

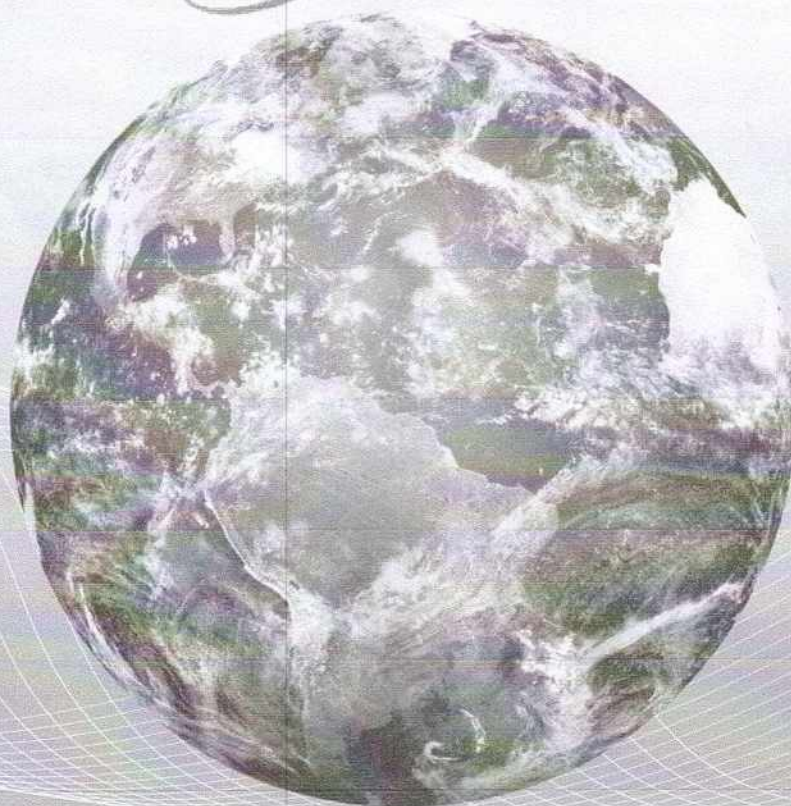


TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC

KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

Hà Nội, 12 - 11 - 2020

ERSD 2020



NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI



EARTH SCIENCES AND
NATURAL RESOURCES FOR
SUSTAINABLE DEVELOPMENT

**TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC
KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN
VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG**

**TIỂU BAN
KỸ THUẬT DẦU KHÍ TÍCH HỢP**

ĐƠN VỊ TỔ CHỨC

Trường Đại học Mô - Địa chất (HUMG)

CÁC ĐƠN VỊ PHỐI HỢP TỔ CHỨC

Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam

Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam

Tổng hội Địa chất Việt Nam

Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam

Hội Khoa học Công nghệ Mô Việt Nam

Hội Công trình ngầm Việt Nam

Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam

Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam

Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam

Hội Khoa học Kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam

Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam

Viện Địa chất và Địa vật lý biển

Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản

Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai

Trường Đại học Đông Á

Trường Đại học Thủ Dầu Một

BAN TỔ CHỨC

Trưởng ban

GS.TS Trần Thanh Hải, Trường Đại học Mô Địa - chất

Phó Trưởng ban

GS.TS Bùi Xuân Nam, Trường Đại học Mô - Địa chất

PGS.TS Triệu Hùng Trường, Trường Đại học Mô - Địa chất

Ủy viên

GS.TS Võ Chí Mỹ, Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam

GS.TS Nguyễn Quang Phích, Hội Công trình ngầm Việt Nam

PGS.TS Trần Tuấn Anh, Viện Địa chất, Viện HLKH&CN Việt Nam

PGS.TS Đoàn Văn Cảnh, Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam

PGS.TS Tạ Đức Thịnh, Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam

PGS.TS Nguyễn Như Trung, Viện Địa chất và Địa vật lý biển, Hội Khoa học kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam

TS Nguyễn Đại Đồng, Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam

TS Trần Xuân Hòa, Hội Khoa học và Công nghệ Mô Việt Nam

TS Hoàng Văn Khoa, Tổng hội Địa chất Việt Nam

TS Đỗ Hồng Nguyên, Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam

TS Nguyễn Văn Nguyên, Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam

TS Lê Văn Quyền, Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam

TS Trịnh Hải Sơn, Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Bộ Tài nguyên và Môi trường

