

- Từng bước nghiên cứu triển khai Phụ lục IV của Công ước quốc tế về ngăn ngừa ô nhiễm do tàu gây ra 1973, được sửa đổi bởi Nghị định thư 1978 (MARPOL 73/78).

## 5. Kết luận

Quá trình khai thác cảng biển không tránh khỏi việc tác động đến môi trường nước. Sự gia tăng về hàm lượng của chất rắn lơ lửng, các hợp chất hữu cơ, dầu mỡ trong nước mặt và nước biển ven bờ khu vực cảng cho thấy tác động của nước thải sinh hoạt, nước mưa chảy tràn và chất thải có chứa dầu tại các cảng khu vực Quảng Ninh - Hải Phòng ngày càng tăng lên. Để giảm thiểu tác động đó, cần phải thực hiện đồng bộ các giải pháp từ khâu quy hoạch cảng, thiết kế xây dựng cảng đến vận hành cảng.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ngô Kim Định, Phạm Thị Dương, Cao Thị Thu Trang – 2007, *Chất lượng thủy hoá môi trường biển vùng Hải Phòng - Quảng Ninh từ năm 2002 đến nay*, Tuyển tập các bài báo khoa học, Hội nghị KHCN Môi trường lần thứ nhất – Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội – trang 328-338.
- [2] TS. Chu Mạnh Hùng, ThS. Nguyễn Đức Thuyết, *Thực trạng và giải pháp nâng cao chất lượng môi trường cảng biển*, nguồn: <http://www.giaothongvantai.com.vn/khoa-hoc-doi-song/moi-truong/2013>.
- [3] TS. Khiêm Hữu Triển và nnk, *Điều tra, khảo sát, lập báo cáo tình hình tác động môi trường do hoạt động cảng biển*, Đề án bảo vệ môi trường cấp Bộ Giao thông Vận tải mã số MT113006, Hà Nội 2013.

*Người phản biện: TS. Nguyễn Ngọc Khang*

## ĐIỀU CHÉ VÀ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU TITAN BIẾN TÍNH VỚI SẮT GẮN TRÊN NỀN DIATOMIT ĐỂ PHÂN HỦY QUANG XÚC TÁC PHẨM VÀNG AXIT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

PREPARATION AND APPLIED RESEARCH MATERIAL IRON-DOPED TITANIA ON DIATOMITE TO DEGRADE ACID YELLOW DYE IN AQUEOUS SOLUTION

ThS. NCS. PHẠM THỊ DƯƠNG<sup>1</sup>, PGS.TS. NGUYỄN VĂN NỘI<sup>2</sup>

1- Bộ môn Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam  
2- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

### Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, xúc tác quang hóa titania được biến tính với sắt gắn trên nền diatomit với tỷ lệ mol Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> là 2% được điều chế bằng phương pháp sol-gel, sau đó làm khô và nung vật liệu ở 500°C. Vật liệu tổng hợp được kiểm tra hoạt tính xúc tác trong quá trình phân hủy phẩm vàng axit 2R dưới điều kiện chiếu tia UV và ánh sáng khả kiến. Vật liệu xúc tác sau khi tổng hợp được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp XRD, SEM và phổ hấp thụ UV-VIS. Kết quả cho thấy, vật liệu đạt kích thước hạt nano, có khả năng hấp thụ ánh sáng với bước sóng khoảng 600 nm, tương ứng với năng lượng vùng dẫn đạt 2,07 eV. Vật liệu cũng thể hiện tính chất quang xúc tác rất tốt để phân hủy phẩm vàng axit 2R, hiệu suất phân hủy đạt 94% ở vùng ánh sáng khả kiến.

### Abstract

In this work, the photocatalysts iron-doped titania on diatomite (Fe-TiO<sub>2</sub>/diatomite) with molar ratio of Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> of 2% were prepared by sol-gel method then dried and calcinated at 500°C. The synthesized material was tested for the degradation of acid yellow 2R dye under ultraviolet and visible light. XRD, SEM and UV-VIS spectroscopy were used to characterize the synthesized material. They also revealed that the nano particle material absorb light with wavelength of about 600 nm corresponding to band gap energy of 2.07 eV. This material also have very good photocatalysts activity to decompose acid yellow 2R dye, efficiency decomposition reached 94% under visible light.

