

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

ĐẶNG THỊ NGỌC THUY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO TiO_2
BIẾN TÍNH NITƠ PHỦ TRÊN TRO TRÁU
ỨNG DỤNG ĐỂ XỬ LÝ CÁC HỢP CHẤT
CỦA NITƠ CÓ TRONG NƯỚC NGẦM
KHU VỰC HÀ NỘI**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

HÀ NỘI - 2022

Công trình được hoàn thành tại: Bộ môn Công nghệ
Môi trường, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học
Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

**Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Nguyễn Thị Hà
TS. Nguyễn Hoàng Nam**

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học
Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại Trường ĐH Khoa học Tự
nhiên, vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- **Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà**

Nội

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài luận án

Ô nhiễm các hợp chất nitơ trong nước ngầm là vấn đề không những của Hà Nội mà còn của cả Việt Nam. Tiêu chuẩn vệ sinh nước ăn uống do Bộ Y tế và Tổ chức Y tế Thế giới (WTO) ban hành hàm lượng amoni không quá 1,5mg/l.

Hiện nay có rất nhiều công nghệ xử lý các hợp chất chứa nitơ trong nước ngầm như phương pháp hấp phụ, trao đổi ion, công nghệ lọc màng, thẩm thấu ngược... Nhìn chung các phương pháp này đòi hỏi đầu tư lớn, hay tạo ra các chất thải thứ cấp cần phải có chi phí bổ sung để kiểm soát.

Xúc tác quang là một trong những kỹ thuật hứa hẹn, sử dụng nguồn năng lượng sạch để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, vô cơ có tính khử /tính oxy hoá như các hợp chất của NH_4^+ , nitrat, nitrit... dựa trên đặc tính sinh ra cặp e^-/h^+ khi được chiếu ánh sáng.

Nano TiO_2 là chất có khả năng xúc tác quang có giá thành thấp, trơ về mặt hóa học, bền quang hóa và không gây độc hại đến con người cũng như môi trường, bản thân nano TiO_2 không bị tiêu hao, có thể sử dụng lâu dài. Tuy nhiên, do năng lượng vùng cấm của nano TiO_2 khá lớn nên chỉ ánh sáng tử ngoại mới kích thích được electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn.

Có rất nhiều nghiên cứu biến tính vật liệu TiO_2 nhằm thu hẹp năng lượng vùng cấm (E_g), để mở rộng ánh sáng kích thích từ vùng UV sang vùng ánh sáng khả kiến làm tăng hiệu quả xúc tác quang của TiO_2 . Kích thước của các hạt nano TiO_2 tương đối nhỏ, bị phân tán trong nước khó thu hồi để tái sử dụng. Do đó, để thu hồi sau khi xử lý cần gắn nano TiO_2 lên chất mang có diện tích bề mặt lớn, gắn

kết tốt với xúc tác; không có tác dụng phân hủy xúc tác; có ái lực hấp phụ với chất ô nhiễm.

Tro trấu có độ bền cơ học tốt, tro về mặt hóa học, có khả năng hấp phụ tốt các chất ô nhiễm như các hợp chất của nitơ trên bề mặt, tạo điều kiện cho quá trình phân hủy chất ô nhiễm được dễ dàng hơn.

Chính vì vậy đề tài: “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano TiO₂ biến tính nitơ phủ trên tro trấu ứng dụng để xử lý các hợp chất của nitơ có trong nước ngầm khu vực Hà Nội**” đã được lựa chọn.

2. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Ý nghĩa khoa học

Luận án đóng góp một phương pháp sản xuất vật liệu xúc tác quang nano TiO₂ biến tính nguyên tố Nitơ, Neodym, Europi phủ trên chất mang tro trấu, có khả năng quang hoá cao trong vùng ASTN với công nghệ đơn giản, nguyên liệu đầu vào sẵn có ở Việt Nam. Đặc biệt, góp phần vào việc làm sáng tỏ vai trò của nano TiO₂ biến tính nguyên tố nitơ và đất hiếm phủ trên chất mang tro trấu và động học quá trình phân huỷ một số hợp chất nitơ nói chung và amoni nói riêng, từ đó có thể đưa ra giải pháp nhằm nâng cao hiệu quả xử lý cũng như triển khai ứng dụng thực tế.

Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả của luận án bổ sung thêm phương pháp xử lý nước ngầm bị ô nhiễm amoni nhằm nâng cao chất lượng nước.

Kết quả của luận án có triển vọng, áp dụng vào thực tiễn cao, tiếp nhận được công nghệ tiên tiến, góp phần vào việc xử lý một số hợp chất nitơ trong nước và công tác bảo vệ môi trường nước nói chung.

3. Mục tiêu của luận án

- Nghiên cứu chế tạo được vật liệu nano TiO_2 biến tính phủ trên tro trấu có khả năng quang hoá cao trong vùng ASTN

- Ứng dụng vật liệu chế tạo để xử lý amoni trong nước ngầm khu vực Hà Nội đáp ứng được tiêu chuẩn của nước sinh hoạt theo QCVN 01-1:2018/BYT.

4. Nội dung nghiên cứu

1) Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano TiO_2 biến tính N, Nd và Eu/tro trấu và đánh giá đặc tính vật liệu.

2) Đánh giá khả năng phân hủy quang hóa của vật liệu chế tạo thông qua thí nghiệm hiệu quả phân hủy một số hợp chất chứa nitơ (amoni, kháng sinh và phẩm màu) trong vùng ASTN.

3) Nghiên cứu động học và giải thích được cơ chế của quá trình loại bỏ các hợp chất của nitơ có trong nước và xác định điều kiện tối ưu của quá trình phân hủy.

4) Sử dụng vật liệu chế tạo được để xử lý các hợp chất nitơ trong nước ngầm khu vực Hà Nội với quy mô pilot có công suất dự kiến từ 50-100L/ngày đêm đáp ứng tiêu chuẩn nước cấp cho sinh hoạt (QCVN 01-1:2018/BYT)

5. Đóng góp mới của luận án

+ Đã chế tạo, đánh giá đặc tính và hiệu quả xúc tác quang của vật liệu nano TiO_2 biến tính N, Nd, Eu có năng lượng vùng cấm thấp (Eg trong khoảng 2,61-3,11eV); hiệu quả phân hủy một số hợp chất chứa nitơ (phẩm màu, amoni, kháng sinh) trong điều kiện ASTN đạt 80 -98%, trong đó amoni đạt cao nhất 98%.