TS Nguyễn Quốc Thập, Tập đoàn Dầu khí quốc gia Việt Nam

TS Đặng Kim Triết, Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai

TS Trần Văn Trung, Trường Đại học Thủ Dầu Một

TS Đỗ Trọng Tuấn, Trường Đại học Đông Á

TS Nguyễn Thanh Tùng, Viện Dầu khí Việt Nam

Giải pháp hoàn thiện thiết kế choòng PDC truyền thống <i>Nguyễn Tiến Hùng, Nguyễn Thế Vinh, Trương Văn Từ.....</i>	87
Xây dựng công thức xác định công suất phá hủy đất đá đối với choòng PDC <i>Nguyễn Tiến Hùng, Trương Văn Từ.....</i>	92
Áp dụng phương pháp điện trở suất và mô hình địa chất thủy văn để đánh giá sự ô nhiễm của nước dưới đất <i>Trần Văn Hữu, Kiều Duy Thông, Vũ Thị Lan, Nguyễn Trường Giang.....</i>	96
Lựa chọn phương pháp bơm ép hóa phẩm thích hợp nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu cho tầng móng mỏ Bạch Hổ <i>Nguyễn Khắc Long, Nguyễn Văn Thành, Trương Văn Từ, Doãn Thị Trâm.....</i>	103
Áp dụng mô hình mô phỏng để đánh giá hiệu quả giải pháp nâng cao hệ số thu hồi dầu cho các mỏ dầu khí đang khai thác trong giai đoạn suy giảm sản lượng <i>Hoàng Long, Trịnh Việt Thắng, Lê Thế Hùng, Trần Thanh Phương, Triệu Hùng Trường.....</i>	109
Sử dụng phương trình tăng trưởng logistic để dự báo khai thác dầu khí: Áp dụng nghiên cứu cho tập Oligoxen C, mỏ Rạng Đông <i>Bùi Thị Ngân, Nguyễn Minh Hòa, Nguyễn Duy Mười, Trần Thị Oanh, Phạm Hữu Tài.....</i>	117
Ứng dụng năng lượng mặt trời để tăng cường thu hồi dầu <i>Trần Thị Oanh, Lê Ngọc Ánh, Bùi Thị Ngân, Nguyễn Duy Mười, Phạm Bảo Ngọc, Doãn Ngọc San, Nguyễn Thị Hải Hà, Đỗ Thị Thùy Linh.....</i>	122
Giải pháp tối ưu thiết bị lòng giếng nhằm ngăn ngừa và kiểm soát cát giếng ngọc hien - 1P mỏ sông đốc, bể Malay Thổ Chu <i>Trần Anh Quân, Nguyễn Hải An, Nguyễn Thế Vinh, Nguyễn Tiến Hùng.....</i>	128
Nghiên cứu tổng hợp chất xúc tác quang hoá trên cơ sở khoáng vật tự nhiên halloysite ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải <i>Ngô Hà Sơn, Phạm Xuân Núi, Nguyễn Thị Thanh Tú, Trần Ngọc Tuấn.....</i>	135
Nghiên cứu sử dụng dung dịch vi bột gốc nước cho tầng móng mỏ Bạch Hổ <i>Vũ Thiết Thạch, Lê Văn Nam.....</i>	142
Công nghệ tồn chứa khí thiên nhiên hóa lỏng - một phương án tồn trữ hiệu quả để đảm bảo an ninh năng lượng quốc gia <i>Công Ngọc Thắng, Hoàng Anh Tuấn.....</i>	147
Nghiên cứu giải pháp đảm bảo dòng chảy cho tuyến ống thu gom vận chuyển sản phẩm từ giàn BK-20 về giàn CTK-3 mỏ Bạch Hổ <i>Nguyễn Văn Thịnh, Nguyễn Thị Hải Yến, Nguyễn Đức Chính.....</i>	154
Nghiên cứu giải pháp đảm bảo dòng chảy cho tuyến ống thu gom vận chuyển dầu từ mỏ Gấu Tráng về giàn CTK-3 mỏ Bạch Hổ <i>Nguyễn Văn Thịnh, Nguyễn Thị Hải Yến, Trịnh Tiến Thắng, Tống Cảnh Sơn.....</i>	161
Nghiên cứu giải pháp bảo đảm dòng chảy cho tuyến ống vận chuyển khí-lỏng từ giàn RC-DM (mỏ Nam Rồng-Đôi Mồi) về giàn RP-1 (mỏ Rồng) <i>Nguyễn Văn Thịnh, Nguyễn Thị Hải Yến, Trần Thanh Hải.....</i>	170
Nghiên cứu các công trình biển, khả năng phát triển khai thác mỏ nhỏ, mỏ cận biên nhờ áp dụng xây dựng công trình giàn nhẹ rút gọn <i>Đặng Xuân Thủy, Đinh Đức Huy, Lê Quang Duyên, Phí Mạnh Tùng.....</i>	180