### 1. Giới thiệu

Hiện nay, nghiên cứu phát triển các chất xúc tác mới ứng dụng trong xử lý nước thải đã nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học môi trường. Giống như các chất bán dẫn khác, TiO<sub>2</sub> dạng anatas có hoạt tính xúc tác quang do nó có khe năng lượng vùng cấm 3,2 eV tương ứng với bước sóng hấp thụ 388 nm, trong vùng UV [2, 3]. Tuy nhiên, bức xạ UV chỉ chiếm

khoảng 4% ánh sáng mặt trời, hơn nữa việc tạo ra bức xạ UV khá tốn kém mà cần nhiều thiết bị chuyên dụng. Vì vậy tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu  $TiO_2$  ở vùng có bước sóng dài hơn có thể mang lại một tương lai mới, ứng dụng xúc tác quang hóa tại vùng khai kiến để xử lý ô nhiễm môi trường.

Để tăng cường khả năng xúc tác quang hóa của  $TiO_2$  ở vùng khai kiến, đã có một số công trình nghiên cứu về cấy thêm các nguyên tố khác lên  $TiO_2$ . Việc đưa thêm nguyên tố khác vào xúc tác  $TiO_2$  làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng ở bước sóng dài hơn, có thể tiến tới vùng khai kiến. Đó là do chất thêm vào làm giảm năng lượng vùng cấm của xúc tác. Như vậy các chất đưa vào đã làm biến đổi cấu trúc của  $TiO_2$ . Việc biến tính  $TiO_2$  đã được thực hiện với nhiều kim loại như Co, Cr, Mn, Ni, Cu, Ag,... hay phi kim như N, S, C, ... [4] - [10].

Việc cấy Fe lên  $TiO_2$  đã được thực hiện, Fe pha tạp vào  $TiO_2$  cho phép vùng hấp phụ photon của  $TiO_2$  được mở rộng từ tia tím đối với các bước sóng nhìn thấy cũng như để giảm năng lượng lỗ hổng của nó từ 3,2 eV đến mức năng lượng thấp hơn. Sự pha tạp  $TiO_2$  với các kim loại chuyển tiếp như vậy như Fe, V và Cu làm cho nó hoạt động cao hơn trong chuyển hóa quang hóa [4] - [10]. Điều này được giải thích bởi khả năng các mẫu  $TiO_2$  sau khi được cấy thêm các nguyên tố khác làm giảm giá trị năng lượng khoảng cách các dải phổ và tỷ lệ tái tổ hợp của các cặp điện tử bị cảm ứng bởi ánh sáng mặt trời dưới bức xạ ánh sáng mặt trời so với trong trường hợp tinh khiết  $TiO_2$  từ đó làm tăng khả năng xúc tác quang hóa của chúng.

Vật liệu Fe- $TiO_2$  có khả năng xúc tác quang hóa cao hơn so với  $TiO_2$  tinh khiết trong quá trình oxi hóa hoàn toàn, tuy nhiên việc thu hồi vật liệu sau quá trình xử lý gặp nhiều khó khăn đặc biệt là khi dùng trong xử lý nước do  $TiO_2$  bong ra tạo thành dung dịch đục. Để khắc phục nhược điểm trên và tăng khả năng phân tán Fe- $TiO_2$ , cần phải cố định Fe- $TiO_2$  lên trên giá thể. Một trong những giá thể đã và đang hứa hẹn sẽ đem đến nhiều ứng dụng trong thực tế là Diatomit.

Nghiên cứu trước ([1]) đã tiến hành điều chế vật liệu Fe- $TiO_2$ /Diatomit ở các tỷ lệ mol  $Fe^{3+}/TiO_2$  khác nhau và nung vật liệu ở 400°C. Vật liệu Fe- $TiO_2$ /Diatomit được nghiên cứu như một xúc tác quang hóa để phân hủy phẩm màu trong môi trường nước đang hứa hẹn nhiều triển vọng để ứng dụng trong xử lý nước thải ngành dệt nhuộm. Bài báo này trình bày điều chế Fe- $TiO_2$ /Diatomit ở tỷ lệ mol  $Fe^{3+}/TiO_2$  là 2% và vật liệu nung ở 500°C, xác định đặc trưng cấu trúc của vật liệu thông qua phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM), nghiên cứu ứng dụng Fe- $TiO_2$ /Diatomit để phân hủy quang xúc tác phẩm màu vàng axit 2R trong môi trường nước.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1 Nguyên liệu và thiết bị để điều chế vật liệu

