

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI**

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**  
**=====o0o=====**

**Nguyễn Xuân Huân**

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG  $Fe^0$  NANO ĐỂ XỬ LÝ  
KẾT HỢP NƯỚC NHIỄM NITRAT VÀ PHOTPHAT**

Chuyên ngành: Môi trường đất và nước

Mã số: 9440301.02

**DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG**

**Hà Nội, 2019**

Công trình được hoàn thành tại: Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Lê Đức

Phản biện: .....

.....

Phản biện: .....

.....

Phản biện: .....

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia  
chấm luận án tiến sĩ họp tại .....

vào hồi            giờ            ngày            tháng            năm

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

Sự phát triển kinh tế - xã hội trong thời gian qua đã góp phần nâng cao đáng kể chất lượng sống của người dân. Tuy nhiên, đi kèm với đó là những áp lực không nhỏ tác động lên môi trường do ô nhiễm nguồn nước bởi nitơ (N) và photpho (P) ngày càng nghiêm trọng. Nguyên nhân chủ yếu làm tăng hàm lượng các chất ô nhiễm N và P trong nước mặt là các nguồn chất thải sinh hoạt của con người, động vật và các trang trại chăn nuôi gia súc, chất thải công nghiệp hoặc từ ngành công nghiệp chế biến thực phẩm và sản xuất bia. Nitrat và photphat là hai dạng tồn tại chính của chu trình N và P trong tự nhiên. Tình hình ô nhiễm nitrat và photphat trong hệ thống nước mặt và nước ngầm hiện đang ngày càng nghiêm trọng. Nước bị ô nhiễm nitrat và photphat có thể gây hại cho sức khỏe của con người khi sử dụng cho mục đích ăn uống hay sinh hoạt. Ngoài ra, hàm lượng nitrat và photphat quá cao trong nước còn gây ra hiện tượng phú dưỡng nguồn nước, tác động xấu tới hệ thủy sinh vật cũng như cảnh quan, gây mùi hôi thối ảnh hưởng đến mục đích sử dụng của các thủy vực. Việc loại bỏ nitrat và photphat trong nước thải là vô cùng cần thiết và cấp bách vì chúng được coi là nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm N và P trong nước. Để xử lý nitrat và photphat trong nước đã có nhiều nghiên cứu với các giải pháp công nghệ khác nhau được tiến hành. Phương pháp ứng dụng công nghệ nano đã và đang được các nhà nghiên cứu đưa vào xử lý môi trường bởi những tiện ích đáng kể của nó. Trong công nghệ nano thì sắt có hóa trị 0 và kích thước nano ( $\text{Fe}^0$  nano) được các nhà khoa học quan tâm lựa chọn nhiều trong ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường như: xử lý nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, kim loại nặng, hoá chất bảo vệ thực vật trong đất và nước.  $\text{Fe}^0$  nano trong điều kiện môi trường bình thường có thể đóng vai trò là một chất cho điện tử (chất khử) để khử nitrat và sau đó biến đổi thành vật liệu có

cấu trúc lõi vỏ để hấp phụ photphat. Nhà máy bia Hà Nội tại Hưng Yên hiện đang sản xuất bia với công suất 50 triệu lít/năm với lưu lượng xả nước thải khoảng 750 m<sup>3</sup>/ngày đêm. Hệ thống xử lý nước thải hiện tại của nhà máy bia Hà Nội tại Hưng Yên mới chỉ đáp ứng theo tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT, cột B đặc biệt là đối với N và P. Theo Quyết định số 28/2017/QĐ-UBND ngày 05/12/2017 của UBND tỉnh Hưng Yên về công tác bảo vệ môi trường trên địa bàn tỉnh thì các khu sản xuất, kinh doanh, dịch vụ phải có hệ thống thu gom và xử lý nước thải đạt giá trị giới hạn quy định tại Cột A theo QCVN 40:2011/BTNMT trước khi thải ra môi trường. Để đạt được điều này, cần phải có biện pháp phù hợp để nâng cao hiệu quả xử lý nước thải của nhà máy bia. Trên cơ sở những vấn đề đặt ra ở trên, đề tài luận án “**Nghiên cứu ứng dụng Fe<sup>0</sup> nano để xử lý kết hợp nước nhiễm nitrat và photphat**” đã được lựa chọn.

***Mục đích của nghiên cứu:***

1. Chế tạo vật liệu Fe<sup>0</sup> nano có đặc điểm, tính chất phù hợp với mục đích ứng dụng trong xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước.

2. Đánh giá hiệu quả của việc xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước bằng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano so với xử lý riêng nitrat và photphat. Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước từ đó tìm ra điều kiện tối ưu cho việc ứng dụng Fe<sup>0</sup> nano để xử lý kết hợp nước nhiễm nitrat và photphat.

3. Nghiên cứu đặc điểm, tính chất của nước thải nhà máy bia Hà Nội và hiệu quả xử lý của hệ thống xử lý nước thải mà nhà máy đang áp dụng từ đó thử nghiệm ứng dụng Fe<sup>0</sup> nano để nâng cao hiệu quả xử lý N và P trong nước thải nhà máy bia Hà Nội tại Hưng Yên.

### ***Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:***

1. Việc thực hiện đề tài đã làm rõ hơn cơ chế kết hợp xử lý nitrat và photphat bằng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano, đồng thời góp phần tiếp cận hướng nghiên cứu mới trong việc xử lý nitrat và photphat trong môi trường;

2. Các số liệu thu được có thể mở ra một hướng mới cho việc nâng cao hiệu quả xử lý N và P có trong nước thải của các nhà máy nhằm đáp ứng yêu cầu nước thải sau xử lý đạt tiêu chuẩn loại A về tổng N và P theo tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.

3. Các kết quả đạt được của đề tài, góp một phần nhỏ vào phục vụ nghiên cứu, giảng dạy và ứng dụng công nghệ trong xử lý ô nhiễm môi trường.

### ***Những đóng góp mới của luận án:***

1. Đã chế tạo được vật liệu Fe<sup>0</sup> nano có thể dễ dàng bảo quản trong điều kiện thường. Kết quả được khẳng định bằng các phương pháp vật lý hiện đại đáng tin cậy như phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET, xác định thế điện động bằng thiết bị phân tích điện tích bề mặt PCD Mütek 05 và xác định các nhóm chức bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR).

2. Đã xác định được hiệu quả của việc xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước bằng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano không giảm nhiều so với xử lý riêng nitrat và photphat. Đã tìm được điều kiện tối ưu để xử lý N và P trong nước bằng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano.