Nghiên cứu tổng hợp chất xúc tác quang hoá trên cơ sở khoáng vật tự nhiên halloysite ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải

Ngô Hà Sơn^{1,*}, Nguyễn Thị Thanh Tú¹, Trần Ngọc Tuấn¹, Phạm Xuân Núi^{1*}

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu ống nano halloysite sẽ được chế tạo từ khoáng vật halloysite tự nhiên và được sử dụng làm chất hỗ trợ cho pha hoạt động xúc tác quang trên cơ sở TiO_2 . Vật liệu được đặc trưng tính chất bằng các phương pháp hoá lý hiện đại như XRD, SEM, BET, phổ UV-vis. Theo đó, halloysite tinh chế có kích thước nano với chiều dài khoảng 1,3 μm và kích thước mao quản khoảng 5 nm. Sau khi đưa Ag-TiO_2 lên halloysite, bề mặt riêng của vật liệu đo được bằng phương pháp BET là khoảng 60 m^2/g . Năng lượng vùng cấm của vật liệu tổng hợp được cũng được cải thiện rõ rệt so với TiO_2 nguyên chất giúp cho vật liệu có khả năng hấp thụ các bước sóng ánh sáng dài hơn để tham gia vào quá trình xúc tác. Xúc tác quang trên cơ sở Halloysite và TiO_2 thể hiện hiệu quả rất cao lên tới hơn 95% trong quá trình phân huỷ chất hữu cơ gây ô nhiễm điển hình RR-195. Kết quả này cho thấy triển vọng lớn trong việc sử dụng các quá trình oxy hoá nâng cao trong xử lý môi trường.

Từ khoá: Halloysite; TiO_2 ; Ag-TiO_2 ; xúc tác quang hoá; RR-195.

1. Đặt vấn đề

Thuốc nhuộm hoạt tính là một trong những tiến bộ về kỹ thuật quan trọng nhất ở thế kỷ 20 trong lĩnh vực thuốc nhuộm. Chúng được sử dụng ngày càng nhiều vì chúng có màu sắc tươi sáng, phong phú và có độ bền màu cao. Hiện nay, lượng thuốc nhuộm hoạt tính trong ngành dệt nhuộm chiếm khoảng 50% tổng lượng thuốc nhuộm được sử dụng trên thị trường. Tuy nhiên, đi kèm theo đó là những vấn đề môi trường, nước thải chứa các hợp chất nhuộm tồn dư và phụ gia hóa học được sử dụng trong quá trình nhuộm (Bagane và nnk, 2000). Chất thải này rất nguy hiểm cho môi trường, đặc biệt là môi trường sống thủy sinh nếu không được xử lý triệt để (Imamura và nnk, 2002), do khả năng hòa tan trong nước và tính ổn định với nồng độ từ thấp đến cao. Do đó, việc loại bỏ thuốc nhuộm nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu.

Hấp phụ sử dụng than hoạt tính từ lâu đã được sử dụng để loại bỏ nhiều chất ô nhiễm trong nước. Tuy nhiên, hấp phụ chỉ có thể thu gom chất ô nhiễm mà không xử lý triệt để được các chất này. Đây là lý do tại sao nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu tính khả thi của việc sử dụng các vật liệu rẻ tiền, có sẵn trên thị trường làm tác nhân loại bỏ thuốc nhuộm bằng những quá trình có hiệu quả cao và không phát sinh ô nhiễm thứ cấp.

Gần đây, halloysite, một nguyên liệu có giá thành rẻ, nguồn cung dồi dào, với các ưu điểm như khả năng phân tán tốt, các nhóm hoạt động phong phú, độc tính thấp, tính tương thích sinh học tốt, thân thiện với môi trường và có sẵn trong tự nhiên đã thu hút sự quan tâm sâu rộng, hứa hẹn khả năng sử dụng như một chất mang xúc tác để loại bỏ thuốc nhuộm hiệu quả (Zhang và nnk, 2016; Kamble và nnk, 2012).

