

Chọn lượng H_2O_2 phù hợp: 0,01 ml/ 20ml nước.

Qua các nghiên cứu trên cho thấy, điều kiện tối ưu cho xử lý phẩm nhuộm vàng axit 2R là: 25mg vật liệu + 20ml nước pha phẩm + 0,01ml H_2O_2 30%, với pH = 4 và thời gian chiếu UV 60 phút thì hiệu suất xử lý 2R rất cao, đạt 99,12%.

4. Kết luận

Ilmenit biến tính có khả năng xử lý rất tốt phẩm nhuộm vàng axit 2R. Điều kiện tối ưu cho quá trình phân hủy vàng axit 2R là 0,025g vật liệu/20ml nước pha phẩm ở pH = 4, lượng H_2O_2 30% là 0,01ml và thời gian chiếu UV 60 phút, hiệu suất xử lý đạt 99,12%. Kết quả cũng chỉ ra rằng với vật liệu này có thể phân hủy phẩm nhuộm vàng axit 2R ngay trong điều kiện ánh sáng khả kiến, cho hiệu suất đạt 87,54%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Thị Dương, 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 Hoá học, T.49, Số 5AB-2011.
- [2] Phạm Thị Dương, Đặng Thị Huyền, Nguyễn Văn Nội, "Nghiên cứu quá trình phân hủy phẩm nhuộm vàng phân tán E-3G sử dụng xúc tác quang hóa Fenton dị thể Ilmenite biến tính", Trang 885-889, Tạp chí Hoá học, T.49, Số 2ABC-2011.
- [3] ThS-NCS Phạm Thị Dương, PGS.TS. Nguyễn Văn Nội, "Điều chế và nghiên cứu ứng dụng vật liệu titan biến tính với sắt gắn trên nền diatomit để phân hủy quang xúc tác phẩm nhuộm vàng axit trong môi trường nước", Trang 82-86, Tạp chí Khoa học - Công nghệ Hàng hải, Số 38-04/2014, Mã xuất bản ISSN 1859-316X.
- [4] 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).
- [5] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, "Environment application of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev. 95 (1995), pp 69-96.

Người phản biện: TS. Ngô Kim Định; TS. Phạm Tiến Dũng

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH OXY HÓA QUANG XÚC TÁC PHẨM NHUỘM VÀNG HOẠT TÍNH RY145 BẰNG H_2O_2 SỬ DỤNG VẬT LIỆU XÚC TÁC TITAN BIẾN TÍNH VỚI SẮT GẮN TRÊN NỀN DIATOMIT (Fe-Ti/DIATOMIT) STUDY OXIDIZED-PHOTOCATALYST PROCESS OF REACTIVE YELLOW RY145 DYE BY H_2O_2 USING CATALYTIC MATERIAL IRON-DOPED TITANIA ON DIATOMITE (Fe-Ti/DIATOMITE)

ThS.NCS. PHẠM THỊ DƯƠNG¹, PGS.TS. NGUYỄN VĂN NỘI², HÀ MINH NGUYỆT²

1- Bộ môn Kỹ thuật Môi trường, Trường ĐHHH Việt Nam

2- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt

Trong công trình này, xúc tác quang hóa titan được biến tính với sắt gắn trên nền diatomit được điều chế bằng phương pháp sol-gel, sau đó làm khô và nung vật liệu ở 500°C. Vật liệu tổng hợp được nghiên cứu để phân hủy phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Kết quả chỉ ra rằng vật liệu thể hiện tính chất quang xúc tác rất tốt để phân hủy phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145, hiệu suất phân hủy đạt 98,2 % ở vùng ánh sáng khả kiến.

Abstract

In this work, the photocatalysts iron-doped titania on diatomite (Fe-TiO₂/diatomite) was prepared by sol-gel method then dried and calcinated at 500°C. The synthesized material was tested for the degradation of reactive yellow RY145 dye under visible light. The obtained results indicate that material has high catalytic activity. The degradation efficiency of 98.2% for reactive yellow RY145 dye can be attained under visible light.

