

THÔNG TIN LUẬN ÁN TIẾN SĨ

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: **Nguyễn Văn Huống**
2. Giới tính: Nam
3. Ngày sinh: 07/06/1985
4. Nơi sinh: Hưng Yên
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: Số 2875/QĐ-ĐHKHTN ngày 07/8/2015 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo: Quyết định gia hạn số 1191/QĐ-ĐHKHTN ngày 04/05/2019 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
7. Tên đề tài luận án: ***Nghiên cứu tận dụng bùn đỏ từ công nghệ Bayer khu vực Tây Nguyên để xử lý một số hợp chất nhóm nitrophenol trong nước thải công nghiệp quốc phòng***
8. Chuyên ngành: Khoa học môi trường
9. Mã số: 9440301.01
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học: Hướng dẫn chính: PGS.TS. Nguyễn Mạnh Khải
Hướng dẫn phụ: PGS.TS. Vũ Đức Lợi

11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:

- Bùn đỏ từ khu vực Tây Nguyên (nhà máy Alumin Lâm Đồng) có thành phần cơ bản gồm Fe_2O_3 (54%) và Al_2O_3 (16,4 %), SiO_2 (5,14%), TiO_2 (6,88%) và một số các thành phần khác như: Zn, Ba, Hg, Sn, Be.... Bùn đỏ thô và bùn đỏ biến tính có sự khác biệt rõ rệt về thành phần hóa học, trong đó Fe_2O_3 tăng lên rõ rệt khi biến tính ở nhiệt độ 800 °C (từ 54,0 % lên 63,23 %), khi biến tính tiếp bằng axit HCl thành phần Fe_2O_3 tiếp tục tăng (từ 63,23 % lên 66,91 %). Tương tự thành phần của TiO_2 , Al_2O_3 cũng tăng nhẹ. Khối lượng mất khi nung giảm đáng kể khi biến tính ở 800 °C (từ 11,68 % giảm xuống 3,83 %), tiếp tục biến tính bằng HCl 2M khối lượng mất khi nung giảm (từ 3,83 % xuống 1,63 %). Bùn đỏ có kích thước hạt trung bình 44,27 μm , pH ~ 12,5 và cường độ phóng xạ của thấp hơn giới hạn cho phép. Bùn đỏ biến tính ở nhiệt độ 800°C và axit HCl 2M cho kích thước hạt đồng đều, diện tích bề mặt riêng phát triển (tăng gấp 6,2 lần) so với biến tính ở 800°C không sử dụng axit và gấp 3,8 lần so với biến tính bằng nhiệt ở 800°C và sử dụng axit HCl 1M.

- Tại pH = 3 - 4 với vật liệu RM 800 – 2 M lượng bùn đỏ biến tính sử dụng 1g/100 mL và thời gian xử lý 40 phút là điều kiện tốt nhất để xử lý TNP và TNR ở 100 mL với nồng độ TNR= 148,73 mg/L và TNP = 35,1 mg/L. Tại pH = 7, lượng bùn đỏ biến tính sử

dụng 10g/L, thời gian xử lý 40 phút là điều kiện tốt để xử lý DDNP ở 1 L với nồng độ 50 mg/L. Sự hấp phụ TNP và TNR bởi bùn đỏ Tây Nguyên biến tính trong điều kiện đẳng nhiệt tuân theo quy luật hấp phụ Langmuir và Frenundich. Đối với TNP theo quy luật hấp phụ Langmuir thông số $q_{\max} = 12,42$ mg/g, $R^2 = 0,9921$, $K_L = 0,40$ L/mg và Frenundich với các thông số $K_F = 2,64$ mg/g, $R^2 = 0,9646$, $n = 1,65$. Với TNR theo quy luật hấp phụ Langmuir các thông số $q_{\max} = 16,95$ mg/g, $R^2 = 0,9877$, $K_L = 0,415$ L/mg và Frenundich với các thông số $K_F = 4,69$ mg/g, $R^2 = 0,9949$, $n = 2,23$. DDNP tuân theo quy luật Langmuir với các thông số $q_{\max} = 13,14$ mg/g, $R^2 = 0,9977$, $K_L = 0,61$ L/mg. Tính toán lượng vật liệu cần xử lý cho 01 m³ nước thải thực tế tại Nhà máy Z121/TCCNQP đối với TNP (58 mg/L) là 6,06 kg, TNR (150 mg/L) là 15,02 kg.

- Hệ quang - Fenton với tỷ lệ tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, pH = 3, UV = 185 nm, I = 130 μ A/m, thời gian lưu 90 phút cho hiệu suất xử lý DDNP (nồng độ 400 mg/L) đạt cao nhất. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, đưa ra quy trình công nghệ xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất DDNP, tính toán được các thông số kỹ thuật, tiến hành gia công, chế tạo hệ thống dạng pilot để thử nghiệm.