Trong lĩnh vực quang xúc tác để xử lý môi trường, vật liệu nano tiêu biểu được thế giới nghiên cứu hiện nay là vật liệu trên cơ sở nano TiO_2 . TiO_2 là vật liệu không độc hại, phổ biến trong các ứng dụng trong lĩnh vực năng lượng mặt trời và đặc biệt là xử lý môi trường bởi tính quang xúc tác mạnh và bền vững hóa học của chúng (Amin và nnk, 2009). Tuy nhiên, TiO_2 có năng lượng vùng cấm lớn đòi hỏi chiếu xạ tia cực tím để kích thích khả năng xúc tác. Hơn nữa, sự tái kết hợp nhanh chóng của cặp electron - lỗ trống có thể làm giảm đáng kể hiệu suất lượng tử. Do đó, thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO_2 để tăng phản ứng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy là phương pháp thường được sử dụng để cải thiện hiệu suất quang xúc tác (Rooj và nnk, 2010). Các phương pháp để thu hẹp năng lượng vùng cấm thường được sử dụng là đưa thêm các kim loại, oxit kim loại, của các nguyên tố khác nhau vào trong mạng tinh thể TiO_2 như Zn, Fe, Cr, Eu, Y, Ag, Ni... hoặc đưa thêm các phi kim như N, C, S, F, Cl... hoặc đồng thời đưa hỗn hợp các nguyên tố vào mạng tinh thể TiO_2 ... Hầu hết những sản phẩm được biến tính có hoạt tính xúc tác cao hơn so với TiO_2 ban đầu

^{*}Tác giả liên hệ

Email: ngohason@humg.edu.vn; phamxuannui@humg.edu.vn.

trong vùng ánh sáng nhìn thấy (Dong và nnk, 2010). Trong đó, bạc là một trong thành phần có hiệu quả cao (Guo và nnk, 2009).

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi hướng đến việc chế tạo vật liệu quang xúc tác trên cơ sở HNT với pha hoạt tính là TiO_2 được pha tạp Ag đồng thời đánh giá hoạt tính của chất xúc tác này trong quá trình phân huỷ quang hoá chất màu RR-195, một chất gây ô nhiễm có trong nước thải dệt nhuộm.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất và dụng cụ

- Thiết bị: tủ sấy; tủ nung; máy khuấy cơ học; máy khuấy từ gia nhiệt; cân phân tích điện tử; máy li tâm; bơm hút chân không và một số thiết bị khác.

- Dụng cụ: cốc đồng thủy tinh các loại; sinh hàn hồi lưu; bình định mức; pipet các loại; nhiệt kế; bình cầu ba cổ, hai cổ; giấy bạc; giấy đo pH; cối và chày mã não; màng bọc và một số dụng cụ khác.

- Hóa chất: nguyên liệu halloysite thô được lấy từ mỏ cao lanh thô; Axit Sulfuric (H_2SO_4 , 98%); Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); Axit axetic (CH_3COOH , 99%); Titanium isopropoxide (TTIP) ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$); Bạc nitrat (AgNO_3); Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$); Dung dịch NH_3 ; Hydro peroxide (H_2O_2); Reactive Red - 195 (RR195); Nước cất; Đá lạnh.

2.2. Tinh chế halloysite (HNT)

Halloysite thô của nhóm cao lanh được nghiền nhỏ, sàng loại bỏ các hạt sạn và sấy khô ở 100°C , sau đó lấy 40 g cao lanh thô hòa tan với 55 ml H_2O cất. Thêm từ từ 2 ml H_2SO_4 98%, sau đó khuấy từ ở 90°C trong vòng 90 phút, thu được dung dịch 1. Lọc, rửa nhiều lần dung dịch 1 bằng nước cất để loại bỏ hết H_2SO_4 dư rồi sấy khô. Thêm 1,5 lit H_2O cất vào hỗn hợp vừa được sấy khô (ở bước 3). Khuấy cơ học trong vòng 24 giờ, thu được dung dịch 2. Để lắng dung dịch 2 trong vòng 96 giờ và lọc, gạn lấy phần trên của dung dịch 2, bỏ đi phần cặn dưới đáy, thực hiện lặp lại bước 4 và bước 5 trong 3 lần. Sau đó lọc ly tâm, sấy khô, thu được halloysite tinh khiết.

2.3. Tổng hợp Ag-TiO₂/HNT

3,3 mL CH_3COOH được làm khan trong môi trường đá lạnh cho tới khi đóng băng hoàn toàn. Thêm 6,6 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, khuấy khoảng 30 phút, để thu được dung dịch 1 hoàn toàn trong suốt. Tiếp tục thêm 3,3 ml TTIP khuấy trong 30 phút, thu được dung dịch 2. Thêm 0,1 g glucosơ vào dung dịch 1, khuấy nâng nhiệt từ từ lên 80°C trong vòng 45 phút, thu được dung dịch 2. Thêm từ từ 280 ml $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3(\text{dư})$ 0,002M vào dung dịch 2, khuấy nhanh trong vòng 15 phút, thu được sol Ag- TiO_2 . Hạ nhiệt từ từ sol Ag- TiO_2 xuống 65°C , rồi thêm 3 g halloysite tinh khiết đã tinh chế khuấy ở 65°C trong vòng 24 giờ, sau đó đem đi ủ trong autoclave 5 giờ ở 180°C , thu được dung dịch 3 và cuối cùng lọc, rửa dung dịch 3, rồi sấy khô ở 70°C , thu được vật liệu Ag- TiO_2 - HNT.