1. Giới thiệu

TiO₂ dạng anatase 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 [3, 4]. 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 nghiên cứu tăng khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu TiO₂ ở vùng có bước sóng dài hơn có thể mang lại một tương lai mới, ứng dụng xúc tác quang hóa tại vùng khả kiến để xử lý ô nhiễm môi trường.

Trong các nghiên cứu trước đây, tác giả đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp thành công xúc tác Fe-TiO₂/Diatomit bằng phương pháp sol-gel. Đặc trưng cấu trúc vật liệu đã được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và hình ảnh bề mặt của vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Nghiên cứu đã tiến hành phân hủy phẩm nhuộm vàng phân tán E-3G và phẩm nhuộm vàng axit 2R cho hiệu suất đạt 94 % trong điều kiện ánh sáng khả kiến [1, 2].

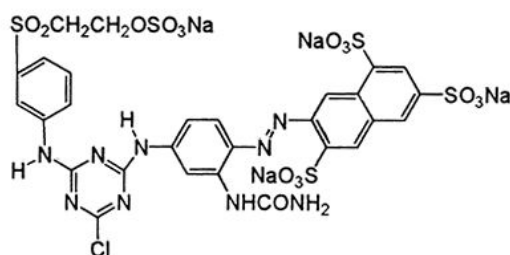
Trong nghiên cứu này, tác giả tiếp tục nghiên cứu quá trình phân hủy phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 sử dụng xúc tác quang Fenton dị thể Fe-TiO₂/Diatomit để mở rộng phạm vi ứng dụng cho xúc tác đã nghiên cứu trên.

2. Kết quả thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

- Nguyên liệu sử dụng để điều chế Fe-TiO₂/Diatomit: Tetraisopropylorthotitanat (TIOT): Ti(OC₃H₇)₄ của Merck cùng với sắt (III) nitrat, axit nitric, etanol và diatomit có nguồn gốc từ Hoà Lộc - Phú Yên.

- Nguyên liệu để tạo dung dịch phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 trong môi trường nước là thuốc nhuộm vàng hoạt tính RY145 thương phẩm.



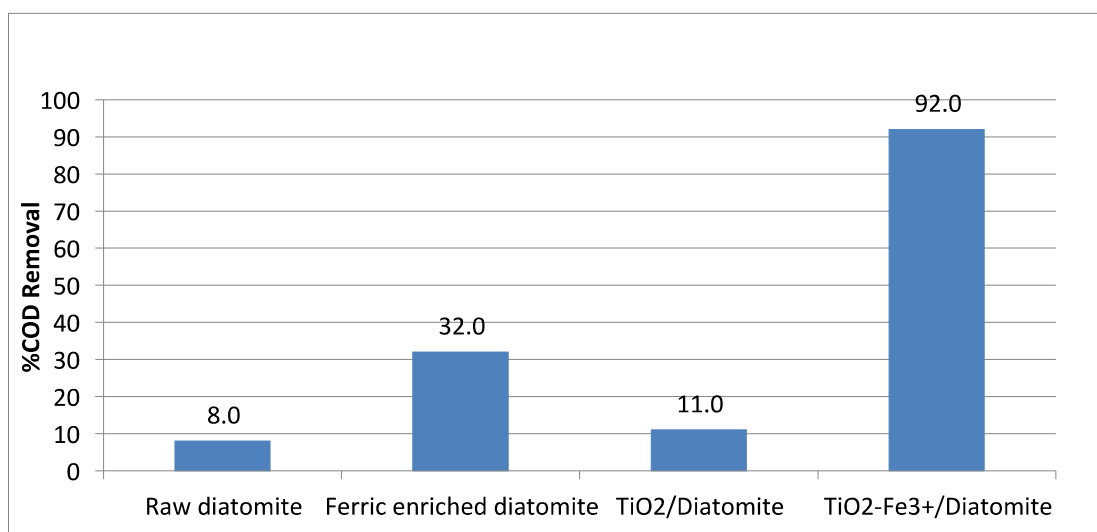
Công thức phân tử của phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145