- Thiết lập được quy trình công nghệ xử lý nước thải dây chuyền sản xuất DDNP bằng phương pháp kết hợp UV-Fenton và bùn đỏ biến tính. Tính toán, thiết kế và chế tạo được hệ thống xử lý quy mô pilot nước thải dây chuyền sản xuất DDNP với công suất là 1 m³/mẻ, lắp đặt, thử nghiệm tại xí nghiệp 2/Nhà máy Z121/Tổng cục CNQP, vận hành thử nghiệm, huấn luyện chuyển giao công nghệ, đánh giá chất lượng nước sau quá trình xử lý. Chất lượng nước thải sau xử lý đạt cột B, QCVN 40: 2011/ BTNMT và Tiêu chuẩn nước thải sản xuất vũ khí (đối với thuốc phóng thuốc nổ - GB 14470.2 -2002).

12. Khả năng ứng dụng thực tiễn:

- Nghiên cứu biến tính bùn đỏ và đánh giá khả năng hấp phụ TNP, TNR, DDNP trong môi trường nước làm cơ sở khoa học tận dụng bùn đỏ từ công nghệ Bayer khu vực Tây Nguyên để xử lý một số hợp chất nhóm nitrophenol trong nước thải công nghiệp quốc phòng.

- Nghiên cứu kết hợp giữa biện pháp hóa lý và oxy hóa nâng cao (AOP_s) để xử lý chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải trong công nghiệp quốc phòng; Đưa ra được quy trình công nghệ và thử nghiệm xử lý nước thải thực tế tại Nhà máy Z121/Tổng cục công nghiệp Quốc phòng bằng phương pháp kết hợp giữa UV-Fenton và bùn đỏ biến tính để xử lý nước thải phát sinh từ dây chuyền sản xuất DDNP trên quy mô phòng thí

nghiệm. Kết quả nghiên cứu cho thấy đã phá hủy cấu trúc khó phân hủy của DDNP bởi hệ AOP_s có vai trò của bùn đỏ, đồng thời gia tăng khả năng xử lý các sản phẩm trung gian bởi sự hấp phụ bởi bùn đỏ. Hướng tiếp cận này có hiệu quả và khả thi cao.

- Trên cơ sở nghiên cứu động học, lý thuyết quá trình trong phòng thí nghiệm, luận án đã tính toán và thử nghiệm lắp đặt, vận hành thực tế hệ thống xử lý nước thải phát sinh từ dây chuyền sản xuất DDNP với công suất 01 m³/mẻ tại Nhà máy Z121/Tổng cục CNQP. Kết quả phân tích chất lượng nước sau xử lý đạt QCVN 40:2011/BTNMT, cột B.

- Kết quả nghiên cứu của luận án có thể áp dụng thực tế tại các Nhà máy sản xuất sản xuất quốc phòng có phát sinh nước thải chứa các hợp chất nhóm nitrophenol.

13. Các hướng nghiên cứu tiếp theo:

- Nghiên cứu thử nghiệm giải pháp tái xử lý vật liệu hấp phụ sau sử dụng.
- Nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm hệ xúc tác cho các quá trình oxy hóa nâng cao để xử lý các hợp chất nitrophenol.
- Tiếp tục nghiên cứu ứng dụng công nghệ để xử lý các chất khác như dioxin, chất độc CS, TNT, RDX, DNP...

14. Các công trình công bố liên quan đến luận án:

[1]. **Nguyễn Văn Huống**, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Thanh Hải, Nguyễn Mạnh Khải (2017), “Nghiên cứu xử lý axit picric trong nước bằng bùn đỏ biến tính”, *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội* 33(IS), tr. 28-37.

[2]. **Nguyễn Văn Huống**, Nguyễn Mạnh Khải, Nguyễn Ngọc Sơn, Nguyễn Văn Hoàng (2018), “Nghiên cứu khả năng xử lý Diazo dinitrophenol trong môi trường nước bằng phương pháp quang Fenton”, *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự* 54, tr. 210-218.

[3]. Nguyễn Mạnh Khải, **Nguyễn Văn Huống**, Nguyễn Thị Ngọc Ánh, Vũ Đức Lợi (2018), “Nghiên cứu xử lý axit styphnic trong nước bằng hệ UV-H₂O₂/nano TiO₂”, *Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội* 34(4), tr.98-103.

[4]. **Nguyen Van Huong**, Luu Quang Minh, Nguyen Manh Khai (2019), Study on 2-Diazo-4,6-dinitrophenol in waste water using UV-H₂O₂/TiO₂. *Journal of Military science and technology, Special Issue* 60A, tr. 52-60.