2.4. Xử lý kết quả

Hoạt tính của xúc tác quang được đánh giá thông qua phản ứng phân huỷ quang hoá thuốc nhuộm RR-195. Hiệu suất của phản ứng này được tính dựa trên việc xác định nồng độ thuốc nhuộm trước và sau phản ứng bằng phương pháp phổ tử ngoại UV-vis. Cụ thể, hiệu suất được tính theo công thức như sau:

$$H(\%) = (C_0 - C_t)/C_0 \quad (1)$$

Trong đó: C_0 - nồng độ ban đầu của RR-195 (ppm)

C_t - nồng độ tại thời điểm t (phút) của phản ứng (ppm)

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu

3.1.1. Kết quả đặc trưng cấu trúc tinh thể và hình thái của vật liệu HNT

Để xác định peak đặc trưng của vật liệu halloysite tinh chế được, phổ nhiễu xạ X-ray được xác định trong khoảng 2θ từ 5° - 80° . Kết quả đo XRD của vật liệu halloysite được đưa ra ở Hình 1.

Phổ X- ray góc lớn của mẫu halloysite đã tinh chế được cho thấy sự xuất hiện các peak đặc trưng của ống nano halloysite. Trong đó, các góc phản xạ đặc trưng ở giá trị 2θ tại $12,2^\circ$ (001); $19,9^\circ$ (100); $24,84^\circ$ (002); $35,02^\circ$ (110); $37,98^\circ$ (003) và $54,34^\circ$ (211) phù hợp với dữ liệu nhiễu xạ tia X tiêu chuẩn của ống nano halloysite (HNT).

3.1.2. Kết quả đặc trưng vật liệu halloysit bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Để xác định hình thái bề mặt đặc trưng cho vật liệu halloysite tinh chế thì phương pháp SEM được tiến hành và kết quả ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM) như Hình 2.

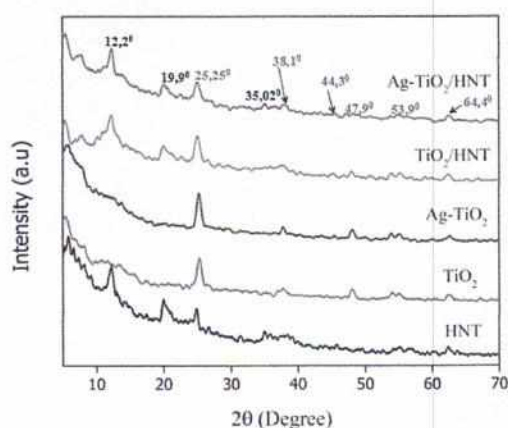
Qua ảnh SEM cho thấy halloysite tinh chế được đa số đều có dạng ống với kích thước nano, cấu trúc xốp rỗng đặc trưng và có độ đồng đều cao. Cụ thể về chiều dài là $1,3 \mu\text{m}$, kích thước đường kính là 130 nm, cho thấy halloysite tinh chế là các ống halloysite có kích thước nano (HNT) [8]. Qua các kết quả trên chứng minh đã tinh chế được ống nano halloysite (HNT) từ nguồn halloysite thô ở Việt Nam.

Figure 1 consists of four SEM images arranged in a 2x2 grid. The top row (a and b) shows the surface morphology of polyimide-coated carbon fibers at 1000x magnification. The bottom row (c and d) shows the surface morphology at 5000x magnification. The images show a dense, fibrous network of polyimide-coated carbon fibers. The fibers are coated with a thin layer of polyimide, which appears as a smooth, continuous film. The carbon fibers themselves are visible as a network of interconnected fibers. The images are labeled (a) through (d) in the bottom right corner.