+ Đã nghiên cứu động học và giải thích cơ chế của quá trình loại bỏ các hợp chất của nitơ có trong nước và xác định điều kiện tối ưu của quá trình phân hủy từ đó ứng dụng thành công vật liệu xúc tác quang nano TiO_2 biến tính Nd phủ trên chất mang tro trấu vào xử lý NH_4^+ trong nước ngầm khu vực Hà nội ở qui mô phòng thí nghiệm công

suất 50-100L/ngày đêm đáp ứng tiêu chuẩn nước sinh hoạt (QCVN 01-1:2018/BYT).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về các hợp chất nitơ trong nước ngầm

1.1.1. Ô nhiễm các hợp chất nitơ trong nước ngầm và ảnh hưởng đến sức khỏe con người

Trong nước ngầm nitơ tồn tại chủ yếu là dạng amoni, chiếm > 96%, dạng nitrat và nitrite chiếm một lượng không đáng kể hoặc không có tùy thuộc vào địa tầng và mùa. Amoni không gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người, nhưng amoni chuyển hóa thành nitrit và nitrat là những chất có khả năng gây ung thư cho con người.

1.1.2. Hiện trạng sử dụng và nhiễm amoni trong nước ngầm ở khu vực Hà Nội

Hiện trạng sử dụng nước ngầm khu vực Hà Nội

Hiện nay, hầu hết nhà máy và trạm cấp nước của Hà Nội đều sử dụng nguồn nước ngầm với công suất khai thác nước ngầm khoảng 623.500m³/ngày đêm chiếm khoảng 35% công suất cấp nước đô thị.

Hiện trạng nhiễm amoni trong nước ngầm khu vực Hà Nội

Từ hơn 10 năm trở về đây, nước ngầm ở khu vực thành phố Hà Nội đang có dấu hiệu bị nhiễm amoni ngày một gia tăng, hàm lượng amoni trong nước ngầm dao động từ lượng vết đến khoảng 30 mg NH₄⁺-N/L tùy theo từng khu vực. Vùng bị nhiễm amoni cao nhất nằm ở phía Nam thành phố như Pháp Vân, Hạ Đình, Tương Mai, Hà Đông cơ sở 1 và cơ sở 2 phổ biến vào khoảng từ 13 đến 20 mg-N/L.

1.2. Tình hình nghiên cứu xử lý các hợp chất của nitơ trong nước ngầm

Hiện nay, trên thế giới đã có rất nhiều nhóm phương pháp xử lý các hợp chất của nitơ trong nước ngầm như: phương pháp hóa lý: thẩm thấu ngược, trao đổi ion, hấp phụ, phương pháp điện hoá vi sinh, phương pháp hóa học, xúc tác quang; phương pháp sinh học: quá trình Sharon, quá trình Anammox, quá trình kết hợp Sharon và Anammox, v.v.

1.3. Tổng quan về phương pháp tổng hợp nano TiO_2 và ứng dụng trong xử lý nước

1.3.1. Phương pháp tổng hợp nano TiO_2

Có nhiều phương pháp tổng hợp nano TiO_2 khác nhau như: - Phương pháp hoá học: sol-gel, phân ly nhiệt trong dung môi, đồng kết tủa, thủy nhiệt, v.v

- Phương pháp vật lý: lắng đọng hơi hoá học, điện di, plasma nhiệt và phun nhiệt.

- Phương pháp sinh học: Sử dụng các chất khử có nguồn gốc sinh học và chất khử tương tự. Công nghệ nano xanh trong đó sử dụng các chất khử có nguồn gốc sinh học và chất khử tương tự có thể được sử dụng để tổng hợp nhiều hợp chất kim loại [120].

Nhìn chung, mỗi phương pháp có ưu và nhược điểm riêng, sử dụng phương pháp mà còn tùy thuộc điều kiện sẵn có cho việc điều chế nano TiO_2 .

1.3.2. Đặc tính của vật liệu nano TiO_2

Tính chất xúc tác quang riêng biệt của TiO_2 là do các đặc tính nhiệt động học của cấu trúc vùng: Độ rộng vùng cấm và các vị trí của vùng hóa trị (VB) và vùng dẫn (CB) quyết định khả năng hấp thụ

ánh sáng và khả năng oxi hóa khử của chất xúc tác quang nano TiO_2 [136].

1.3.3. Biến tính vật liệu nano TiO_2 và ứng dụng trong xử lý nước

❖ Biến tính vật liệu nano TiO_2 và ứng dụng xử lý nước trên thế giới

Để nâng cao hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm bằng xúc tác quang, cần chuyển dịch dải ánh sáng từ vùng tử ngoại về vùng ánh sáng nhìn thấy, làm chậm quá trình tái tổ hợp của cặp e^-/h^+ , làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu. Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu biến tính vật liệu TiO_2 bằng cách pha tạp các nguyên tố kim loại, các nguyên tố đất hiếm và phi kim.

❖ Biến tính vật liệu nano TiO_2 và ứng dụng xử lý nước tại Việt Nam

Ở Việt Nam, vật liệu nano TiO_2 đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và áp dụng trong đó nhiều nghiên cứu ứng dụng để xử lý các thành phần ô nhiễm trong nước cấp, nước thải.

1.3.4. Chất mang tro trấu và ứng dụng trong xử lý nước

Tro trấu có cấu trúc mạng lưới phức tạp của silica và carbon với diện tích bề mặt riêng lớn ($30\text{-}110 \text{ m}^2/\text{g}$), gắn kết tốt với xúc tác; không có tác dụng phân hủy xúc tác; có diện tích bề mặt lớn; có ái lực hấp phụ với chất ô nhiễm. Tro trấu được sử dụng hiệu quả để xử lý các chất ô nhiễm trong nước và đáp ứng được điều kiện làm chất mang cho nano TiO_2 để thu hồi trong vật liệu nano sau quá trình xử lý.

1.4. Đánh giá chung tổng quan và định hướng các vấn đề nghiên cứu chính của luận án

Amoni và các hợp chất chứa nitơ trong nước ngầm đã và đang ảnh hưởng gây nguy cơ rủi ro cho sức khỏe cộng đồng. Vật liệu nano TiO_2 và nano TiO_2 biến tính đã được nhiều tác giả nghiên cứu

để xử lý các thành phần ô nhiễm hữu cơ, kim loại, kháng sinh,... trong nước. Tuy nhiên, nghiên cứu biến tính nano TiO₂ bằng nitơ và nguyên tố đất hiếm cố định (phủ) trên tro trấu là chưa nhiều và ứng dụng thực tiễn còn bị hạn chế. Luận án sẽ góp phần vào việc chế tạo và biến tính vật liệu nano TiO₂ và phủ lên chất mang là tro trấu nhằm giải quyết đồng thời việc nâng cao hiệu quả xúc tác quang xử lý các thành phần ô nhiễm trong nước và ứng dụng trong loại bỏ một số các hợp chất của nitơ và tạo thuận lợi cho quá trình tách xúc tác khỏi dung dịch sau phản ứng.

CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG PHẠM VI, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng, phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Vật liệu nano TiO₂ biến tính N, Nd³⁺ và Eu³⁺. Tro trấu điều chế trong môi trường khí nitơ, không khí. Vật liệu nano TiO₂ biến tính phủ trên tro trấu. Mẫu nước tự chế chứa một trong các chất ô nhiễm chứa nitơ: amoni, xanh methylen và orange H-E₂G, kháng sinh Rifampicine; Mẫu nước ngầm thực tế lấy tại nhà máy nước Pháp Vân.

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

Các nghiên cứu được tiến hành với qui mô phòng thí nghiệm ở hệ mẻ và hệ liên tục. Mô hình xử lý amoni trong nước ngầm thử nghiệm ở qui mô 50-100L/ngày đêm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị vật liệu

❖ Chuẩn bị chất mang tro trấu

a) Chuẩn bị chất mang tro trấu dạng hạt và bột

Tro trấu được tiền xử lý bằng HCl 1M và NaOH 1M, dạng hạt có kích thước 2-4mm được nung trong điều kiện khí trơ N₂ ở 700, 800 và 900 °C (mẫu vật liệu RHP-700, RHP-800 và RHP-900). Dạng bột (màu đen) được nghiền từ vật liệu RHP-800 đến kích thước 0,1-0,5mm (RHPP-800).

b) Chuẩn bị chất mang tro trấu dạng bột trắng và tro trấu phụ phẩm

Tro trấu được tiền xử lý bằng HCl 1M và NaOH 1M, nung trong điều kiện có không khí ở 800°C (mẫu vật liệu RHA). Tro trấu phụ phẩm được đốt trong không khí tự nhiên (nấu ăn) (mẫu vật liệu RHAN).

❖ ***Điều chế vật liệu nano TiO₂ biến tính***

Vật liệu nano TiO₂ biến tính N, Nd³⁺ và Eu³⁺ được điều chế bằng phương pháp solgel sử dụng TiCl₄ trong môi trường điện ly amoni nitrat, ure và gel PVA với các tỷ lệ hàm lượng Nd³⁺, Eu³⁺ khác nhau.

❖ ***Phủ vật liệu nano TiO₂ biến tính trên chất mang tro trấu***

Vật liệu nano TiO₂ biến tính phủ trên tro trấu được điều chế theo phương pháp thủy nhiệt sol-gel. Bổ sung thêm chất mang tro trấu các dạng: RHP-700, RHP-800, RHP-900, RHPP-800, RHA và RHAN tương ứng với hàm lượng nano TiO₂ trên chất mang tro trấu là 0,1-0,5 %.

2.2.2. Xác định đặc tính của vật liệu nano TiO₂ biến tính

Hình thái và kích thước của vật liệu nano, tro trấu, nano TiO₂ phủ trên tro trấu được xác định bằng phương pháp SEM (JEOL 5410 LV, Nhật), TEM (LIBRA120, Đức) và XRD (Jeol 6490JED 2300, 2300, Nhật). Diện tích bề mặt được xác định bằng phương pháp BET (NOVA 1200 Quanta Chrome, Mỹ). Thành phần nguyên tố xác định bằng EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry, EDS), phân tích

khả năng tái hợp e^-/h^+ bằng phổ PL, khả năng hấp thụ ánh sáng được xác định bằng UV-VIS-DRS trên máy JASCO-V670. Tính toán E_g theo hàm Kubelka-Munk.

2.2.3. Nghiên cứu hoạt tính quang hóa của vật liệu nano TiO_2 biến tính dựa trên thí nghiệm phân hủy một số phẩm màu

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu nano TiO_2 biến tính được xác định thông qua phân hủy phẩm màu chứa nitơ mang điện tích khác nhau: xanh metylen (MB^+) và metyl da cam (MO^-), nồng độ đầu vào 20 mg/L, phẩm màu khó phân hủy: Navy Blue S2G và Orange G (nồng độ đầu vào 5 mg/L trong các điều kiện chiếu ASTN (ASTN), hàm lượng của vật liệu nano TiO_2 biến tính 0,1% và thời gian phản ứng từ 0 đến 90 phút.

2.2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang hóa của vật liệu nano TiO_2 biến tính dựa trên thí nghiệm phân hủy kháng sinh rifampicin

Sử dụng vật liệu nano $TiO_2/Nd-M9$ (1g/L), dung dịch chứa rifampicin hàm lượng 20 mg/L, thời gian phản ứng: 15 - 90 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút, trong 3 điều kiện ASTN, tia cực tím và bóng tối.

2.2.5. Hiệu quả loại bỏ NH_4^+ bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính

Nghiên cứu khả năng loại bỏ NH_4^+ bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính trong điều kiện ASTN, hàm lượng vật liệu nano TiO_2 biến tính 0,1%, có và không bổ sung không khí, nồng độ đầu vào NH_4^+ 20 mg/L, thời gian xử lý từ 0 đến 90 phút.

2.2.6. Nghiên cứu động học xúc tác quang của vật liệu nano TiO_2 biến tính dạng bột đối với các hợp chất nitơ

Tốc độ phản ứng xúc tác quang phân hủy, chuyển hoá các hợp chất nitơ NH_4^+ , kháng sinh rifampicin; MB, orange H-E₂G bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính được xác định sử dụng mô hình động học bậc 0, bậc 1 và bậc 2. Điều kiện thí nghiệm: hàm lượng vật liệu nano

TiO₂ biến tính 0,1%, tốc độ sục khí 1,8 L/phút, nồng độ chất ô nhiễm đầu vào từ 5-20 mg/L, thời gian phản ứng từ 0 đến 90 phút.

2.3. Nghiên cứu hiệu quả xử lý các hợp chất nitơ của vật liệu nano TiO₂ biến tính phủ trên tro trấu

2.3.1. Hệ thí nghiệm hệ cột (tầng vật liệu cố định)

Thí nghiệm loại bỏ NH₄⁺ trong hệ cột, tầng vật liệu cố định được thực hiện trên cột (V = 25,0 ml) nhồi 4,1 g vật liệu TiO₂ biến tính phủ trên tro trấu, kích thước hạt 0,2-0,4mm, thể tích nước rỗng là 14 mL. Nước được bơm liên tục vào cột với các thời gian lưu khác nhau: 30; 60 và 90 phút. Ban ngày sử dụng ASTN, buổi tối được chiếu ánh sáng dùng đèn vonfram, 100W.