[5]. **Nguyễn Văn Huống**, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Đình Hưng, Trần Thị Tố Uyên, Nguyễn Mạnh Khải (2019), “Nghiên cứu xử lý axit styphnic trong nước bằng hệ

UV/H₂O₂/Bùn đỏ Tây Nguyên”, *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự* 61, tr. 150-157.

[6]. **Nguyễn Văn Huống**, Nguyễn Văn Hoàng, Tô Văn Thiệp, Nguyễn Mạnh Khải, *Quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gỏi nổ diazodinitrophenol*, Cấp bằng độc quyền Giải pháp hữu ích số 2327 theo quyết định số 5618w/QĐ-SHTT, ngày 20/05/2020.

[7]. **Nguyễn Văn Huống**, Đoàn Công Danh, Trần Thị Trang, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Mạnh Khải (2019), “Nghiên cứu xử lý axit picric trong nước bằng hệ UV-H₂O₂/TiO₂”, *Tạp chí Nghiên cứu khoa học và công nghệ quân sự* Đặc san, tr. 308-315.

Ngày tháng năm 2020

Người hướng dẫn luận án

Nghiên cứu sinh

PGS.TS. Nguyễn Mạnh Khải

Nguyễn Văn Huống

|

INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. Full name: **Nguyen Van Huong**
2. Sex: Male
3. Date of birth: 07/06/1985
4. Place of birth: Hung Yen
5. Admission decision number: 2875/QĐ-ĐHKHTN dated 07-8-2015 of the University of Science, Viet Nam National University.
6. Changes in academic process: Decisions No. 1191/QĐ-ĐHKHTN, dated on 04/05/2019 and 569/QĐ-ĐHKHTN, dated on 14/02/2020 by Rector of VNU University of Science on the extension of training and thesis defense for PhD students.
7. Official thesis title: *Utilizing red mud generated by Bayer's process in the Central Highlands to treat some nitrophenol's compounds in military industrial wastewater.*
8. Major: Environmental Science
9. Code: 9440301.01
10. Supervisors: Assoc.Prof.Dr. Nguyen Manh Khai; Assoc.Prof.Dr. Vu Duc Loi
11. Summary of the new findings of the thesis

- Red mud from the Central Highlands (Lam Dong Aluminum factory) has the basic compositions of Fe_2O_3 (54%), Al_2O_3 (16,4%), SiO_2 (5,14%), TiO_2 (6,88%) and some other ingredients such as: Zn, Ba, Hg, Sn, Be.... Crude red mud and denatured red mud have significant differences in chemical composition, in which Fe_2O_3 increases significantly from 54,0% to 63,23% when denatured at 800°C and from 63,23% to 66,91% when continued denatured with acid HCl. Also, the composition of TiO_2 and Al_2O_3 increased slightly. The weight loss when heating decreased significantly when denatured at 800°C (from 11,68% to 3,83%), continued denaturing with 2M HCl, the weight loss on calcination decreased (from 3,83% to 1,63%). The average particle size of denatured red mud is 44,27 μm , pH ~ 12.5 and their radiation intensity is lower than the permitted limit. Denatured red mud at 800°C and 2M hydrochloric acid has uniform particle size; specific surface area was 6,2 times as large as when denatured at 800°C without using acids and 3,8 times more compared with that at 800°C and using 1M HCl acid.

- At pH = 3 - 4, 1 g/100mL of denatured red mud RM 800-2M and treatment time of 40 minutes is the best condition to treat TNP with concentration of 35,1 mg/L and TNR with concentration of 148.73 mg/L in 100 mL waste water. At pH = 7, 10g/L of denatured red mud and treatment time of 40 minutes is a good condition to treat DDNP with a concentration of 50 mg/L in 1 liter waste water. The adsorption of TNP and TNR by the denatured red mud from

Central Highlands under isothermal conditions obeys the Langmuir and Freundlich adsorption law. For TNP, according to Langmuir's adsorption rule, the parameters $q_{\max} = 12,42 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0,9921$, $K_L = 0,40 \text{ L/mg}$ and according to Freundlich isotherm with $K_F = 2,64 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0,9646$, $n = 1,65$. For TNR, according to Langmuir's adsorption rule, parameters $q_{\max} = 16,95 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0,9877$, $K_L = 0,415 \text{ L/mg}$ and according to Freundlich isotherm with parameters $K_F = 4.69 \text{ mg / g}$, $R^2 = 0,9949$, $n = 2,23$. For DDNP, according to Langmuir's adsorption rule with parameters $q_{\max} = 13,14 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0,9977$, $K_L = 0,61 \text{ L/mg}$. The required amount of adsorption material to treat TNP (58 mg /L) and TNR (150 mg / L) in 1m^3 waste water at the Chemical Company 21/General Department of Defense Industry are 6,06 kg and 15,02 kg respectively.