- Nguyên liệu sử dụng để điều chế Fe- $TiO_2$ /Diatomit: Tetraisopropylorthotitanat (TIOT):  $Ti(OC_3H_7)_4$  của Merck cùng với sắt (III) nitrat, axit nitric, etanol và diatomite có nguồn gốc từ Hoà Lộc - Phú Yên.

- Nguyên liệu để tạo dung dịch phẩm màu vàng axit 2R trong môi trường nước là thuốc nhuộm vàng axit 2R thương phẩm.

- Thiết bị tạo huyền phù sét: Máy khuấy từ - Trung Quốc.

- Tủ sấy vật liệu ở 105 °C: Tủ sấy Binber - Đức.

- Vật liệu được nung trong lò nung (dung tích 7,2 lít, nhiệt độ 200 °C - 1200°C) - Trung Quốc.

### 2.2 Điều chế vật liệu Fe- $TiO_2$ /diatomit

Fe- $TiO_2$ /diatomite được điều chế bằng phương pháp sol-gel.

- Huyền phù sét 2% được điều chế bằng cách cho 1g Diatomit hòa trong 50 ml nước cất, khuấy liên tục trong vòng 24 giờ (cốc A).

- Lấy 50ml hỗn hợp  $HNO_3$ -etanol ( $pH = 3$ ) cho vào cốc 100 ml sạch và khô (cốc B), sau đó cho từ từ 3ml TIOT vào dung dịch khuấy cho tan đều. Tiếp đó thêm một lượng  $Fe(NO_3)_3$  theo tỷ lệ đã định (Tỷ lệ  $Fe^{3+}/TiO_2$  là 2% mol) vào và khuấy trong 90 phút, sol được giữ ở nhiệt độ phòng trong khoảng 5 giờ đến khi sol bắt đầu có dấu hiệu tạo keo.

Tiếp đó nhồi từ từ dung dịch sol ở cốc B vào huyền phù ở cốc A đồng thời tiến hành khuấy liên tục, sau khi đổ hết dung dịch sol ở cốc B vào huyền phù ở cốc A tiếp tục khuấy dung dịch khoảng 40 giờ. Tiến hành lọc dung dịch thu lấy vật liệu đem đi sấy ở 105 °C cho đến khô thì mang đi nung ở 500 °C trong 1 giờ rồi nghiên thành bột ta thu được vật liệu Fe- $TiO_2$ /Diatomit.

### 2.3 Đặc trưng cấu trúc của vật liệu

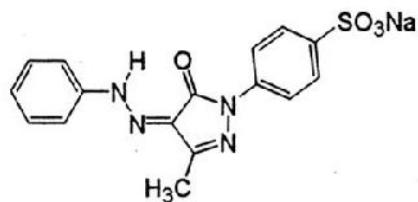
- Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu được ghi trên thiết bị HUS-VNU – D8-ADVANCE-BRUKER 5005, với ống phát tia X bằng đồng với bước sóng  $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ , góc quét  $2\theta$  tương ứng với mỗi chất, tốc độ quét  $0,2^{\circ}/\text{s}$  tại khoa Hoá học của trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội để xác định pha tinh thể.

- Khảo sát hình ảnh bề mặt của vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (JEOL JSM-6500F).

- Khoảng bước sóng hấp thụ của mẫu vật liệu và khả năng phân hủy màu của dung dịch phẩm màu được xác định trên thiết bị quang phổ UV-VIS- JASCO.

### 2.4 Phân huỷ quang xúc tác dung dịch phẩm màu vàng axit 2R

Phẩm màu vàng axit 2R được lựa chọn để xác định khả năng phân huỷ quang xúc tác của vật liệu.