2.3.2. Hệ thí nghiệm hệ bể (tầng vật liệu lơ lửng)

Bể xử lý làm bằng kính trắng trong suốt, chia 2 ngăn, ngăn 1 chứa vật liệu biến tính nano TiO₂/ tro trấu, hàm lượng 1-3 g/L, ngăn 2 chứa đá ong để giữ vật liệu. Thể tích nước rỗng của bể phản ứng xúc tác quang: 5,5L. Bể nano được lắp đặt máy khuấy trộn đều vật liệu và đặt bóng phân phối khí tốc độ 1 Ln/L/phút, ban ngày được chiếu ASTN, ban đêm được chiếu ánh sáng bằng đèn vonfram, 100W. Hệ thống được vận hành liên tục theo 3 giai đoạn, mỗi giai đoạn 2 ngày, với thời gian lưu 30; 60 và 90 phút.

2.4. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình xử lý NH₄⁺ bằng vật liệu nano TiO₂ biến tính

2.4.1. Ảnh hưởng của lượng vật liệu nano TiO₂ biến tính

Nghiên cứu được thực hiện với: nước đầu vào chứa NH₄⁺-N (20 mg/L); tốc độ sục khí 1,8 Ln/L/phút; thời gian phản ứng 90 phút; Lượng vật liệu từ 0,1-1,2 g/L, chiếu ASTN.

2.4.2. Ảnh hưởng của tốc độ sục khí

Nghiên cứu được thực hiện với 1,0 g/L vật liệu TiO₂ biến tính; mẫu nước đầu vào chứa NH₄⁺-N (20 mg/L); tốc độ sục khí thay đổi trong khoảng 0,5-4,0 Ln/L/phút; thời gian phản ứng 90 phút, chiếu ASTN.

2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian lưu

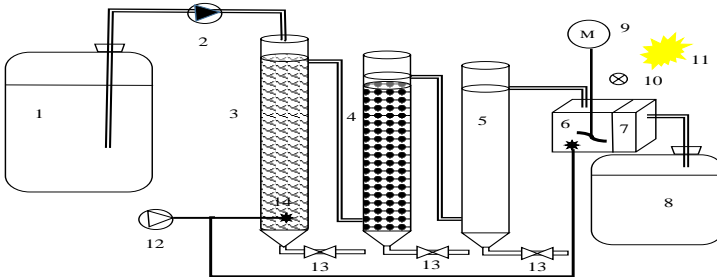
Nghiên cứu với 1,0 g/L vật liệu TiO₂ biến tính; nước đầu vào chứa NH₄⁺-N (20 mg/L); tốc độ sục khí 1,8 Ln/L/phút; thời gian phản ứng 30-90 phút, chiếu ASTN.

2.4.4. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe_{ts}, Mn²⁺

Nghiên cứu tiến hành với hàm lượng Fe_{ts} (0,5-10 mg/L), Mn²⁺ (0,1-2,0 mg/L); Hàm lượng NH₄⁺-N: 20mg/L, tốc độ sục khí 1,8 Ln/L/phút, thời gian lưu 90 phút, các mẫu được khuấy đều (100 vòng/phút), chiếu ASTN.

2.5. Ứng dụng vật liệu nano TiO₂ biến tính Nd³⁺ phủ trên tro trấu để xử lý NH₄⁺ trong nước ngầm khu vực Hà Nội

Hệ thống thử nghiệm được sử dụng cho quá trình xử lý NH₄⁺ trong nước ngầm với qui mô 50-100L/ngày đêm được thiết kế gồm 5 bể sau (hình 2-1):



Hình 2-1: Sơ đồ hệ thống xử lý NH₄⁺ trong nước ngầm qui mô thử nghiệm

Hệ thống xử lý gồm: (1)-Bể chứa nước đầu vào; (2)- Bơm định lượng; (3)-Bể sục khí có thể tích nước rộng 5,5 L; (4)-Bể lọc chứa các lớp vật liệu (từ dưới lên): sỏi, cát vàng, than hoạt tính, cát vàng, thể tích nước rộng 2,3L; (5)- Bể điều hoà, thể tích nước rộng 4,75L; (6)-Bể nano chứa vật liệu nano TiO_2 biến tính Nd^{3+} phủ trên tro trấu dạng bột mịn, thể tích nước rộng: 5,5L, được lắp đặt máy khuấy và đặt bóng phân phối khí; (7)- Ngăn lọc đá ong; (8)-Bể chứa nước đầu ra; (9)-Máy khuấy; (10)- Bóng đèn Vonfram, 100W; (11)- Ánh sáng mặt trời; (12)- Bơm thổi khí; (13)-Van xả cặn/bùn; (14)- Bóng phân phối khí.

Hệ thống được vận hành liên tục theo 4 giai đoạn, mỗi giai đoạn vận hành 2 ngày, lưu lượng khí ở bể sục khí là 1,0 Ln/L/phút, lưu lượng khí ở bể chứa vật liệu nano TiO_2 là 1,0 Ln/L/phút:

Giai đoạn 1: Thời gian lưu của bể chứa vật liệu nano TiO_2 là 30 phút, hàm lượng vật liệu 1,0 g/L.

Giai đoạn 2: Thời gian lưu của bể chứa vật liệu nano TiO_2 là 60 phút, hàm lượng vật liệu 2,0 g/L.

Giai đoạn 3: Thời gian lưu của bể chứa vật liệu nano TiO_2 là 60 phút, hàm lượng vật liệu 2,0 g/L. *Giai đoạn 4:* Thời gian lưu của bể chứa vật liệu nano TiO_2 là 60 phút, hàm lượng vật liệu 3 g/L. Thời gian ban ngày sử dụng ASMT, khi trời tối sử dụng ánh sáng đèn vonfram, 100W.

2.6. Phương pháp phân tích, xử lý số liệu

2.6.2. Phân tích hàm lượng amoni, nitrit và nitrat

Phương pháp đo quang theo phương pháp chuẩn sử dụng máy UV-VIS Optizen 2120 UV, Anh

2.6.2. Phân tích hàm lượng kháng sinh rifampicin

Hàm lượng rifampicin được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử theo nghiên cứu của (Benetton et al.1998). Đường chuẩn được xây dựng sử dụng máy UV-VIS Optizen 2120 UV (Anh).

2.6.3. Phương pháp phân tích hàm lượng phẩm màu

Xanh metylen và orange H-E₂G được xác định bằng phương pháp đường chuẩn ở bước sóng tương ứng 664 và 464 nm sử dụng máy UV-VIS Optizen 2120 UV (Anh). Các dung dịch chuẩn được pha từ chất chuẩn Merck.