3. Đã tìm ra giải pháp ứng dụng Fe<sup>0</sup> nano vào nâng cao hiệu quả xử lý N và P trong nước thải nhà máy bia Hà Nội, giúp nước thải sau xử lý có nồng độ N và P đạt tiêu chuẩn tiêu chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT (Cột A), đáp ứng yêu cầu theo Quyết định số 28/2017/QĐ-UBND ngày 05/12/2017 của UBND tỉnh Hưng Yên.

## **Chương 1. Tổng quan tài liệu**

### **1.1. Ô nhiễm nitrat, photphat và các phương pháp xử lý**

Ô nhiễm nitrat và photphat trong môi trường nước khu vực đô thị đang ngày một nghiêm trọng do chịu tác động bởi nước thải sinh hoạt, nước thải y tế và nước thải của các cơ sở sản xuất công nghiệp, dịch vụ. Tỷ lệ phần trăm lượng nước thải được xử lý còn khá thấp đã ảnh hưởng lớn đến hiện trạng chất lượng môi trường nước ở đô thị. Hầu hết các hồ đều bị ô nhiễm các chất dinh dưỡng (N, P) ở các mức khác nhau. Hàm lượng các chất dinh dưỡng ( $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ) trong một số hồ ở Hà Nội rất cao không đạt quy chuẩn 08-MT:2015/BTNMT cột B1. Hiện trạng này không chỉ diễn ra tại đô thị Hà Nội mà còn diễn ra tại các kênh, hồ thuộc kinh thành Huế, thành phố Vũng Tàu và các khu vực đô thị khác. Ô nhiễm nitrat và photphat đã gây hậu quả nghiêm trọng tới môi trường, đời sống các sinh vật trong thủy vực và con người. Để xử lý nitrat và photphat có nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp đang được áp dụng rộng rãi và phổ biến hiện nay là phương pháp sinh học với những ưu điểm về kinh tế nhưng phương pháp này chỉ xử lý nitrat và photphat đạt các tiêu chuẩn xả thải vào nguồn nước phục vụ cho mục đích tưới tiêu, thủy lợi còn để đáp ứng Quyết định số 28/2017/QĐ-UBND của UBND tỉnh Hưng Yên yêu cầu các cơ sở sản xuất, kinh doanh, dịch vụ phải có hệ thống thu gom và xử lý nước thải đạt giá trị giới hạn quy định tại cột A (tức nước thải phải đáp ứng yêu cầu xả thải vào nguồn nước có thể cấp nước cho sinh hoạt) thì rất khó đạt được. Vì vậy, cần có nghiên cứu về phương pháp xử lý triệt để nitrat và photphat hơn để đáp ứng được mục đích và yêu cầu trên.  $\text{Fe}^0$  nano được kỳ vọng sẽ là một trong những giải pháp có thể khắc phục được hạn chế này.

### **1.2. Vật liệu nano, đặc điểm, tính chất của $\text{Fe}^0$ nano và ứng dụng trong xử lý môi trường**

Vật liệu nano có nhiều đặc tính dị thường, đặc biệt là khả năng xúc tác hấp phụ. Công nghệ nano thường được nói đến như một cuộc cách mạng trong lĩnh vực công nghệ mới, đặc biệt là lĩnh vực y học và môi trường. Vì vậy công nghệ nano được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu đặc biệt là các phương pháp chế tạo vật liệu nano. Có nhiều phương pháp để chế tạo vật liệu nano nhưng phương pháp khử pha lỏng đang được quan tâm nhiều nhất do dễ dàng điều chỉnh các điều kiện chế tạo để có được vật liệu phù hợp nhất với mục đích ứng dụng trong xử lý ô nhiễm. Khử pha lỏng là phương pháp sử dụng chất khử mạnh ( $\text{NaBH}_4$ ) vào một dung dịch ion kim loại nói chung và  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  nói riêng để khử nó thành các hạt kim loại có kích thước nano và hóa trị 0. Các phương pháp điều chế hiện tại đang gặp phải vấn đề kỹ thuật chính là  $\text{Fe}^0$  có độ nhạy cao trong không khí. Khi tiếp xúc với không khí,  $\text{Fe}^0$  nano nhanh chóng bị ôxi hóa và mất khả năng phản ứng cao của nó. Nhiều kỹ thuật đã được phát triển để ngăn chặn quá trình ôxy hóa và bảo vệ  $\text{Fe}^0$  nano trong quá trình làm khô sau khi tổng hợp, chẳng hạn như việc sử dụng một buồng kỵ khí, làm lạnh khô và kỹ thuật sấy khô trong chân không. Nhưng tất cả những phương pháp này tốn kém, phức tạp, và tạo ra những trở ngại trong các ứng dụng khác nhau của  $\text{Fe}^0$  nano để loại bỏ các chất ô nhiễm trong môi trường. Vì vậy, nghiên cứu phương pháp chế tạo  $\text{Fe}^0$  nano có thể dễ dàng bảo quản ở điều kiện thường là hướng nghiên cứu quan trọng góp phần nâng cao khả năng ứng dụng và hiệu quả xử lý của  $\text{Fe}^0$  nano. Công nghệ sử dụng  $\text{Fe}^0$  nano ngày càng trở thành một lựa chọn phổ biến trong việc xử lý các chất thải nguy hại để khắc phục các điểm ô nhiễm do  $\text{Fe}^0$  nano có tính khử mạnh và có kích thước nhỏ bé, diện tích bề mặt riêng lớn nên có thể phân tán mạnh trong môi trường và có khả năng phản ứng nhanh với các chất ô nhiễm.  $\text{Fe}^0$  nano được ứng dụng trong xử lý rất nhiều vấn đề ô nhiễm môi trường như: khử các hợp chất



hữu cơ chứa clo, loại bỏ các kim loại nặng và á kim, loại bỏ nitrat và photphat. Hiện nay có nhiều kết quả nghiên cứu trong và ngoài nước chứng minh hiệu quả xử lý nitrat và photphat bởi  $\text{Fe}^0$  nano. Tuy nhiên, nghiên cứu kết hợp xử lý nước nhiễm đồng thời cả nitrat và photphat thì chưa được quan tâm đúng mức. Vì vậy, cần phải có kết quả nghiên cứu hiệu quả của việc kết hợp xử lý nitrat, photphat và so sánh với các kết quả khi xử lý riêng nitrat và riêng photphat để có thêm cơ sở khoa học giúp chứng minh cơ chế xử lý nitrat và photphat bởi  $\text{Fe}^0$  nano. Bên cạnh đó để có thể ứng dụng  $\text{Fe}^0$  nano vào xử lý trong thực tiễn thì cần có các kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố về thời gian, pH, nồng độ nitrat, photphat ban đầu, nồng độ oxy hòa tan trong nước và ảnh hưởng của nồng độ các kim loại nặng đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat bởi  $\text{Fe}^0$  nano như thế nào để lựa chọn điều kiện tối ưu khi ứng dụng. Hơn nữa cũng cần phải quan tâm đến các sản phẩm trung gian của quá trình xử lý nitrat bởi  $\text{Fe}^0$  nano sao cho hiệu quả loại bỏ N ra khỏi môi trường nước là tốt nhất.