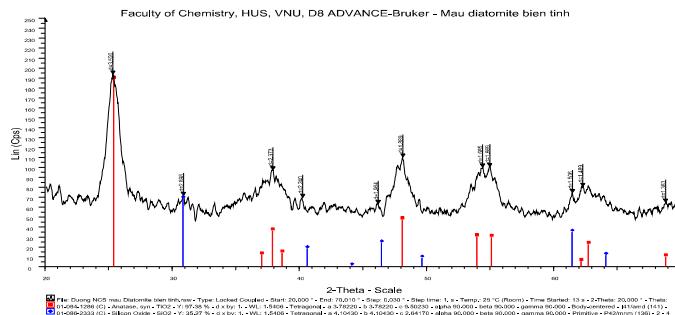


*Phẩm acid yellow 2R – 11 (AY2R-11)*

Dung dịch AY2R-11 được xử lý bởi vật liệu  $\text{Fe-TiO}_2/\text{Diatomit}$  tổng hợp trong điều kiện tối ưu pH = 4 và nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  là 14,56 mmol/l. Phản ứng được tiến hành với 50 ml dung dịch phẩm màu nồng độ 500 ppm và 0,5 g xúc tác quang trong điều kiện khuấy trộn trong 1 giờ ở cả vùng UV và vùng VIS. Xác định COD và đo phô UV-VIS của dung dịch nhuộm trước và sau khi xử lý để đánh giá khả năng phân huỷ.

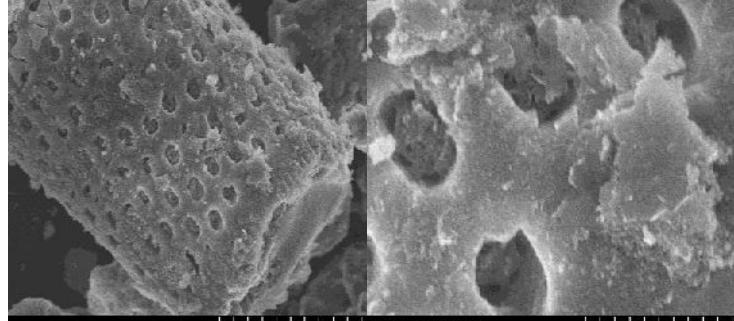
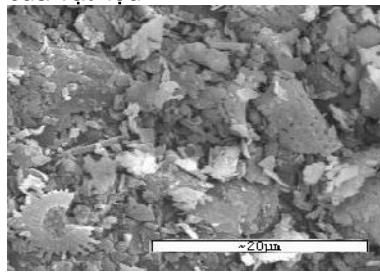
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1 Đặc trưng của vật liệu



*Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X với vật liệu  $\text{Fe-TiO}_2/\text{Diatomit}$*

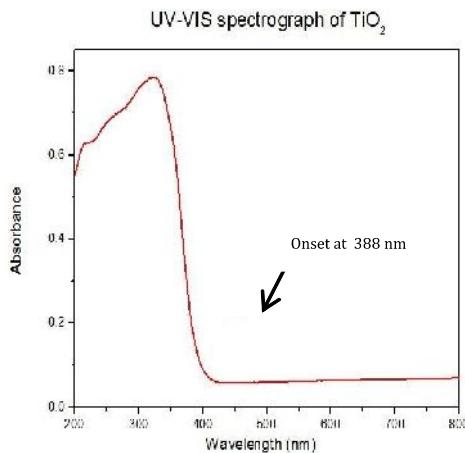
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy sự xuất hiện pic đặc trưng rõ nét ở  $d = 3,520$  tương ứng với sự tồn tại của  $\text{TiO}_2$  dạng anatas. Đây là dạng tồn tại của  $\text{TiO}_2$  hứa hẹn hoạt tính xúc tác cao của vật liệu.



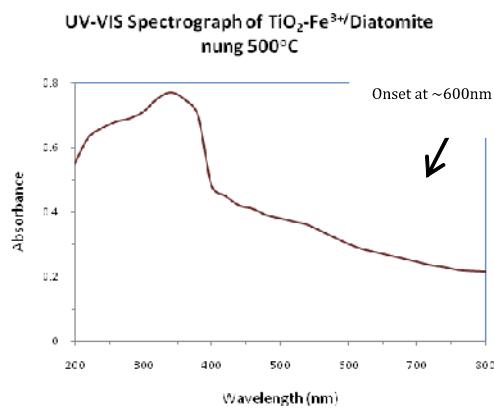
*Hình 2. Ảnh SEM của Diatomit [1]*

Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu vật liệu cho thấy trên chất mang Diatomit có các mao quản khá đồng đều, cách đều nhau. Bên trong các mao quản được lấp đầy bởi vật liệu được cho là  $\text{Fe-TiO}_2$ . Vật liệu tổng hợp có kích thước nano.