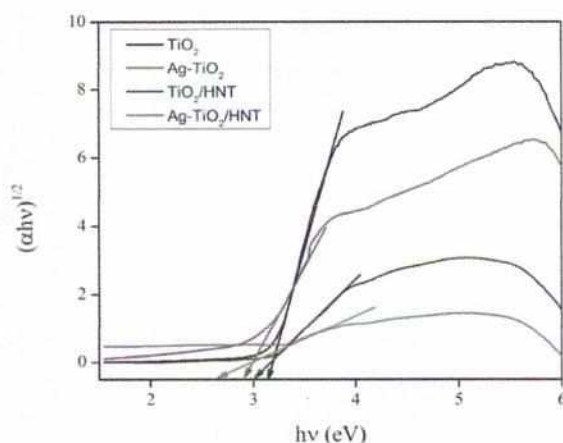
- Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}): 28,0186 m²/g
- Tổng thể tích mao quản (V_{pore}): 0,137840 cm³/g
- Đường kính mao quản (D_{BJH}): 21,8489 nm.

3.1.4. Các kết quả đặc trưng của vật liệu quang xúc tác Ag-TiO₂/HNT

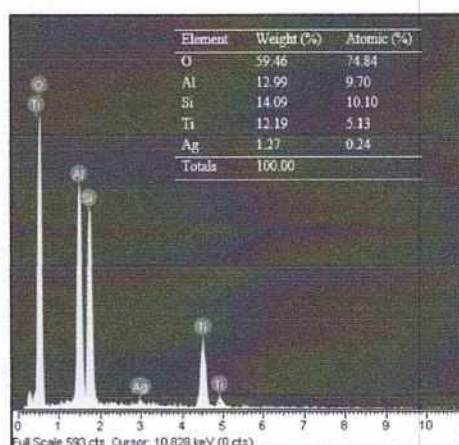
Các kết quả đặc trưng XRD, UV-vis rắn, EDX và SEM của vật liệu Ag-TiO₂/HNT được thể hiện trong Hình 4, 5, 6 và 7.



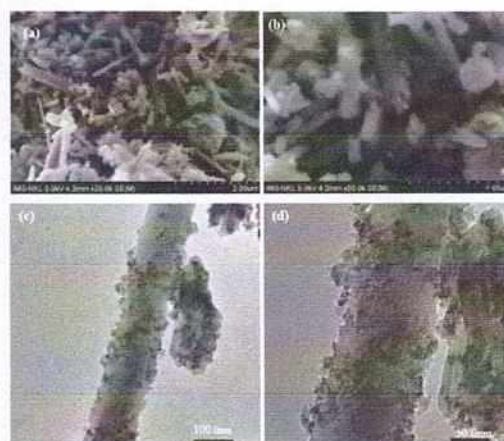
Hình 4. Phổ X-ray (XRD) của các vật liệu quang xúc tác



Hình 5. Đồ thị $[F(R)hv]^2$ theo hv để tính E_{bg}



Hình 6. Kết quả phân tích EDX của vật liệu Ag-TiO₂-HNT



Hình 7. Ảnh SEM (a và b), HR-TEM (c và d) của Ag-TiO₂-HNT

Phổ X-ray của vật liệu Ag-TiO₂/HNT (Hình 4) vẫn thể hiện các peak đặc trưng của TiO₂ điều này chứng tỏ không có sự thay đổi cấu trúc của vật liệu TiO₂, đồng thời xuất hiện thêm 2 peak tại $2\theta = 38,1^\circ$ (111); $64,4^\circ$ (220) và peak có cường độ yếu hơn ở $2\theta = 44,3^\circ$ (200) đặc trưng cho sự hiện diện của bạc kim loại (JCPDS 65- 2871). Như vậy, các kết quả chỉ ra rằng việc đưa TiO₂ và Ag- TiO₂ lên chất mang HNT không có ảnh hưởng đến cấu trúc ống nano halloysite.

Bên cạnh đó, phổ nhiễu xạ năng lượng tia X của vật liệu Ag- TiO₂- HNT với vùng năng lượng liên kết từ 0 - 10 keV ở Hình 6 cho thấy tín hiệu tương ứng của các nguyên tố tạo nên xúc tác Ag- TiO₂- HNT và không xuất hiện bất kì nguyên tố nào khác ngoài những nguyên tố thành phần tạo nên vật liệu với tỉ lệ phần trăm khối lượng của các nguyên tố khá tương thích với tính toán ban đầu dùng để tổng hợp Ag- TiO₂/HNT.

Ảnh SEM, HR- TEM ở Hình 7 đã chứng tỏ được khi đưa trực tiếp Ag- TiO₂ lên các ống nano halloysite thì cấu trúc ống của halloysite không bị mất đi. Hình ảnh cho thấy sự phân tán khá đồng đều của các thanh nano Ag- TiO₂ trên các ống nano halloysite (HNT) và các hạt nano Ag được gắn chặt trên bề mặt của các thanh nano TiO₂ tạo ra các thanh nano Ag- TiO₂ với kích thước trung bình khoảng 10- 20nm.