- Thiết bị tạo huyền phù sét: Máy khuấy từ - Trung Quốc.
- Tủ sấy vật liệu ở 105 °C: Tủ sấy Binder - Đức.
- Vật liệu được nung trong lò nung (dung tích 7,2 lít, nhiệt độ 200 °C ÷ 1200°C) - Trung Quốc.
- Máy đo pH 24, Aqualytic - Đức.
- Nồng độ phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 410 nm trên thiết bị UV-VIS Labomed - Mỹ.
- Giá trị COD của các mẫu nghiên cứu được xác định trên thiết bị đo COD Hach DR 2800

2.2. Nghiên cứu ứng dụng xúc tác Fe-TiO₂/Diatomit trong phản ứng oxy hóa phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 bằng H₂O₂

Lấy 4 bình thủy tinh dung tích 250ml, bổ sung 25 ml dung dịch thuốc nhuộm 500 ppm, điều chỉnh pH đến 4 bằng HCl 1M hoặc NH₄OH 1M.

Cân 0,25 g vật liệu diatomit thô, TiO₂/Diatomit, và TiO₂-Fe³⁺/Diatomit cho vào dung dịch phẩm màu, nhỏ dung dịch 0,1M H₂O₂ khuấy 100 vòng/phút trong 30 phút dưới ánh sáng khả kiến. Sau thời gian xử lý, lọc, lấy mẫu phân tích COD, kết quả chỉ ra trên hình 1.



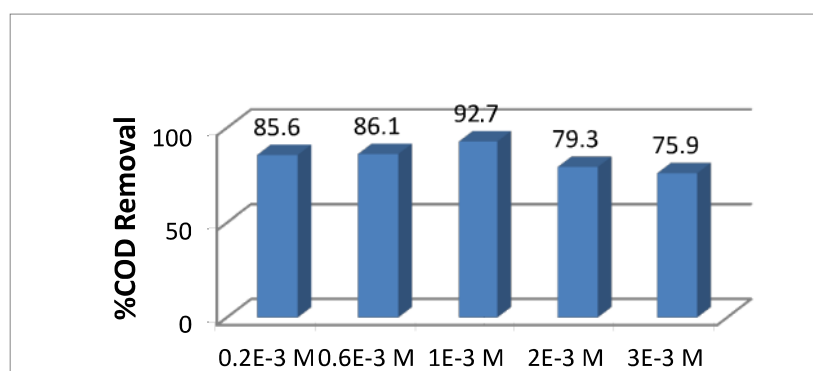
Hình 1. Hiệu suất quá trình oxy hóa phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 đối với mỗi vật liệu xúc tác (qua độ giảm COD: %COD)

Từ kết quả thu được cho thấy vật liệu diatomit thô có khả năng hấp phụ thấp (8% COD loại bỏ), điều này có khả năng là do xúc tác quang hoặc tác nhân Fenton. Bổ sung thêm lượng sắt cung cấp cho phản ứng Fenton thì hiệu suất có tăng nhưng không cao, (32% COD loại bỏ). Hiệu suất xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY 145 của TiO₂/Diatomit thậm chí còn thấp hơn đối với việc bổ sung sắt vào diatomit (chỉ 11% COD được loại bỏ) do khoảng trống năng lượng cao của titan. Kết hợp giữa Titan, sắt và diatomit được vật liệu TiO₂-Fe³⁺/Diatomit cho kết quả xử lý phẩm nhuộm tốt nhất, đạt 92% COD loại bỏ.

2.2.1. Khảo sát lượng H₂O₂ thích hợp

Bảng 1. Ảnh hưởng của H₂O₂ đến quá trình xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145

Nồng độ H ₂ O ₂	COD sau xử lý (mg/l)	% COD loại bỏ (%)
0,2 × 10 ⁻³ M	30,3	85,6
0,6 × 10 ⁻³ M	29,2	86,1
1,0 × 10 ⁻³ M	15,2	92,7
2,0 × 10 ⁻³ M	43,7	79,3
3,0 × 10 ⁻³ M	50,7	75,9