### 3.2 Phổ hấp thụ UV-VIS của vật liệu



Hình 4. Phổ UV-VIS của  $\text{TiO}_2$  tinh khiết [1]



Hình 5. Phổ UV-VIS của  $\text{Fe-TiO}_2/\text{Diatomite}$

Trên phổ hấp thụ UV-VIS (hình 4) của  $\text{TiO}_2$  dạng anatas nguyên chất cho thấy vật liệu có khe năng lượng vùng cấm 3,2 eV tương ứng với bước sóng hấp thụ 388 nm, trong vùng UV ( $E_{bg} = hc/\lambda_{abs}$ ). Trên phổ hấp thụ UV-VIS (hình 5) của vật liệu tổng hợp cho thấy vùng hấp phụ photon của  $\text{TiO}_2$  được mở rộng tới vùng ánh sáng khả kiến ở bước sóng hấp thụ khoảng 600 nm tương ứng với khe năng lượng vùng cấm được giảm về khoảng 2,07 Ev. Điều này cho thấy rằng vật liệu tổng hợp có hoạt tính quang xúc tác ở vùng ánh sáng khả kiến.

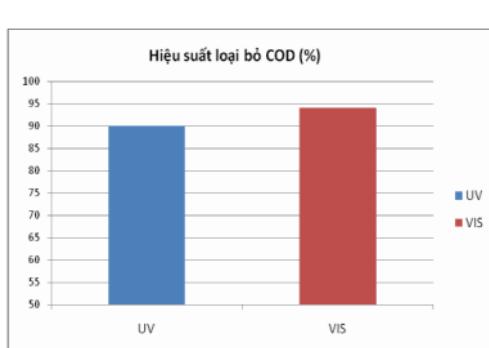
Kết quả xác định phổ hấp thụ UV-VIS của vật liệu tổng hợp nung ở 500°C cũng cho thấy không có sự khác biệt đáng kể nào so với vật liệu tổng hợp nung ở 400°C như trong nghiên cứu trước ([1]).

### 3.3 Khả năng phân hủy phẩm màu AY2R-11 sử dụng xúc tác quang $\text{Fe-TiO}_2/\text{diatomite}$

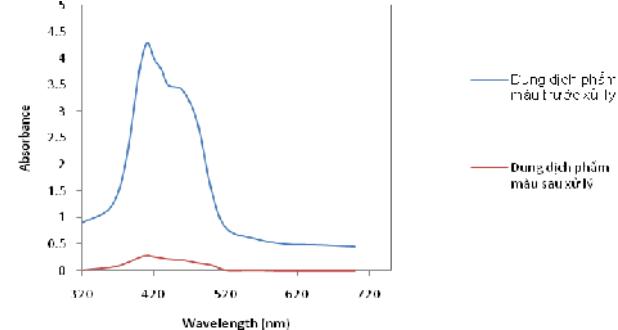
Kết quả nghiên cứu khả năng phân hủy phẩm màu AY2R-11 sử dụng xúc tác quang  $\text{Fe-TiO}_2/\text{diatomite}$  được thể hiện trên hình 6 và hình 7.

Sau 1 giờ xử lý với vật liệu tổng hợp, hoạt tính xúc tác quang của vật liệu dưới ánh sáng nhìn thấy là tương đối cao so với dưới tia cực tím. Hiệu suất loại bỏ COD vùng UV là 90% trong khi ở vùng VIS đạt tới 94%. Điều này cho thấy rằng do mở rộng trong phạm vi hấp thụ của vật liệu, hoạt tính xúc tác của vật liệu tổng hợp được cải thiện tốt.