### **1.3. Tổng quan về hoạt động sản xuất của nhà máy bia Hà Nội tại Hưng Yên**

Nhà máy bia Hà Nội có địa chỉ tại đường 206, Khu công nghiệp Phố Nối A, xã Trung Trắc, huyện Văn Lâm, tỉnh Hưng Yên thuộc chủ đầu tư là Công ty Cổ phần đầu tư phát triển công nghệ Bia - Rượu - Nước giải khát Hà Nội được cấp phép hoạt động từ năm 2007. Sản phẩm chính của nhà máy là bia chiết chai và bia chiết lon với quy mô 50 triệu lít/năm. Hiện nay, các nguồn phát sinh nước thải của nhà máy gồm có nước thải sinh hoạt của cán bộ, công nhân viên; nước thải từ quá trình sản xuất bia. Tổng lưu lượng xả nước thải trung bình là  $750 \text{ m}^3/\text{ngày đêm}$ . Trong đó: Nước thải sinh hoạt ( $55 \text{ m}^3/\text{ngày đêm}$ ), nước thải sản xuất ( $695 \text{ m}^3/\text{ngày đêm}$ ). Hiện tại nước thải sinh hoạt và nước thải sản xuất của công ty được thu gom và cùng đưa về

hệ thống xử lý nước thải tập trung. Hệ thống xử lý nước thải tập trung của công ty được thiết kế với công suất là 1.000 m<sup>3</sup>/ngày đêm theo công nghệ lý - hóa - sinh để đạt chất lượng theo QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

## **Chương 2. Đối tượng, nội dung và phương pháp nghiên cứu**

### **2.1. Đối tượng nghiên cứu**

- Vật liệu Fe<sup>0</sup> nano;
- Các mẫu nước được gây nhiễm nitrat, photphat nhân tạo;
- Nước thải nhà máy bia Hà Nội.

### **2.2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu**

#### 1. Nghiên cứu điều chế vật liệu Fe<sup>0</sup> nano.

Sử dụng các phương pháp như: XRD, SEM, TEM, BET để xác định đặc điểm, cấu trúc của Fe<sup>0</sup> nano. Xác định thế điện động bằng thiết bị PCD Mutek 05 và xác định các nhóm chức bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại (FTIR).

#### 2. Nghiên cứu hiệu quả xử lý riêng nitrat và photphat bằng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano.

- Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý riêng nitrat

Dung dịch nitrat hoặc photphat có nồng độ 50 mg /L đã được điều chỉnh về pH = 2. Nồng độ Fe<sup>0</sup> nano được sử dụng là 1 g/L. Mẫu được lắc trên máy lắc với tốc độ 250 vòng/phút trong các khoảng thời gian khác nhau từ 10 - 120 phút. Ly tâm với tốc độ 2.500 vòng/phút và xác định nồng độ nitrat còn lại trong dung dịch.

- Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý

Bố trí thí nghiệm tương tự nhưng dung dịch được điều chỉnh giá trị pH về 2 - 8 bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và NaOH tiêu chuẩn 0,01N và thời gian xử lý là 40 phút.

#### 3. Nghiên cứu hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat bằng Fe<sup>0</sup> nano và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý như: Thời gian, pH, nồng độ Fe<sup>0</sup> nano sử dụng, nitrat và photphat ban đầu, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, oxy hòa tan trong nước đến hiệu quả xử

lý. Ảnh hưởng của cách thức điều chỉnh pH đến hiệu quả xử lý và các sản phẩm trung gian tạo thành khi xử lý nitrat.

- Ảnh hưởng của thời gian và pH đến hiệu quả xử lý được bố trí thí nghiệm tương tự nhưng với dung dịch hỗn hợp nitrat và photphat có nồng độ ban đầu là 50/L.

- Bố trí thí nghiệm ảnh hưởng của nồng độ  $Fe^0$  nano sử dụng; nitrat và photphat ban đầu;  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  và oxy hòa tan trong nước đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat tương tự nhưng đối với từng yếu tố trên sẽ được thay đổi tương ứng 0,6 – 1,4 g/L; 30 – 70 mg  $N-NO_3^-$ /L; 0,5 – 50 mg/L và 2 – 8 mg  $O_2$ /L.

4. Nghiên cứu đặc điểm, tính chất các nguồn nước thải tại nhà máy bia Hà Nội và hiệu quả của hệ thống xử lý nước thải hiện tại.

5. Nghiên cứu nâng cao hiệu quả xử lý nitrat và photphat trong nước thải nhà máy bia Hà Nội bằng  $Fe^0$  nano.

Mẫu nước thải nhà máy bia tại mỗi công đoạn xử lý khác nhau được bổ sung  $Fe^0$  nano với các nồng độ từ 0,1 đến 2 g/L sau đó được bố trí trong phòng thí nghiệm với đặc điểm tương tự các công đoạn đang được xử lý tại nhà máy.

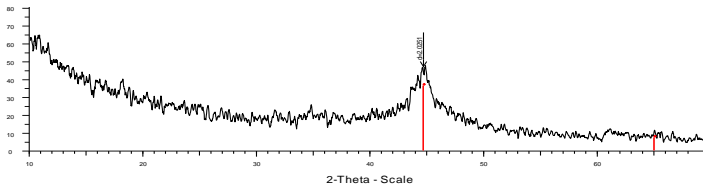
Các kết quả được xử lý bằng phương pháp thống kê để tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn.

### **Chương 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận**

#### **3.1. Một số đặc điểm, tính chất của $Fe^0$ nano**

##### **3.1.1. Phổ nhiễu xạ tia X của $Fe^0$ nano**

Kết quả chụp nhiễu xạ tia X của  $Fe^0$  nano được thể hiện tại Hình 3.1.