Ag- TiO₂/HNT có diện tích bề mặt lớn hơn gấp đôi và thể tích mao quản tăng đáng kể lớn hơn so với chất mang HNT bởi Ag- TiO₂ cũng có diện tích bề mặt riêng và cũng có các mao quản của nó, chứng tỏ có sự hiện diện của các thanh nano Ag- TiO₂ trong Ag- TiO₂- HNT (Bảng 1).

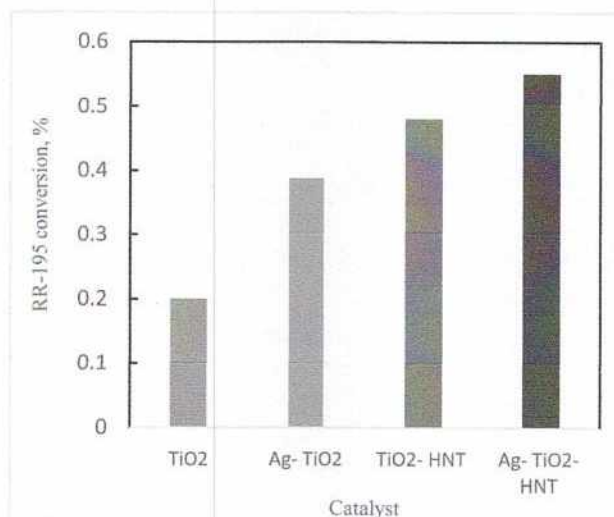
Bảng 1. Các thông số đặc trưng của vật liệu Ag- TiO₂- HNT

Thông số	Giá trị
Diện tích bề mặt (S _{BET} - m ² / g)	57,3668
Đường kính mao quản trung bình (D _{BJH} - nm)	10,6906

3.2. Hoạt tính xúc tác của vật liệu Ag-TiO₂/HNT

3.2.1. So sánh hoạt tính của Ag-TiO₂/HNT và các vật liệu xúc tác đã tổng hợp

Quá trình phân hủy quang thuốc nhuộm RR- 195 được thực hiện ở nhiệt độ phòng với các thông số cụ thể sau: nồng độ RR- 195 ban đầu: 20ppm, 1ml H₂O₂, 0,05 g xúc tác, khuấy tối 3 giờ để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó chiếu sáng bằng đèn UV. Kết quả so sánh hoạt tính xúc tác của các vật liệu được trình bày ở Hình 8.

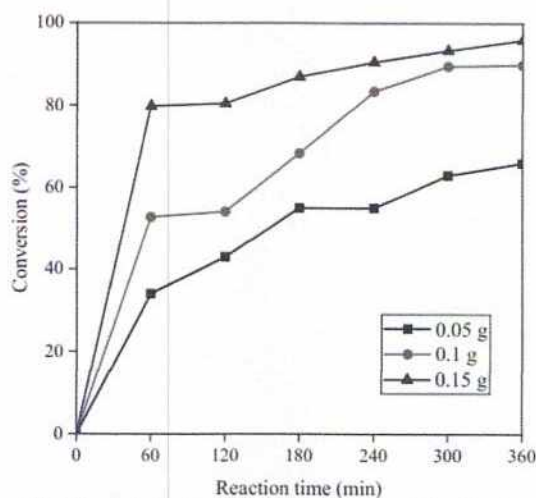


Hình 8. So sánh hoạt tính xúc tác của các vật liệu

Kết quả thu được cho thấy vật liệu xúc tác Ag- TiO₂- HNT tổng hợp trực tiếp có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất. Điều này có thể giải thích do khi đưa Ag⁰ các thanh nano TiO₂ làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO₂ (2,6 eV). Ngoài ra, Ag⁰ còn có thể chuyển tiếp điện tích và có khả năng bẫy các electron cao ngăn cản khả năng tái kết hợp của electron quang sinh và lỗ trống quang sinh trên bề mặt TiO₂. Đồng thời, Ag còn có hiệu ứng cộng hưởng Plasmon, các electron được sinh ra sẽ nhảy vào vùng dẫn của TiO₂, từ đó sẽ hình thành các cặp electron và lỗ trống, do đó làm kéo dài thời gian hoạt động của các lỗ trống dẫn đến sản sinh nhiều hơn gốc •OH và tăng hiệu quả quang xúc tác.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác

Sự ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến độ chuyển hoá của thuốc nhuộm RR- 195 trên xúc tác Ag- TiO₂- HNT được khảo sát. Các kết quả được trình bày trong Hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác

