVA/ion KL = 1/1, sau đó, dung dịch B được rót từ từ cho tới hết vào dung dịch A, tiếp tục khuấy trộn và duy trì ổn định nhiệt dung dịch A+B ở 60°C trong 01 giờ để thu được gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} ;

(iii) xử lý nhiệt gel PVA- La^{3+} - Fe^{3+} - Mn^{2+} : chuyển gel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} vào tủ sấy duy trì ở nhiệt độ 105°C trong 05 giờ để tạo ra xerogel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} phòng, xốp; tiếp theo, gia nhiệt cho xerogel này đến nhiệt độ 250°C cho tới khi xerogel PVA- La^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} tự bốc cháy thành bột mịn xốp; cuối cùng, nung khối bột mịn xốp ở 600°C trong 02 giờ để thu sản phẩm là đơn pha oxit perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$.

2. Vật liệu đơn pha nano oxit phức hợp perovskit $\text{LaMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ thu được bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó vật liệu này có kích thước 14 nm, độ bão hòa từ 8 emu.g^{-1} , dung lượng hấp phụ cực đại đạt $160 \text{ mgAs(V).g}^{-1}$.