**Hình 3.1. Phổ nhiễu xạ tia X của  $Fe^0$  nano**

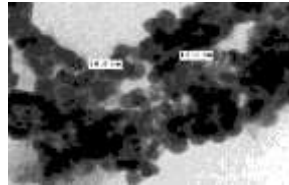
Kết quả chụp nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu chế tạo được có duy nhất 1 đỉnh pic tại góc  $2\theta = 44,9$  là vị trí của  $\text{Fe}^0$  rất tinh khiết, không bị lẫn bởi các tạp chất khác do không thấy xuất hiện các đỉnh pic  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hay đỉnh pic của  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Điều đó cho thấy mẫu sắt nano được điều chế ít bị ôxy hóa bởi ôxi không khí trong điều kiện tự nhiên. So sánh với kết quả chụp nhiễu xạ tia X mẫu  $\text{Fe}^0$  nano thu được từ nghiên cứu của Yuan và cộng sự (2006) cho thấy ngoài đỉnh pic của  $\text{Fe}^0$  tại góc  $2\theta = 44,9$  ra còn xuất hiện các đỉnh pic của  $\text{FeO}$  tại các đỉnh pic có góc  $2\theta = 31$  và  $37$ .

### 3.1.2. Kết quả chụp ảnh SEM, TEM của $\text{Fe}^0$ nano

Kết quả chụp ảnh SEM, TEM của vật liệu  $\text{Fe}^0$  nano được thể hiện tại Hình 3.3 và 3.4.



**Hình 3.3. Ảnh SEM**



**Hình 3.4. Ảnh TEM**

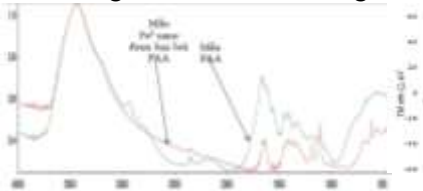
Kết quả nghiên cứu cho thấy  $\text{Fe}^0$  nano có cấu trúc vô định hình và bề mặt xốp, thuận lợi cho việc sử dụng làm vật liệu hấp phụ. Kết quả chụp ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của  $\text{Fe}^0$  nano cho thấy: kích thước hạt trong khoảng từ 10 - 18,6 nm (trung bình 16,7 nm), các hạt có sự phân biệt rõ ràng và không có sự kết đám lại với nhau. So với kích thước các hạt sắt nano thu được từ nghiên cứu của Zhang là 10 - 100 nm; của Yang và cộng sự (2011) là 50 - 80nm thì kích thước hạt  $\text{Fe}^0$  nano thu được là khá nhỏ. Ảnh TEM tại hình 3.4 cho thấy lõi màu đen đậm chính là  $\text{Fe}^0$  còn lớp màng mỏng có màu nhạt bên ngoài chính là màng PAA. Kết quả này cũng có thể được thấy thông qua chụp phổ hồng ngoại (FT-IR) của mẫu  $\text{Fe}^0$  nano được bao bọc bởi PAA so với mẫu PAA nguyên chất (Hình 3.5).

### 3.1.3. Kết quả xác định diện tích bề mặt

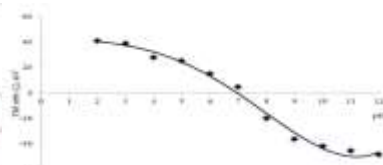
Kết quả đo diện tích bề mặt của vật liệu Fe<sup>0</sup> nano theo phương pháp Brunauer Emmett Teillor (BET) là 60 m<sup>2</sup>/g. So với phương pháp chế tạo sắt nano của Yuan-Pang Sun và cộng sự (2006) thì diện tích bề mặt là 12,82 m<sup>2</sup>/g và theo phương pháp điều chế của Yu-Hoon Hwang và cộng sự (2011) là 46,27 m<sup>2</sup>/g thì phương pháp điều chế này cho kết quả diện tích bề mặt của hạt Fe<sup>0</sup> nano cao hơn từ 1,3 đến 4,7 lần.

### 3.1.4. Xác định thế zeta của Fe<sup>0</sup> nano

Kết quả tại Hình 3.7 cho thấy, Fe<sup>0</sup> nano có thế zeta thay đổi theo pH. pH tăng từ 2 – 7 thì thế zeta giảm dần từ 40,5 xuống 4,5 mV. Nếu pH tăng tiếp từ 7 – 12 thì thế zeta giảm mạnh từ 4,5 xuống – 48,7 mV. Kết quả này cho thấy, với pH < 7 (trong môi trường axit) thì Fe<sup>0</sup> nano có điện thế dương và ngược lại trong môi trường kiềm (pH > 7) thì Fe<sup>0</sup> nano có điện thế âm. Từ kết quả về thế zeta xác định điểm đẳng điện (IEP), điểm có điện tích bằng 0 của Fe<sup>0</sup> nano bằng 7.



**Hình 3.5. Phổ FT - IR của mẫu Fe<sup>0</sup> nano được bọc bởi PAA và mẫu PAA**



**Hình 3.7. Thế zeta của Fe<sup>0</sup> nano theo pH**

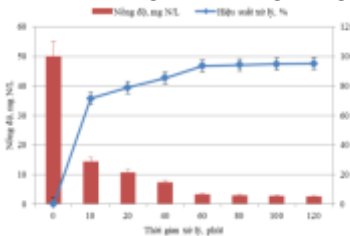
## 3.2. Hiệu quả xử lý riêng nitrat, photphat

### 3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý

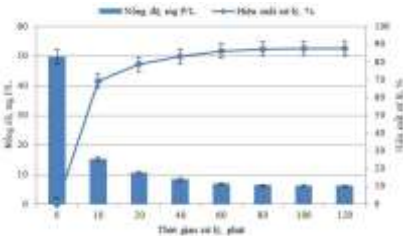
Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý riêng nitrat, photphat bằng Fe<sup>0</sup> nano được thể hiện ở Hình 3.8, 3.10

Kết quả nghiên cứu tại Hình 3.8 cho thấy hiệu quả xử lý nitrat bởi Fe<sup>0</sup> nano tăng dần theo thời gian và tăng nhanh nhất ở 10 phút đầu tiên, hiệu suất đạt 71,36% và nồng độ nitrat còn lại là

14,32 mgN/L. Sau 20 phút hiệu suất xử lý là 78,76%, sau 40 phút hiệu suất xử lý đạt 85,30% và sau 60 phút hiệu suất xử lý đạt 93,41%, nồng độ nitrat còn lại là 3,29 mgN/L. Sau 60 phút xử lý thì hiệu suất tăng lên không đáng kể. So với kết quả nghiên cứu của Liu và cộng sự (2014) thì hiệu quả xử lý nitrat là tốt hơn. Kết quả tại Hình 3.10 cho thấy hiệu suất xử lý photphat tăng dần theo thời gian và tăng nhanh ở 10 phút đầu tiên, sau 10 phút hiệu suất xử lý photphat của Fe<sup>0</sup> nano đạt 69,47%, hiệu suất tăng chậm dần trong khoảng từ 20 - 40 phút, sau 20 phút hiệu suất xử lý tăng lên đến 78,85%, sau 40 phút hiệu suất xử lý đạt 83,31% đồng thời nồng độ photphat còn lại là 8,35 mgP/L. Sau 40 phút xử lý thì hiệu suất tăng lên không đáng kể.