Kết quả xác định phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch phẩm màu trước và sau khi xử lý cho thấy sự phân hủy màu là rất tốt, xúc tác quang  $\text{Fe-TiO}_2/\text{diatomite}$  có khả năng khoáng hoá gần như hoàn toàn dung dịch phẩm màu AY2R-11 sau 1 giờ ngay ở vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 6. Hiệu suất loại bỏ COD



Hình 7. Phổ hấp thụ UV-VIS của dung dịch phẩm màu

#### 4. Kết luận

Xúc tác quang ( $TiO_2-Fe^{3+}$ ) gắn trên chất nền diatomite được tổng hợp thành công trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp sol-gel, ở nhiệt độ nung  $500^{\circ}C$ . Đặc trưng cấu trúc vật liệu cho thấy xác định được  $TiO_2$  ở dạng anatas. Vật liệu tổng hợp có hoạt tính xúc tác cao ở vùng ánh sáng khả kiến. Vật liệu có khả năng xúc tác quang rất tốt để phân hủy phẩm màu vàng axit 2R, cho hiệu suất phân hủy COD đạt tới 94%, khả năng phân hủy màu rất tốt và khả năng khoáng hóa phẩm vàng axit 2R cao.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Pham Thi Duong, Dao Ha Anh, Nguyen Van Noi, *Preparation and characterization of Iron-doped Titania on Diatomite for photocatalytic degradation of disperse yellow dye in aqueous of solution*, Trang 241-245, Tạp chí Hóa học, T.49, Số 5AB-2011.
- [2] Jayant Dharma, Aniruddha Pisal, "Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of  $TiO_2$  in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer", PerkinElmer, Inc., (2009).
- [3] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, "Environment application of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev. 95 (1995), pp 69-96.
- [4] Soonhyun Kim, Seong-Ju Hwang, and Wonyong Choi, "Visible Light Active Platinum-Ion-Doped  $TiO_2$  Photocatalyst", J. Phys. Chem. B, 109 (2005), 24260 24267.
- [5] S. I. Shah, W. Li, C.-P. Huang, O. Jung, and C. Ni, "Study of  $Nd^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ , and  $Fe^{3+}$  dopant effect on photo reactivity of  $TiO_2$  nanoparticles", Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America (PNAS), April 30, vol. 99 (2002) no. Suppl 2 6482-6486.
- [6] Jiefang Zhu et al., " $Fe^{3+}-TiO_2$  photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 180 (2006), 196-204.
- [7] Hiromi Yamashita et al., "Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted  $TiO_2$  catalyst: Fe ion-implanted  $TiO_2$ ", Catalysis Today 84 (2003), 191-196.
- [8] Ye Cong et al., "Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- $TiO_2$  co-doped with nitrogen and iron (III)", J. Phys. Chem. C, 111 (2007), 10618-10623.
- [9] R.S. Sonawane, M.K. Dongare., "Sol-gel synthesis of Au/ $TiO_2$  thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 243 (2006) 68-76.
- [10] S. Sen et al., "Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped  $TiO_2$  cermet thin films", Thin Solid Films 474 (2005) 245-249.

*Người phản biện: TS. Ngô Kim Định*

#### **TIẾT KIỆM CHI PHÍ SỬ DỤNG VỐN – MỘT GIẢI PHÁP QUAN TRỌNG NÂNG CAO HIỆU QUẢ KINH DOANH CỦA CÁC DOANH NGHIỆP** MINIMIZING THE CAPITAL COST – AN IMPORTANT SOLUTION TO RAISE THE BUSINESS EFFICIENCY OF ENTERPRISES

**TS. VŨ TRỰ PHI**

Khoa Kinh tế, Trường ĐHHH Việt Nam

#### **Tóm tắt**

Trong bài báo này tác giả chỉ ra các khoản chi phí sử dụng vốn và cách xác định các khoản chi phí đó. Nội dung bài báo cũng đề cập việc phân tích bộ phận chi phí sử dụng vốn trong toàn bộ chi phí sản xuất kinh doanh của các doanh nghiệp. Trên cơ sở của việc phân tích đó, tác giả đề xuất một số biện pháp để tiết kiệm chi phí sử dụng vốn để nâng cao hiệu quả kinh doanh của các doanh nghiệp.

#### **Abstract**

In this article, the author points out the categories of capital cost and how to calculate them. The content of this article also includes the analysis of the components of capital cost in the total business cost of some enterprises. On the basis of the analysis, the author proposes some solutions for minimizing the capital cost to raise the business efficiency of enterprises.