2.6.4. Phương pháp đánh giá, xử lý số liệu

CHƯƠNG 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp và đánh giá đặc tính vật liệu

3.1.1. Diện tích bề mặt của vật liệu tro trấu

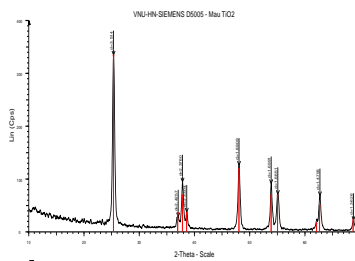
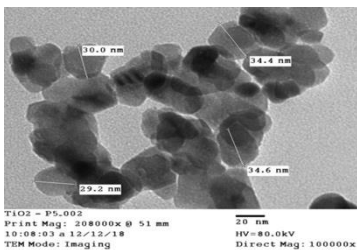
Diện tích BET của vật liệu tro trấu dạng hạt (RHP) trong khoảng 84-110 m²/g, trong đó vật liệu RHP-800 có diện tích bề mặt là lớn nhất, bởi vậy các nghiên cứu tiếp theo sẽ sử dụng vật liệu RHP-800.

Mẫu RHA có bề mặt riêng lớn nhất đạt 146,4 m²/g, mẫu RHAN chỉ đạt 28,35 m²/g.

3.1.2. Đặc tính của vật liệu nano TiO₂ biến tính

❖ Đặc tính của vật liệu nano TiO₂/N

Mẫu nano TiO₂/N có dạng cầu khá đồng đều, kích thước khoảng 25 nm (hình 3-1).



H
ình
3-1:
Hình
ảnh

TEM (phải) và XRD (trái) của vật liệu nano TiO_2/N

Các pic đặc trưng cho cấu trúc TiO_2 dạng anatase tại các vị trí $2\theta = 25,3^\circ; 37,8^\circ; 48^\circ$. Phổ EDX cho các pic của Ti và O với hàm lượng tương ứng khoảng 42 và 58% về khối lượng và 20 và 80% về số nguyên tử. Giá trị E_g của vật liệu TiO_2/N trong khoảng 3,13 - 3,24 eV. pH_{zpc} của vật liệu nano TiO_2/N có giá trị 7,31 cao hơn so với vật liệu nano TiO_2 không biến tính có $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,2$.

Phổ hấp thụ UV-VIS và PL cho thấy có sự chuyển dịch bước sóng về vùng ánh sáng đỏ.

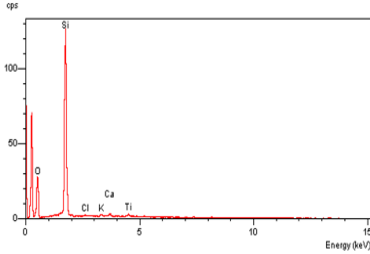
❖ ***Đặc tính của vật liệu nano TiO_2 biến tính Nd^{3+} , Eu^{3+}***

Vật liệu nano TiO_2 biến tính Nd^{3+} , Eu^{3+} có dạng hình cầu, kích thước hạt tương đối đồng đều, khoảng <20 nm, nhỏ hơn đáng kể so với các vật liệu không biến tính. Phổ XRD cho thấy các mẫu chỉ tồn tại trong pha anatase, đơn pha, không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của ion đất hiếm. Phổ EDX cho thấy, % nguyên tử của Ti, O và Eu thay đổi không có qui luật rõ rệt. Giá trị E_g của vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ trong khoảng 3,14 - 2,91eV.

3.1.3. Kết quả tổng hợp vật liệu nano TiO_2 biến tính phủ trên tro trấu

Kết quả phân tích SEM, XRD và EDX của nano TiO_2/N phủ trên tro trấu đốt trong môi trường khí N_2 dạng hạt (2-4 mm), dạng bột (0,1-0,5mm). Kết quả chụp SEM: bề mặt vật liệu có những hạt nano TiO_2/Nd được bám lên bề mặt và phân bố khá đồng đều.

Giải đồ EDX: bề mặt tro trấu có các hạt nano TiO_2/Nd và SiO_2 phù hợp với vai trò xúc tác quang và hấp phụ.

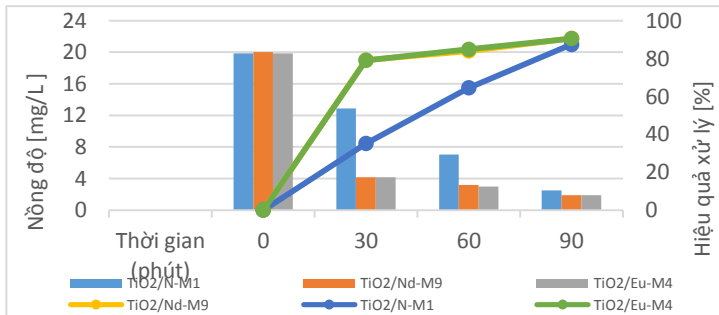


Hình 3-27: Giản đồ EDX của vật liệu TiO_2/Nd /tro trấu bột mịn

3.2. Kết quả đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu nano TiO_2 biến tính

3.2.1. Hiệu quả phân hủy màu

Hiệu quả xúc tác quang phân hủy xanh methylen của vật liệu nano TiO_2/Nd -M9 và TiO_2/Eu -M4 đạt cao nhất khoảng 90%.



Hình 3-30: So sánh hiệu

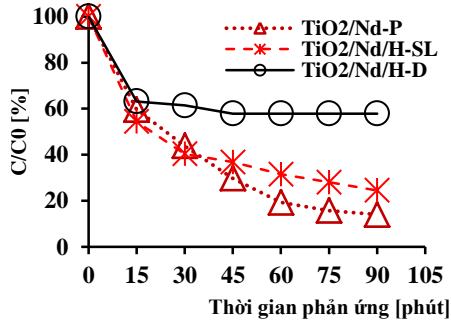
quả phân hủy xúc tác quang xanh methylen của 3 loại vật liệu điều chế trong điều kiện ASTN

Đối với orange H- E_2G hiệu quả đạt khoảng 70% đối với cả hai vật liệu sau 60 phút trong bóng tối, không sục khí và tăng lên 75-82% khi có sục khí.