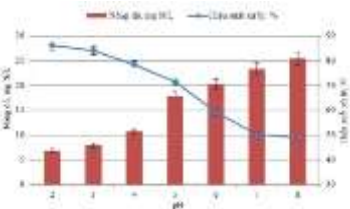
**Hình 3.8. Nồng độ nitrat sau xử lý và hiệu suất xử lý ở các thời gian khác nhau**



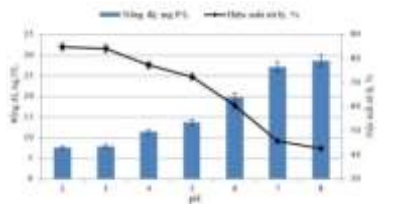
**Hình 3.10. Nồng độ photphat sau xử lý và hiệu suất xử lý ở các thời gian khác nhau**

**3.2.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý**

Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý riêng nitrat bằng Fe<sup>0</sup> nano được thể hiện ở Hình 3.9, 3.11.



**Hình 3.9. Nồng độ nitrat sau xử lý và hiệu suất xử lý ở các pH khác nhau**



**Hình 3.11. Nồng độ photphat sau xử lý và hiệu suất xử lý ở các pH khác nhau**

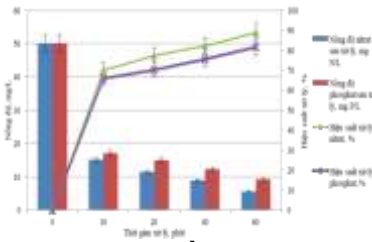
Kết quả nghiên cứu tại Hình 3.9 cho thấy hiệu suất xử lý nitrat bằng Fe<sup>0</sup> nano giảm dần khi pH tăng. Tại pH = 2 hiệu suất xử lý đạt giá trị cao nhất là 86,17% và khi pH = 8 hiệu suất chỉ còn 49,07% và nồng độ sau phản ứng là 25,47 mgN/L. Hiệu quả xử lý dựa vào cơ chế khử nitrat của Fe<sup>0</sup> nano. Trong phản ứng khử nitrat, sắt chính là chất cho điện tử còn nitrat sẽ nhận điện tử và chuyển thành dạng nitrit, sau đó nitrit sẽ tiếp tục bị khử thành amoni và khí N là sản phẩm cuối cùng của quá trình xử lý. Các nghiên cứu khác trên thế giới cũng chỉ ra rằng việc bổ sung axit có thể thúc đẩy cho quá trình khử nitrat của Fe<sup>0</sup> nano. Tất cả các nghiên cứu trên đều đưa đến kết luận rằng giá trị pH < 4 là điều kiện thích hợp cho loại bỏ nitrat bằng Fe<sup>0</sup> nano. Như vậy, kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý nitrat bằng Fe<sup>0</sup> nano của đề tài là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và kết quả thực nghiệm của các nhà nghiên cứu trên thế giới. Kết quả nghiên cứu tại Hình 3.11 cho thấy hiệu suất xử lý photphat bằng Fe<sup>0</sup> nano giảm dần khi tăng pH. Tại pH = 2 hiệu suất xử lý đạt giá trị cao nhất là 84,9% và tại pH = 8 hiệu suất xử lý chỉ còn 42,60%. Khi pH thấp dung dịch có H<sup>+</sup> tự do, Fe<sup>0</sup> dễ dàng chuyển thành Fe(II), Fe(III) và trở thành vật liệu hấp phụ photphat. Hơn thế nữa khi pH thấp thì vật liệu Fe<sup>0</sup> nano có điện tích bề mặt dương (+) nên nó có khả năng hấp phụ với PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> tốt hơn.

### **3.3. Hiệu quả của việc xử lý kết hợp nitrat, photphat và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý**

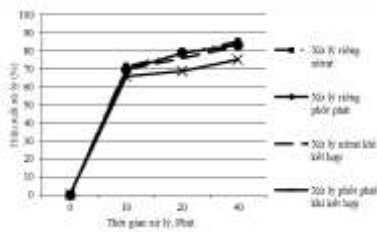
#### **3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý**

Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat được thể hiện ở Hình 3.13, 3.14. Kết quả nghiên cứu cho thấy khi kết hợp xử lý nitrat và photphat thì hiệu suất xử lý nitrat và photphat đều tăng dần theo thời gian và tăng nhanh trong 10 phút đầu tiên, sau đó tăng chậm dần, sau 10 phút hiệu suất xử lý nitrat đạt 69,94% và hiệu suất xử lý photphat đạt 65,82%, tại 60 phút hiệu suất xử lý nitrat đạt 88,92% và hiệu suất

xử lý photphat đạt 81,56%. Kết quả tại Hình 3.14 cho thấy so với trường hợp xử lý riêng thì trong trường hợp xử lý kết hợp hiệu suất giảm không nhiều, điều này do  $Fe^0$  nano sử dụng tính khử để xử lý nitrat sau đó vật liệu sau xử lý nitrat lại trở thành vật liệu để hấp phụ photphat trên bề mặt. Vì đây là cơ chế xử lý liên tiếp với hai cơ chế hoàn toàn khác nhau nên không ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý riêng từng yếu tố. Cơ chế cụ thể như sau: trước tiên  $Fe^0$  nano khử nitrat thành amoni và khí N thì lúc đó  $Fe^0$  nano sẽ được tạo thành các lớp vỏ oxit sắt, hydroxit, oxyhydro- xit sắt,  $FeO(OH)$  bao bọc bên ngoài trên bề mặt hạt  $Fe^0$  nano và khi đó nó trở thành vật liệu hấp phụ photphat. Theo kết quả nghiên cứu của Xiaomeng và cộng sự (2009) bằng phương pháp phân tích quang phổ quang điện tử tia X đã chỉ ra rằng,  $Fe^0$  nano sau khi xử lý nitrat sẽ có một lớp phủ bao bọc bên ngoài bao gồm  $FeO(OH)$ ,  $Fe_2O_3$  và  $Fe_3O_4$  như một sản phẩm ăn mòn sắt khi  $pH < 5$ . Sản phẩm của sự ăn mòn  $Fe^0$  nano ở giai đoạn đầu chủ yếu là  $FeO(OH)$  là sản phẩm ăn mòn sắt bị oxy hóa bởi nitrat và lượng oxy hòa tan (DO) trong nước. Khi nitrat và DO giảm thì môi trường trở nên kỵ khí hơn,  $FeO(OH)$  sẽ dần dần chuyển thành  $Fe_3O_4$ .