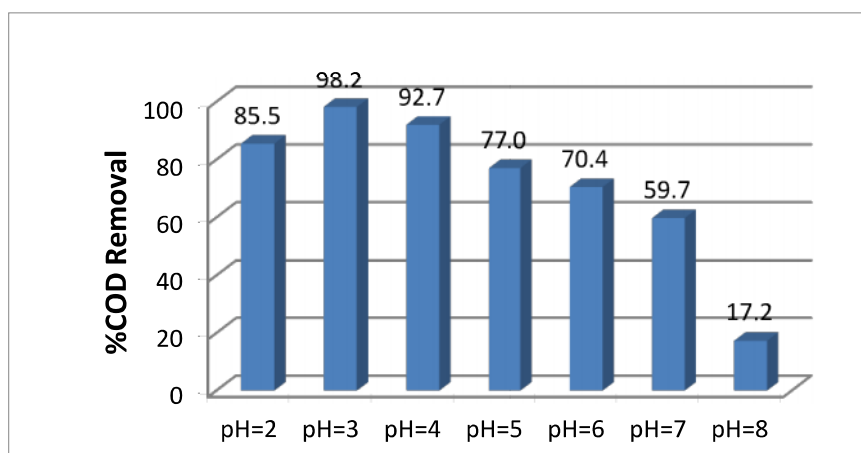
Hình 2. Ảnh hưởng của H₂O₂ đến quá trình xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145

Tăng lượng H₂O₂ dẫn tới việc tăng gốc OH^{*}, do đó hiệu suất xử lý phẩm nhuộm tăng. Tuy nhiên, lượng H₂O₂ quá lớn sẽ ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của gốc tự do hydroxyl, và làm giảm hiệu suất xử lý. Do đó, nồng độ H₂O₂ thích hợp là 1 × 10⁻³M.

2.2.2. Khảo sát pH thích hợp

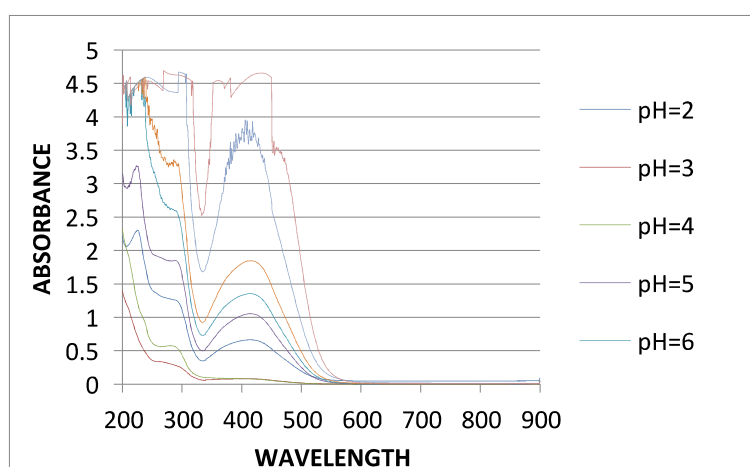
Bảng 2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145

pH	COD sau xử lý (mg/l)	% COD loại bỏ (%)
2	30,5	85,5
3	3,7	98,2
4	15,2	92,7
5	47,5	77,4
6	62,3	70,4
7	85,0	59,7
8	174,7	17,2

**Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145**

Tại pH=3, hiệu suất xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 đạt cao nhất (98% COD loại bỏ). Cả hai hiệu suất loại bỏ COD ở pH=3 và pH=4 đều lớn hơn 90%. Mặc dù hiệu suất xử lý ở pH=4 thấp hơn ở pH=3, nhưng sự khác nhau này là tương đối nhỏ (chỉ 7%). Do đó, sau xử lý dung dịch phải được trung hoà về pH thích hợp với QCVN 40:2011/BTNMT là 5,5-9. Để giảm lượng bazơ cũng như giá thành xử lý mà vẫn đảm bảo chất lượng xử lý, pH thích hợp cho lựa chọn là pH= 4.

Phổ hấp thụ UV/Vis của dung dịch thuốc nhuộm trước và sau xử lý cũng được nghiên cứu và thể hiện trên hình 4.