Kết quả thu được cho thấy, sau 360 phút chiếu sáng UV dùng xúc tác Ag- TiO₂- HNT (trực tiếp) với khối lượng 0,15 g thì hiệu suất khử RR- 195 đạt 96%, cao hơn xúc tác có khối lượng 0,05 g và 0,1 g (66% và 90%). Điều này có thể giải thích như sau: khi lượng xúc tác tăng lên thì lượng tâm hoạt tính xúc tác cũng tăng lên, làm cho tốc độ khuếch tán của các anion RR- 195 đến bề mặt tâm hoạt động tăng, dẫn đến tăng khả năng chuyển hóa RR- 195. Con số 96% thể hiện việc phân hủy hầu như hoàn toàn chất gây ô nhiễm ngay tại điều kiện thường.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã thu được một số kết quả đáng chú ý với hệ vật liệu quang xúc tác trên cơ sở khoáng vật tự nhiên halloysite còn khá mới mẻ. Cụ thể, đã tinh chế được ống nano halloysite (HNT) tinh khiết từ nguồn halloysite thô lấy từ mỏ cao lanh với diện tích bề mặt riêng là 28,0186 m²/g, chiều dài là 1,3 μm, kích thước đường kính là 130 nm. Sau đó, vật liệu quang xúc tác Ag- TiO₂- HNT đã được tổng hợp và đánh giá hoạt tính quang xúc tác. Kết quả thể hiện rằng xúc tác Ag- TiO₂- HNT có hoạt tính xúc tác vượt trội hơn so với các xúc tác còn lại là TiO₂; Ag- TiO₂; TiO₂-HNT nhờ sự có mặt Ag cũng như của chất mang xúc tác HNT. Ag- TiO₂- HNT gần như đã phân hủy hết RR- 195 ngay ở nhiệt độ thường và môi trường pH trung tính. Điều này cho thấy vật liệu Ag- TiO₂- HNT mang lại tiềm năng ứng dụng vô cùng hứa hẹn trong các quá trình xử lý nước thải ô nhiễm.

Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu xin cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của Quỹ khoa học và Công nghệ Quốc gia. Mã số: 105.99-2018.301.

Tài liệu tham khảo

- S. Bagane, M., Guiza, 2000, Removal of a dye from textile effluents by adsorption, *Ann. Chim. Sci. Mater* (25), pp. 615-626.
- K. Imamura, E. Ikeda, T. Nagayasu, T. Sakiyama, and K. Nakanishi, 2002, Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface, *J. Colloid Interface Sci.* 245(1), pp. 50-57.
- Y. Zhang, A. Tang, H. Yang, J. Ouyang, 2016, Applications and interfaces of halloysite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* (119), pp. 8-17.
- S.A. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia, (2009), Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*, *Powder Technol.* 196(3), 241-245.
- G. Guo, B. Yu, P. Yu, X. Chen, (2009), Synthesis and photocatalytic applications of Ag/TiO₂-nanotubes, *Talanta*. 79(3), pp. 570-575.
- H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, 2015, An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Res.* (79), pp. 128-146.
- R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, B. Panda, 2012, Halloysite Nanotubes and Applications: A Review, *J. Adv. Sci. Res.* (3), pp. 25-29.
- S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R.N. Mahaling, A.K. Bhowmick, G. Heinrich, 2010, Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes, *Mater. Des.* 31(4), pp. 2151-2156.

ABSTRACT

Synthesis of photocatalyst based on natural halloysite nanotube for the removal of contaminants in waste water

Ngo Ha Son¹, Pham Xuan Nui¹, Nguyen Thi Thanh Tu¹, Tran Ngoc Tuan¹

¹ Hanoi University of Mining and Geology

Environmental pollution, especially water pollution at present, is a global problem and seriously affects human health. Recently, advanced oxidation processes (AOP) using semiconductors - "green" catalysts, have been studied and widely used to remove organic pollutants in wastewater. Carriers such as activated carbon, zeolite or mesoporous materials have been used to overcome the disadvantages of photocatalysts. However, these carriers are still prepared from expensive and pure chemical sources. In this study, the

halloysite nanotube material will be fabricated from a natural halloysite mineral and used as a support for the photocatalytic activity phase based on TiO_2 . The material is characterized by modern physical and chemical methods such as XRD, SEM, BET, UV-vis spectrum. Photocatalyst based on Halloysite and TiO_2 exhibited very high efficiency up to more than 95% in decomposition of RR-195 - a typical organic pollutant. This result shows great potential of using halloysite mineral in environmental treatment processes.

Keywords: Halloysite; TiO_2 ; Ag- TiO_2 ; photocatalyst; RR-195.