**Hình 3.13. Nồng độ nitrat, photphat sau xử lý và hiệu suất xử lý kết hợp nitrat và photphat theo thời gian**

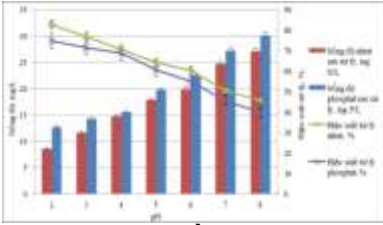


**Hình 3.14. So sánh hiệu quả xử lý kết hợp với xử lý riêng nitrat và photphat theo thời gian**

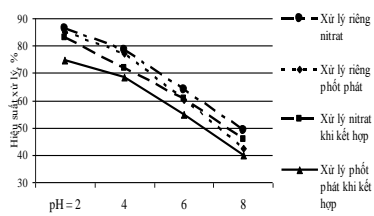
### 3.3.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý

Kết quả ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat được thể hiện ở Hình 3.16, 3.17.





**Hình 3.16. Nồng độ nitrat, photphat sau xử lý và hiệu suất kết hợp xử lý theo pH**

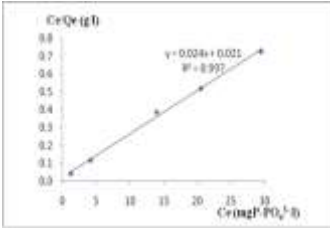


**Hình 3.17. So sánh hiệu quả xử lý kết hợp với xử lý riêng nitrat và photphat theo pH**

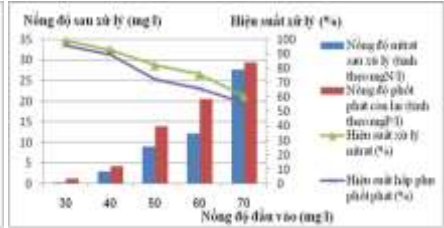
Kết quả thu được ở Hình 3.16 cho thấy hiệu suất xử lý kết hợp nitrat và photphat giảm dần khi tăng pH. Tại pH = 2 hiệu suất xử đạt giá trị cao nhất đạt 82,94% với nitrat và 74,72% với photphat; tại pH = 8 hiệu suất xử lý giảm mạnh, hiệu suất xử lý nitrat chỉ đạt 45,64% và xử lý photphat chỉ đạt 39,74%. Kết quả tại Hình 3.17 cho thấy, các đường thể hiện hiệu suất xử lý riêng nitrat, photphat và kết hợp xử lý đồng thời cả nitrat và photphat rất là sát nhau chứng tỏ hiệu suất khi kết hợp xử lý không khác nhiều so với xử lý riêng lẻ. So sánh với trường hợp xử lý riêng thì trong trường hợp xử lý kết hợp hiệu suất xử lý của cả nitrat và photphat có giảm hơn nhưng không đáng kể.

### 3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ nitrat và photphat đầu vào đến hiệu quả xử lý

Kết quả ảnh hưởng nồng độ nitrat và photphat đầu vào đến hiệu quả xử lý được thể hiện ở Hình 3.19, 3.20. Từ kết quả phương trình hấp phụ đẳng nhiệt xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của photphat là  $Q_{max} = 41,67$  mg/g, hằng số đặc trưng cho tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ là  $b = 1,14$  l/mg. Kết quả trên hình 3.20 cho thấy hiệu suất xử lý nitrat và khả năng hấp phụ photphat của  $Fe^0$  nano giảm dần khi tăng nồng độ đầu vào của nitrat và photphat. Điều này có thể giải thích do sự tương tác cạnh tranh của các ion trong dung dịch, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của Almeelbi và nhóm nghiên cứu (2012). Ông chỉ ra rằng nitrat là yếu tố cản trở khả năng loại bỏ photphat của  $Fe^0$ , tuy nhiên cản trở không nhiều, sự có mặt của nitrat làm giảm 12% khả năng hấp phụ photphat của  $Fe^0$  nano.



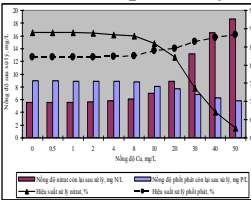
**Hình 3.19. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir photphat của Fe<sup>0</sup> nano**



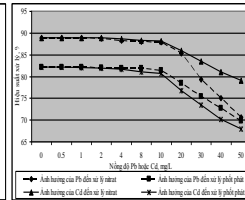
**Hình 3.20. Nồng độ nitrat, photphat sau xử lý và hiệu suất xử lý theo nồng độ ban đầu**

### 3.3.5. Ảnh hưởng của Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> đến hiệu quả xử lý

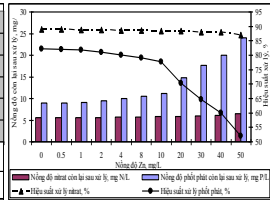
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup> đến hiệu quả xử lý được thể hiện tại Hình 3.21 – 3.23



**Hình 3.21. Ảnh hưởng của Cu<sup>2+</sup> đến hiệu quả xử lý**



**Hình 3.22. Ảnh hưởng của Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> đến hiệu quả xử lý**



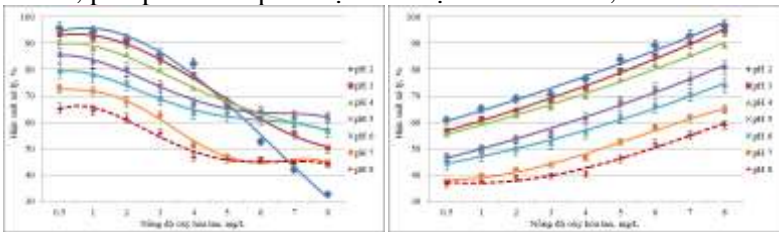
**Hình 3.23. Ảnh hưởng của Zn<sup>2+</sup> đến hiệu quả xử lý**