3.2.2. Hiệu quả phân hủy kháng sinh rifampicin

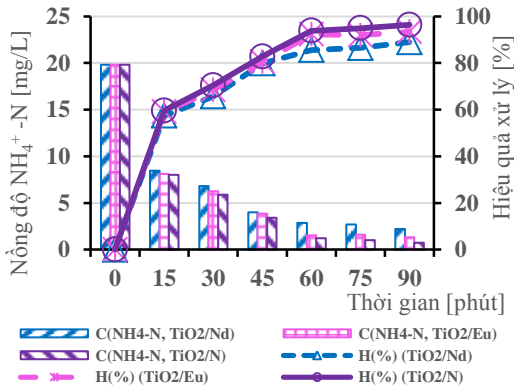
Hiệu quả phân hủy rifampicin của nguyên liệu $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}/\text{tro}$ đạt >75% sau 90 phút. Nồng độ rifampicin giảm đáng kể khi sử dụng $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}$ so với $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}/\text{tro}$ trâu.

Hình 3-38: Khả năng loại bỏ rifampicin của nano $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}$ và $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}/\text{tro}$ trâu ở các điều kiện phân hủy khác nhau ($\text{TiO}_2/\text{Nd-P}$: nano $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}$, ASTN; $\text{TiO}_2/\text{Nd/H-SL}$: $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}/\text{tro}$ trâu, ASTN; $\text{TiO}_2/\text{Nd/H-D}$: $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}/\text{tro}$ trâu, trong bóng tối)



3.2.3. Hiệu quả loại bỏ các hợp chất nitơ vô cơ bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính

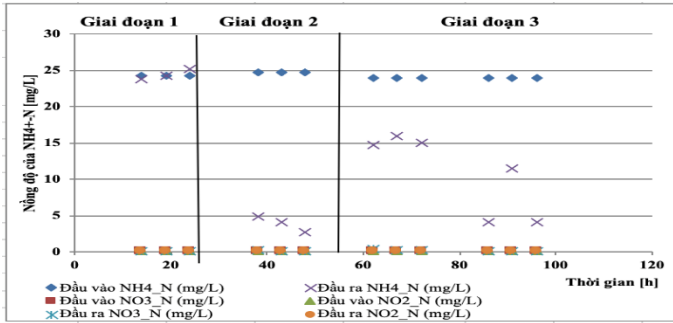
Hiệu quả loại NH_4^+ của cả 3 loại vật liệu $\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}$, $\text{TiO}_2\text{-Eu-M4}$ và $\text{TiO}_2/\text{N-M2}$ tăng theo thời gian, tương ứng 96,37; 93,41 và 88,93% sau 90 phút.



Hình 3-39: Hiệu quả loại bỏ NH_4^+ bằng các loại vật liệu nano TiO_2 biến tính khác nhau trong điều kiện ASSTN và sục khí

3.3. Hiệu quả loại bỏ các hợp chất nitơ vô cơ bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính phủ trên tro trấu dạng hạt và bột

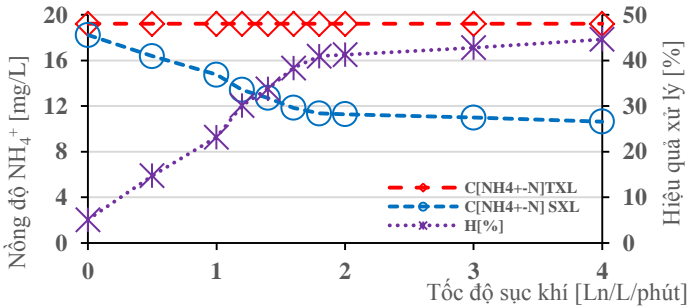
Sau 96 h hàm lượng NH_4^+ -N giảm xuống còn 0,457 thấp hơn 1,257 mg/L khi dùng tro trấu dạng hạt và khi tiến hành thí nghiệm dạng cột, tương đương với hiệu quả loại bỏ đạt 98% (94,73% dạng hạt).



Hình 3-46: Sự thay đổi nồng độ của các hợp chất nitơ trong quá trình xử lý theo thời gian lưu khác nhau (ban ngày sử dụng ASTN, ban đêm không sử dụng bóng đèn wolfram)

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ NH_4^+ bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính Nd phủ trên tro trấu bột mịn gồm hàm lượng Fe^{2+} , Mn^{2+} , tỉ lệ lượng vật liệu, tốc độ sục khí, thời gian lưu (phản ứng). Khi hàm lượng Fe^{2+} từ 2,0 đến 10 mg/L ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình xử lý. Hàm lượng $\text{Mn}^{2+} > 2$ mg/L mới ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ NH_4^+ . Thực tế nước ngầm có hàm lượng Mn^{2+} thấp hơn nhiều nên gần như không ảnh hưởng.

Hình 3-28 cho thấy tốc độ sục khí 1,8 Ln/L.phút là tối ưu cho quá trình xử lý NH_4^+ .



Hình
3-48:
Ảnh
hưởng
của tốc
độ sục
khí
đến
quá

trình xử lý NH_4^+

của vật liệu trong điều kiện hàm lượng vật liệu 1 g/L, thời gian lưu 30 phút,
chiều ASTN, hệ bể vật liệu dạng lơ lửng

3.4. Động học quá trình phân hủy, xử lý một số hợp chất chứa nitơ sử dụng vật liệu nano TiO_2 biến tính Nd phủ trên tro trấu

3.4.1. Động học quá trình phân hủy phẩm màu xanh metylen, orange H-E₂G

Các giá trị hằng số tốc độ phân hủy và hệ số tương quan R^2 như sau (Bảng 3-13).

Bảng 3-13: Các thông số động học quá trình phân hủy xanh metylen bằng vật liệu nano TiO_2 biến tính ở điều kiện ASTN

Vật liệu	Động học bậc 0		Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	k	R^2	k	R^2	k	R^2
$\text{TiO}_2/\text{N-M1}$	0,1929	0,99	0,0227	0,96	0,0037	0,81
$\text{TiO}_2/\text{Nd-M9}$	0,1847	0,71	0,0245	0,87	0,0051	0,97
$\text{TiO}_2/\text{Eu-M4}$	0,1835	0,70	0,0247	0,87	0,0051	0,98

Mô hình động học bậc 0, cả 3 vật liệu đều có giá trị k cao nhất, trong đó vật liệu biến tính nitơ TiO₂/N-M1 có giá trị k và R² cao nhất thể hiện sự phù hợp nhất trong điều kiện ASTN.

Bảng 3-14: Các thông số động học quá trình phân hủy orange H-E2G của vật liệu TiO₂/Nd-M9 ở điều kiện chiếu sáng khác nhau

Điều kiện chiếu sáng	Động học bậc 0		Động học bậc 1		Động học bậc 2	
	k	R ²	k	R ²	k	R ²
Bóng tối	0,0056	0,35	0,0012	0,34	0,0073	0,90
Đèn UV	0,0153	0,47	0,0036	0,44	0,0009	0,41
ASTN	0,0431	0,86	0,0164	0,90	0,0002	0,32

Kết quả bảng 3-14 cho thấy ở điều kiện bóng tối (không chiếu sáng), mô hình động học bậc 2 là phù hợp nhất với giá trị k 0,0073 và R² 0,90.