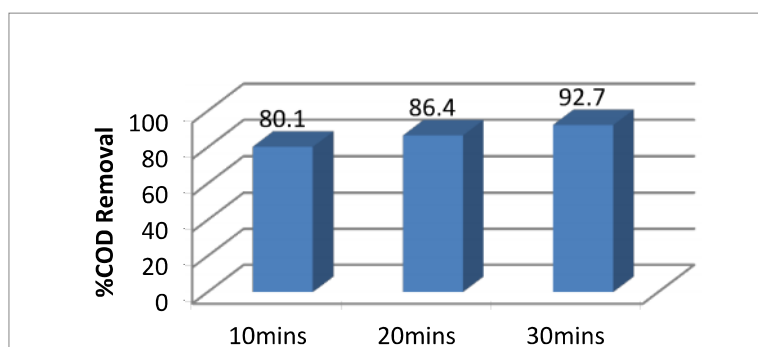
**Hình 4. Phổ hấp thụ UV/VIS của dung dịch thuốc nhuộm trước và sau xử lý tại các pH khác nhau**

Tại pH = 3 và 4 có sự biến mất của hầu hết các pic của RY 145 ban đầu đối với dung dịch sau xử lý, đồng thời có %COD loại bỏ tương ứng là 98,2% và 92,7% cho thấy RY145 đã bị phân huỷ gần như hoàn toàn thành CO₂ và H₂O. Một pic nhỏ tại bước sóng < 220 nm là sự có mặt của một vài hydrocacbon với liên kết đôi hoặc 3 mà không phân huỷ hoàn toàn.

2.2.3. Khảo sát thời gian thích hợp

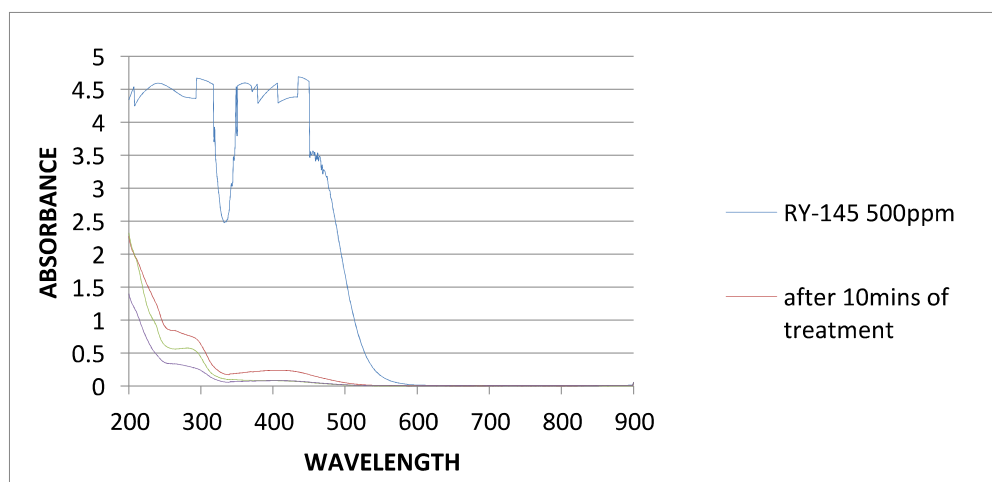
Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145

Thời gian (phút)	COD sau xử lý (mg/l)	% COD loại bỏ (%)
10	41,8	80,1
20	28,6	86,4
30	15,2	92,7



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145

Kết quả cho thấy sau 10 phút hiệu suất xử lý đạt 80% COD loại bỏ, sau 30 phút hiệu suất loại bỏ COD đạt 92 %. Phổ hấp thụ UV/Vis cũng được đo và chỉ ra trên hình 6.



Hình 6. Phổ hấp thụ UV/Vis của dung dịch thuốc nhuộm trước và sau xử lý tại các thời gian xử lý khác nhau

Kết quả cho thấy, chỉ sau 10 phút hiệu quả xử lý đạt tương đối cao. Tuy nhiên để đảm bảo hiệu quả xử lý tốt thì thời gian lựa chọn là trên 20 phút.