Kết quả ở Hình 3.21 cho thấy, Cu<sup>2+</sup> đã làm giảm hiệu quả xử lý nitrat nhưng lại làm tăng hiệu quả xử lý photphat. Đồng làm giảm hiệu quả xử lý nitrat là do Cu<sup>2+</sup> và nitrat có cùng cơ chế xử lý là dựa vào tính khử mạnh của Fe<sup>0</sup> nano. Hơn nữa, thế oxy hóa khử của cặp Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>0</sup> (E<sup>0</sup> Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>0</sup>) là + 0,34 lớn hơn nhiều so với E<sup>0</sup> (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup>) là -0,44. Nồng độ của Cu<sup>2+</sup> trong dung dịch < 8 mg/L thì mức độ ảnh hưởng là rất nhỏ. Nhưng khi nồng độ của Cu<sup>2+</sup> > 8 mg/L thì nó làm ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý nitrat. Trái lại với nitrat, khi có mặt của đồng thì Cu<sup>2+</sup> làm tăng hiệu quả xử lý photphat do Fe<sup>0</sup> nano tham gia vào quá trình khử Cu<sup>2+</sup> nên Fe<sup>0</sup> nano bị oxy hóa thành các oxit sắt, hydroxit sắt và FeO(OH) nhanh hơn và trở thành vật liệu hấp phụ photphat tốt hơn. Tuy nhiên, mức độ ảnh hưởng này cũng chỉ thấy rõ ràng khi nồng độ Cu<sup>2+</sup> trong dung dịch là > 8 mg/L. Kết quả tại Hình 3.22 cho thấy, cả Pb<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup> đều làm giảm hiệu quả xử lý nitrat và

phosphat. Chì và cadimi làm giảm hiệu quả xử lý nitrat là do  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  và nitrat có cùng cơ chế xử lý là dựa vào tính khử mạnh của  $Fe^0$  nano do  $E^0 (Pb^{2+}/Pb)$  là  $-0,13$ ;  $E^0 (Cd^{2+}/Cd)$  là  $-0,352$  lớn hơn so với  $E^0 (Fe^{2+}/Fe)$  là  $-0,44$ . Nhưng  $E^0 (Pb^{2+}/Pb)$  và  $E^0 (Cd^{2+}/Cd)$  không lớn hơn nhiều  $E^0 (Fe^{2+}/Fe)$  nên theo Theo Ç. Üzüim, 2009 thì  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  cũng có thể bị hấp phụ bởi  $Fe^0$  nano. Nồng độ của  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  trong dung dịch  $< 10$  mg/L thì mức độ ảnh hưởng là rất nhỏ nhưng khi nồng độ  $> 10$  mg/L thì nó làm ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý nitrat và phosphat. Kết quả tại Hình 3.23 cho thấy, sự có mặt của  $Zn^{2+}$  hầu như không làm ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nitrat nhưng lại ảnh hưởng khá lớn đến hiệu quả xử lý phosphat bằng vật liệu  $Fe^0$  nano, đặc biệt khi nồng độ của  $Zn^{2+}$  trong dung dịch  $> 10$  mg/L. Điều này có thể được giải thích do  $E^0 (Zn^{2+}/Zn^0) = -0,76$  nhỏ hơn so với  $E^0 (Fe^{2+}/Fe^0) = -0,44$  nên  $Fe^0$  không thể tham gia phản ứng khử  $Zn^{2+}$  về  $Zn^0$  và do đó không ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nitrat. Tuy nhiên, trong hỗn hợp dung dịch cần xử lý  $Fe^0$  vẫn tham gia khử nitrat và bị oxy hóa thành các oxit sắt, hydroxit sắt và  $FeO(OH)$  bao bọc bên ngoài lõi  $Fe^0$  và trở thành vật liệu có thể hấp phụ  $Zn^{2+}$  làm ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý phosphat.

**3.3.6. Ảnh hưởng của nồng độ DO đến hiệu quả xử lý**

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của DO đến hiệu quả xử lý nitrat, phosphat theo pH được thể hiện ở Hình 3.24, 3.25.



**Hình 3.24. Ảnh hưởng của DO đến hiệu quả xử lý nitrat**      **Hình 3.25. Ảnh hưởng của DO đến hiệu quả xử lý phosphat**

Kết quả tại Hình 3.24 cho thấy, hàm lượng DO trong nước tăng dần thì hiệu suất xử lý nitrat bởi  $Fe^0$  nano giảm dần ở tất cả điều kiện pH từ 2 – 8 vì oxy hòa tan trong nước làm giảm tính khử của  $Fe^0$  nano. Tuy nhiên, mức độ ảnh hưởng là rất khác nhau trong các điều kiện pH khác nhau. Mức độ ảnh hưởng lớn nhất

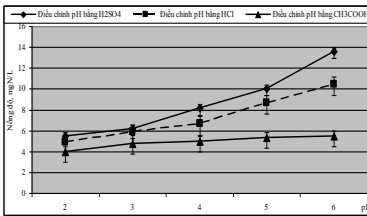
tại pH ban đầu bằng 2, hiệu suất xử lý nitrat đã giảm 63% khi DO tăng từ 0,5 đến 8 mg/L. Mức độ ảnh hưởng nhỏ nhất tại pH ban đầu bằng 8, hiệu suất xử lý nitrat đã giảm 21% khi DO tăng từ 0,5 đến 8 mg/L. DO ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nitrat bởi  $Fe^0$  nano là do  $Fe^0$  nano sẽ phản ứng chậm hơn với nitrat trong điều kiện có oxy vì oxy có thể là một yếu tố cạnh tranh khi  $Fe^0$  nano tham gia khử nitrat. Hơn nữa, oxy hòa tan trong nước còn làm giảm khả năng khử của  $Fe^0$  nano đối với nitrat vì oxy tham gia sự ăn mòn sắt làm cho bề mặt  $Fe^0$  nano bị oxy hóa thành lớp vỏ chứa  $FeO(OH)$ ,  $FeO$ . DO sẽ ức chế sự khử nitrat do: (1) DO có thể cạnh tranh với nitrat tại các vị trí phản ứng; (2) các sản phẩm ăn mòn có nguồn gốc từ khử oxygen sẽ cản trở tốc độ hòa tan sắt và sau đó là khử nitrat; (3) nồng độ DO trong dung dịch có liên quan với sự hình thành các sản phẩm ăn mòn sắt khác nhau, có thể đóng vai trò là hàng rào vật lý, chất bán dẫn hoặc bề mặt tiếp xúc. Với sự có mặt của DO, trên bề mặt  $Fe^0$  nano sẽ xuất hiện một cấu trúc hai lớp được hình thành với một lớp là oxit sắt từ bên trong và một lớp  $FeO(OH)$  bên ngoài, điều này sẽ làm giảm hiệu suất xử lý của  $Fe^0$  nano. Trong khi DO bị cạn kiệt, lớp  $FeO(OH)$  bên ngoài có thể được chuyển thành lớp oxit sắt từ nên ít cản trở hiệu suất xử lý của  $Fe^0$  nano. Các yếu tố ảnh hưởng này có thể xảy ra độc lập hoặc đồng thời nên tác động của DO đối với việc khử nitrat bởi  $Fe^0$  nano sẽ phụ thuộc vào các điều kiện cụ thể như điều kiện phản ứng và tính chất bề mặt của vật liệu. Kết quả tại Hình 3.25 cho thấy trái ngược lại so với hiệu suất xử lý nitrat. Khi nồng độ DO trong nước tăng dần thì hiệu suất xử lý photphat bởi  $Fe^0$  nano cũng tăng dần ở tất cả điều kiện pH từ 2 đến 8 vì oxy hòa tan trong nước có tác động tương hỗ với nitrat để làm tăng sự ăn mòn bề mặt của  $Fe^0$  nano. Tuy nhiên, mức độ tăng hiệu suất xử lý là khá đồng đều khi tăng nồng độ DO từ 0,5 đến 8 mg/L. Điều này có thể giải thích khi DO trong nước thấp thì  $Fe^0$  nano sẽ tích cực tham gia khử nitrat hơn và bề mặt của