3.4.2. Động học quá trình phân hủy Rifampicin

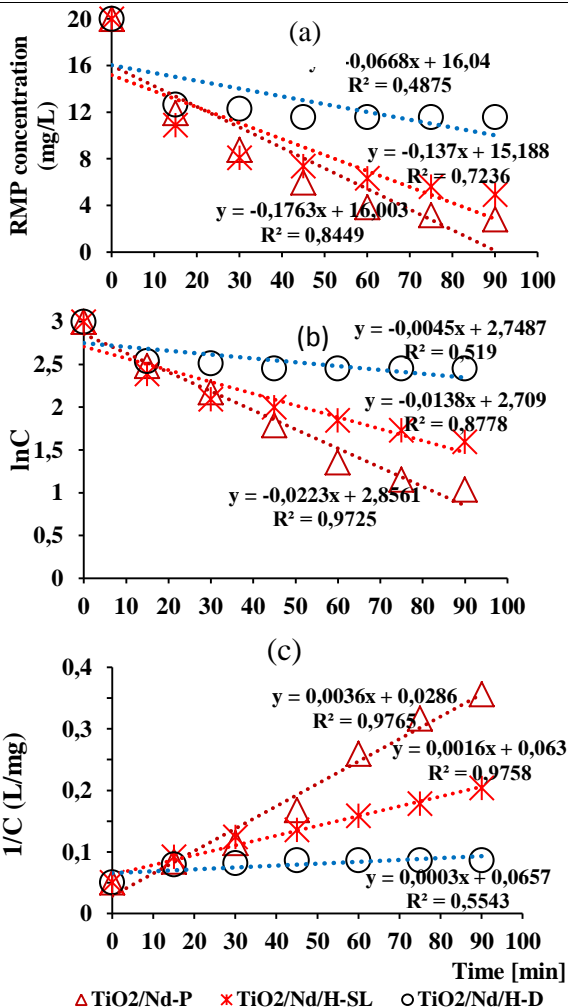
Quá trình loại bỏ Rifampicin theo các phương trình tốc độ bậc 0, bậc 1 và bậc 2 (hình 3-54).

3.4.3. Động học quá trình phân hủy, xử lý amoni

So sánh động học quá trình phân hủy amoni của 3 loại vật liệu theo bậc 0, bậc 1 và bậc 2 cho thấy không có sự khác biệt rõ rệt giữa 3 loại vật liệu, đặc biệt với động học bậc 0. Đối với bậc 1 và 2 tốc độ phân hủy của 3 loại vật liệu không chênh lệch nhiều ở 30 phút đầu, tuy nhiên sau đó tốc độ của TiO₂/N-M1 là cao hơn, tiếp theo đến TiO₂/Eu-M4 và TiO₂/Nd-M9 (bảng 3.16).

Bảng 3-16: Các thông số động học của quá trình phân hủy, xử lý amoni ở điều kiện ASTN có sục khí

Vật liệu	Bậc 0		Bậc 1		Bậc 2	
	k	R ²	k	R ²	k	R ²
TiO ₂ /N-M1	0,1809	0,75	0,0373	0,97	0,0152	0,91
TiO ₂ /Nd-M9	0,1627	0,71	0,0232	0,92	0,0046	0,98
TiO ₂ /Eu-M4	0,1745	0,73	0,0305	0,94	0,0087	0,91



Hình 3-54: Nồng độ rifampicin còn lại theo thời gian phản ứng theo: (a) động học bậc 0 (b) động học bậc 1 và (c) động học bậc 2

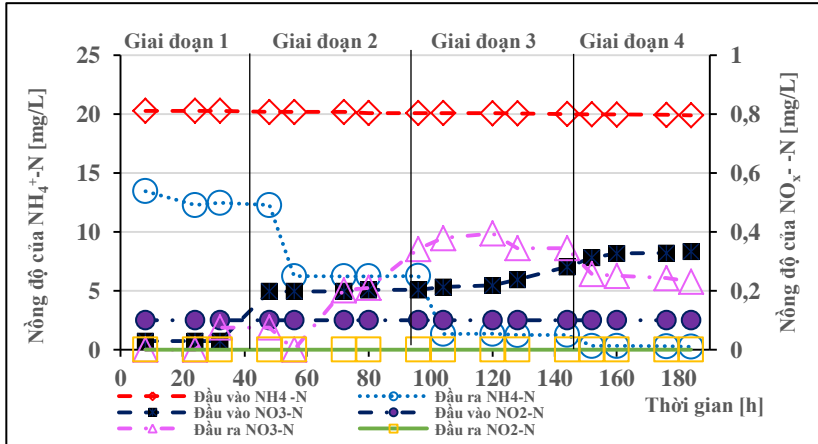
3.5. Ứng dụng vật liệu điều chế được xử lý NH_4^+ trong nước ngầm khu vực Hà Nội bằng vật liệu Nano TiO_2 biến tính Nd phủ trên tro trấu

3.5.1. Tiền xử lý nước ngầm

Sự có mặt Fe và Mn có thể gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý amoni. Ngoài ra, hàm lượng TSS cao do quá trình sục khí (làm thoáng) để kết tủa loại bỏ Fe và Mn cũng có thể gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý.

3.5.2. Vận hành hệ thống xử lý NH_4^+ -N trong nước ngầm

Kết quả của quá trình loại bỏ NH_4^+ -N và sự hình thành NO_3^- , NO_2^- trong nước ngầm của nhà máy nước Pháp Vân Hà Nội theo 4 giai đoạn được chỉ ra trong hình 3-58



Hình 3-58: Sự thay đổi nồng độ của các hợp chất nitơ trong quá trình xử lý mẫu nước ngầm theo thời gian lưu khác nhau dưới dưới ASTN (ban ngày) và ánh sáng đèn wolfram (ban đêm)

Ở giai đoạn 1 với thời gian lưu 30 phút, tốc độ sục khí 1 Ln/L/phút,

lượng vật liệu 1 g/L, sau 2 ngày hàm lượng của NH_4^+ đầu ra còn 12,27 mg/L. Sự có mặt của Fe và TSS có thể bị hấp phụ lên trên bề mặt vật liệu và cản trở quá trình loại bỏ NH_4^+ . Ở giai đoạn 2, hiệu quả loại bỏ NH_4^+ tăng rõ rệt, giá trị $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ở đầu ra chỉ còn 6,257 mg/L và gần như không thay đổi trong suốt giai đoạn này. Kết quả thu được khá phù hợp với mẫu nước tự pha. Tuy nhiên, hàm lượng của $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ở đầu ra vẫn chưa đáp ứng được yêu cầu của nước cấp cho sinh hoạt.