3. Kết luận

Xúc tác quang (TiO₂-Fe³⁺) gắn trên chất nền diatomit được tổng hợp thành công trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp sol-gel, ở nhiệt độ nung 500 °C. 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 huỷ phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145, cho hiệu suất phân huỷ vàng hoạt tính RY145 đạt tới 98,2% ở pH =3 và đạt 92,7% ở pH = 4. Khả năng phân huỷ màu rất tốt và khả năng khoáng hoá phẩm nhuộm vàng hoạt tính RY145 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 Hoá học, T.49, Số 5AB-2011.
- [2] ThS-NCS Phạm Thị Dương, PGS.TS. Nguyễn Văn Nội, "Điều chế 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", Trang 82-86, Tạp chí Khoa học - Công nghệ Hàng hải, Số 38-04/2014, Mã xuất bản ISSN 1859-316X.
- [3] 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).
- [4] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, "Environment application of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev. 95 (1995), pp 69-96.
- [5] 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.

Người phản biện: TS. Ngô Kim Định; TS. Phạm Tiến Dũng

NGHIÊN CỨU ĐỀ XUẤT MỘT SỐ GIẢI PHÁP KHẮC PHỤC HẬU QUẢ CỦA BIẾN ĐỔI KHÍ HẬU VÀ NƯỚC BIỂN DÂNG ĐỐI VỚI CÔNG TRÌNH BẾN TƯỜNG CỌC VÀ TRỌNG LỰC TẠI VIỆT NAM

RESEARCHING AND PROPOSING SOME SOLUTIONS TO OVERCOME CONSEQUENCES OF CLIMATE CHANGE AND SEA LEVEL RISE FOR QUAY IN FORM OF SHEET PILE AND GRAVITY STRUCTURES IN VIETNAM

PGS.TS NGUYỄN VĂN NGỌC

Khoa Công trình, Trường ĐHHH Việt Nam

Tóm tắt

Tính toán kiểm tra cao độ mặt bến các công trình bến cảng biển đã xây dựng tại Việt Nam theo kịch bản biến đổi khí hậu của Bộ Tài nguyên và Môi trường [1], có rất nhiều công trình bị ngập do nước biển dâng. Khắc phục vấn đề này, bài báo trình bày kết quả nghiên cứu đề xuất một số giải pháp nhằm ứng phó với biến đổi khí hậu và nước biển dâng đối với các công trình bến tường cọc và trọng lực đã xây dựng tại Việt Nam.

Abstract

According to the climate change scenario of Ministry of natural resources and environment [1], many quays that have been built in Viet Nam will be flooded because of the sea level rise. To overcome this problem, the paper would like to present the result of research of some adaptations to climate change and sea level rise for quays in form of sheet pile gravity structure which have been built in Viet Nam.

1. Đặt vấn đề

Theo kịch bản biến đổi khí hậu và nước biển dâng của Bộ Tài nguyên và Môi trường, tính toán cho thấy cả 6 nhóm cảng đều có công trình bị ngập [5], trong đó có công trình có thể bị ngập tới 2,6m. Vì vậy việc nghiên cứu đưa ra giải pháp khắc phục cho các công trình bến tường cọc và trọng lực đã được xây dựng có hiệu quả kinh tế kỹ thuật cao là hết sức cần thiết.

2. Các loại công trình bến cảng đã được xây dựng tại Việt Nam.

Cho đến nay, có ba loại công trình bến cảng đã được xây dựng tại Việt Nam, đó là:

- **Công trình bến bệ cọc cao:** Đây là loại công trình được xây dựng phổ biến tại Việt Nam do kết cấu thích nghi với mọi sơ đồ cơ giới xếp dỡ, mọi điều kiện địa hình và hầu hết các điều kiện địa chất.

- **Công trình bến trọng lực:** Là công trình xây dựng yêu cầu địa chất nền phải có khả năng chịu lực tốt, hoặc đối với nền địa chất yếu phải gia cố nền. Vì vậy loại công trình này xây dựng tại Việt Nam còn ít, số lượng công trình bến trọng lực được xây dựng nhiều nhất tại Quảng Ninh với công trình bến trọng lực có qui mô lớn nhất tại Việt Nam là công trình tại cảng Cái Lân.