- The UV-Fenton system with the ratio of $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} = 20$, $\text{pH} = 3$, $\text{UV} = 185 \text{ nm}$, $I = 130 \mu\text{A/m}$, treatment time of 90 minutes has the highest efficiency by treating DDNP at the concentration of 400 mg/L. Based on the research results, the thesis developed a new wastewater treatment technology process to handle the wastewater generated from the DDNP production line, calculated the technical parameters, constructed and manufactured a pilot system for testing.

- Establish a technological process for treating the waste water generated from DDNP production line by combining UV-Fenton and denatured red mud. Calculating, designing and manufacturing a pilot-scale treatment system for waste water generated from DDNP production line with capacity of 1 m^3 /batch, installed and tested at the Factory 2/the Chemical Company 21/General Department of Defense Industry; testing system operation, technology transfer training and assessment of water quality after treatment. The water quality after treating achieves Vietnam National Technical Regulation on industrial wastewater QCVN 40: 2011/BTNMT, column B and the standard of weapons production wastewater (for explosives - GB 14470.2 -2002)

12. Practical applicability, if any:

- Research on denatured red mud and evaluation of their adsorption capacity for TNP, TNR, DDNP in wastewater is the scientific basis to utilize red mud generated by Bayer's process in the Central Highlands to treat some nitrophenol-containing compounds in military industrial wastewater.

- Study on combination of physicochemical method and advanced oxidation process (AOPs) to treat persistent organic pollutants in wastewater in the military industry. Developing a new wastewater treatment technology based on the results of this

study and testing their efficiency for treating wastewater generated by DDNP production line at a pilot scale at the Chemical Company 21/General Department of Defense Industry. The study results showed that the persistent structure of DDNP was destroyed by AOPs with the contribution of red mud. In addition, the efficiency of treating intermediate products improves because of the adsorption by red mud. This approach is effective and highly feasible.

- Based on the research of kinetics and process theory in the laboratory, the thesis calculated the construction and tested the operation of a wastewater treatment system to handle the wastewater generated from the DDNP production line with capacity of 1 m³ per batch at the Chemical Company 21/General Department of Defense Industry. The water quality after treating achieves Vietnam National Technical Regulation on industrial wastewater QCVN 40: 2011/BTNMT, column B.

- The research results of the thesis can be applied practically in the military production factories, which generate wastewater containing nitrophenol's compounds.

13. Further research directions, if any:

- Research a method to recycling of adsorbent materials after use.
- Research on using red mud as a catalyst for advanced oxidation process (AOPs) to treat nitrophenol compounds.

- Continue to research and apply technology to treat other substances such as dioxins, CS, TNT, RDX, DNP...

14. Thesis-related publications:

[1] **Nguyen Van Huong**, Vu Duc Loi, Nguyen Thanh Hai, Nguyen Manh Khai (2017), "Research on treatment of picric acid in water using denatured red mud", *Journal of Science, Vietnam National University Hanoi* 33 (IS), pp. 28-37.

[2] **Nguyen Van Huong**, Nguyen Manh Khai, Nguyen Ngoc Son, Nguyen Van Hoang (2018), "Research on treatment of Diazodinitrophenol in water by using UV-Fenton method", *Journal of Military Science and Technology* 54, pp. 210-218.

[3] Nguyen Manh Khai, **Nguyen Van Huong**, Nguyen Thi Ngoc Anh, Vu Duc Loi (2018), "Research on treatment of styphnic acid in water by using UV-H₂O₂/ nano TiO₂", *Journal of Science, Vietnam National University Hanoi* 34 (4), pp. 98-103.

[4] **Nguyen Van Huong**, Luu Quang Minh, Nguyen Manh Khai (2019), "Study on 2-Diazo-4,6-dinitrophenol in waste water using UV- H₂O₂ / TiO₂", *Journal of Military science and technology*, Special Issue - No.60A, pp. 52-60.

[5] **Nguyen Van Huong**, Vu Duc Loi, Nguyen Dinh Hung, Tran Thi To Uyen, Nguyen Manh Khai (2019), “Study on treatment of styphnic acid in water by UV/H₂O₂/ red mud from Central Highland”, *Journal of Military science and technology* 61, pp. 150-157.

[6] **Nguyen Van Huong**, Nguyen Van Hoang, To Van Thiep, Nguyen Manh Khai, *The process of treating wastewater from the diazodinitrophenol explosive production line*, Patent granting Utility solution No. 2327 according to Decision No. 5618w/QĐ-SHTT dated 20-5- 2020.

[7] **Nguyen Van Huong**, Doan Cong Danh, Tran Thi Trang, Vu Duc Loi, Nguyen Manh Khai (2019), “Study on treating picric acid in water using UV- H₂O₂/ TiO₂”, *Journal of Military science and technology* Special Issue, pp. 308-315.

Date:

Supervisor

PhD Student

Assoc.Prof.Dr. Nguyen Manh Khai

Nguyen Van Huong