Ở giai đoạn 3, hiệu quả xử lý tiếp tục tăng, hàm lượng $\text{NH}_4^+\text{-N}$ từ 20,09 giảm xuống còn 1,257 mg/L. Khi tăng lượng vật liệu lên 3,0g/L thì hàm lượng $\text{NH}_4^+\text{-N}$ còn 0,252 mg/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với thời gian lưu 60 phút, lượng vật liệu 3,0g/L, tốc độ sục khí 1 Ln/L/phút, hàm lượng $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ở đầu ra đáp ứng QCVN 01-1:2018/BYT. Ngoài ra, không xuất hiện NO_2^- và hàm lượng NO_3^- cũng ở mức thấp, nhỏ hơn ngưỡng cho phép

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

*** KẾT LUẬN**

1. Đã nghiên cứu chế tạo được vật liệu anatase nano TiO_2 biến tính N và nguyên tố đất hiếm Nd và Eu bằng phương pháp thủy nhiệt sol-gel sử dụng TiCl_4 ở 600 °C. Vật liệu có diện tích bề mặt lớn nhất đối với tro trấu dạng hạt và bột mịn đạt tương ứng 108,7 và 146,4m²/g, kích thước hạt 120 nm – 0,5mm. Thành phần các nguyên tố Ti, O₂ và Ln³⁺ trung bình chiếm 45, 53 và 2%. Năng lượng vùng cấm thấp nhất đạt 2,61eV. Nano TiO_2/Nd /tro trấu có hàm lượng Ti khoảng 0,19% (w/w).

2. Hiệu quả xúc tác quang phân hủy một số hợp chất nitơ hữu cơ trong nước (xanh metylen, methyl dacam, navy blue S₂G, orange

HE₂G) đạt > 84% ở điều kiện ASTN. Hiệu quả loại bỏ kháng sinh rifampicin của TiO₂/Nd (0,36% Nd) dưới ASTN đạt khoảng 86% sau 90 phút. Hiệu quả loại các hợp chất nitơ vô cơ NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ của vật liệu TiO₂/Nd-M9 đạt trung bình tương ứng là 92, 83 và 84% sau 90 phút.

3. Động học quá trình phân hủy màu (xanh metylen, Orange HE₂G) và rifampicin t dưới ASTN có hệ số k và R² cao nhất phù hợp với phương trình bậc 0 và bậc 1. Tương tự, đối với amoni, phương trình bậc 0 và bậc 1 phù hợp hơn và có giá trị k cao hơn so với phương trình động học bậc 2. Tuy nhiên giá trị R² lại cao hơn ở bậc 1 và bậc 2.

4. Hàm lượng Fe và Mn trong nước ngầm cao tương ứng trong khoảng 2-10 và >2 mg/L sẽ ảnh hưởng đến quá trình xử lý. Kết quả xử lý nước ngầm thực tế trong điều kiện tối: thời gian 60 phút, lượng vật liệu 3,0g/L, tốc độ sục khí 1 Ln/L/phút, hàm lượng NH₄⁺-N giảm từ 20,09 xuống 0,252 mg/L và đáp ứng được tiêu chuẩn của nước uống theo QCVN 01-1:2018/BYT. Ngoài ra, không xuất hiện NO₂⁻ và hàm lượng NO₃⁻ thấp đáp ứng QCVN.

* KIẾN NGHỊ

Định hướng nghiên cứu tiếp theo:

Nghiên cứu tính an toàn của vật liệu đối với sức khỏe và đánh giá độ bền của vật liệu và tính ổn định của khả năng xúc tác quang.

Sử dụng vật liệu để xử lý các thành phần ô nhiễm khác trong môi trường, đặc biệt các thành phần hữu cơ khó phân hủy (màu, kháng sinh, hóa chất BVTV).

DANH MỤC NHỮNG CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Dang Thi Ngoc Thuy, Nguyen Hoang Nam, Do Khac Uan, Nguyen Thi Ha (2018), “Preparation of TiO_2 nano - material coating on rice husk and application for nitrogen compound removal from water”, *Tạp chí quốc tế Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, bản tiếng anh số 7 issue 3/2018 (Báo cáo tại hội nghị quốc tế RoHan DAAD SDG Workshop 2018 “Catalysis toward sustainable chemical industry”)
2. Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Việt Hùng, Nguyễn Đình Độ, Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thu Hà, Bùi Thị Lệ Thủy, Đặng Thị Ngọc Thủy (2018), “Chế tạo vật liệu nano TiO_2 biến tính phủ trên chất mang tro trấu và khảo sát hiệu quả xử lý các hợp chất nitơ trong nước thải sinh hoạt trong điều kiện tự nhiên và bóng tối của vật liệu”, *Hội nghị gắn kết khoa học cơ bản với khoa học trái đất lần thứ hai* (CBES2).
3. Nguyễn Hoàng Nam, Đặng Thị Ngọc Thủy (2018), “Tổng hợp vật liệu xúc tác quang nano TiO_2 /tro trấu biến tính nitơ bằng phương pháp thủy nhiệt sol-gel để khử ion nitrate trong nước”, *Hội nghị gắn kết khoa học cơ bản với trái đất lần thứ 2* (CBE2). T12/2018.
4. Đặng Thị Ngọc Thủy, Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Mạnh Khải, Nguyễn Quang Dương (2020), “Nghiên cứu chế tạo Nano TiO_2 biến tính bằng nguyên tố đất hiếm và khả năng xử lý màu trong nước của vật liệu”, *Tạp chí Tài nguyên và Môi trường*.
5. Đặng Thị Ngọc Thủy, Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Mạnh Khải (2020), “Hiện trạng ô nhiễm amoni trong nước ngầm khu vực Hà nội và khả năng xử lý bằng TiO_2 và TiO_2 biến tính”, *Hội nghị Quản lý môi trường và phát triển tài nguyên thiên nhiên (EMNR 2020)*, tr.96-102.
6. Thuy Dang Thi Ngoc, Ha Nguyen Thi, Sen Nguyen Thi, Dung Nguyen Duc, Toan Nguyen Duc, Nam Nguyen Hoang (2022), “Preparation and photocatalytic characterization of modified TiO_2/Nd /rice husk ash nanomaterial for Rifampicin removal in aqueous solution”, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*