$Fe^0$  nano vẫn có thể bị oxy hóa thành các lớp oxit sắt để trở thành vật liệu hấp phụ tốt photphat trong nước. Khi thay đổi pH từ 2 đến 8 thì hiệu suất tăng lớn nhất tại pH ban đầu bằng 2, hiệu suất xử lý photphat đã tăng 36,1% khi DO tăng từ 0,5 đến 8 mg/L. Hiệu suất tăng thấp nhất tại pH ban đầu bằng 8, hiệu suất xử lý photphat đã tăng 22,6% khi DO tăng từ 0,5 đến 8 mg/L.

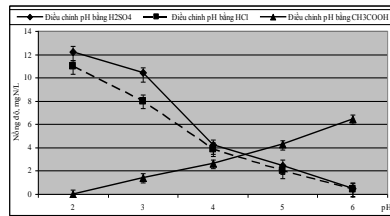
Kết quả nghiên cứu cho thấy để xử lý kết hợp đồng thời nitrat và photphat trong nước bằng  $Fe^0$  nano thì có thể lựa chọn môi trường xử lý tại pH từ 4 đến 5 trong điều kiện thiếu oxy để hiệu suất xử lý kết hợp là cao nhất.

### 3.3.7. Ảnh hưởng của cách điều chỉnh pH đến hiệu quả xử lý

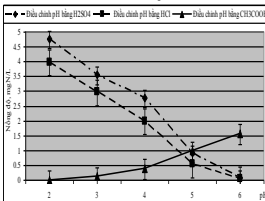
Sau quá trình xử lý nitrat bằng vật liệu  $Fe^0$  nano thì các dạng N có thể tồn tại và bị chuyển hóa bao gồm: nồng độ nitrat còn lại do chưa được xử lý ( $N-NO_3^-$ ), amoni ( $N-NH_4^+$ ) và nitrit ( $N-NO_2^-$ ) tạo thành, N mất đi do chuyển hóa thành dạng khí ( $NyOx$ ) và N bị hấp phụ bởi vật liệu. Kết quả xác định nồng độ N của các dạng trên được thể hiện ở Hình 3.26 – 3.30.



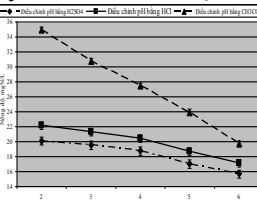
Hình 3.26. Nồng độ  $N-NO_3^-$  còn lại sau xử lý



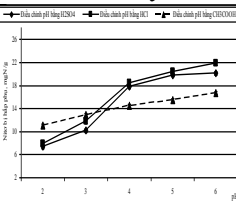
Hình 3.27. Nồng độ  $N-NH_4^+$  tạo thành sau xử lý



Hình 3.28. Nồng độ  $N-NO_2^-$  tạo thành sau xử lý



Hình 3.29. N mất đi ở dạng khí sau xử lý



Hình 3.30. N bị vật liệu hấp phụ sau xử lý

Kết quả nghiên cứu cho thấy, sử dụng các axit khác nhau để điều chỉnh pH khi xử lý kết hợp nitrat và photphat bằng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano có ảnh hưởng khá nhiều đến hiệu quả và sự chuyển hóa các dạng N sau xử lý. Điều chỉnh pH bằng axit CH<sub>3</sub>COOH thì nồng độ nitrat còn lại sau xử lý là thấp nhất (3,974 mg N-NO<sub>3</sub>/L tại pH 2) so với điều chỉnh pH bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và axit HCl. Tại pH 2 thì sản phẩm của quá trình khử nitrat tạo thành là NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và NO<sub>2</sub><sup>-</sup> là cao nhất tương ứng là 12,24 và 4,77 mgN/L khi điều chỉnh pH bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. N mất đi ở dạng khí sau quá trình khử nitrat bởi Fe<sup>0</sup> nano giảm dần nhưng N bị hấp phụ bởi vật liệu Fe<sup>0</sup> nano sau xử lý lại tăng dần khi tăng pH từ 2 đến 6. Khi điều chỉnh pH bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HCl thì hiệu suất loại bỏ N tăng dần khi tăng pH từ 2 – 4, tương ứng tăng từ 54,99 - 73,24 và 60,18 - 77,65% sau đó hiệu suất loại bỏ N có chiều hướng không đổi hoặc giảm nhẹ khi tăng pH từ 4 - 6. Tổng hợp các kết quả nghiên cứu thực nghiệm trong phòng thí nghiệm cho thấy, để ứng dụng Fe<sup>0</sup> nano vào xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước thì có thể lựa chọn môi trường xử lý tại pH từ 4 - 5 để hiệu quả xử lý cao và triệt để hơn.

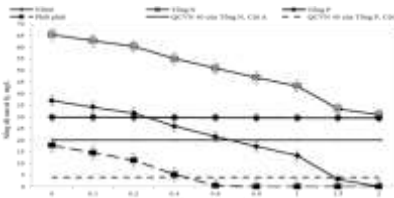
#### **3.4. Đặc điểm, tính chất của nước thải tại nhà máy bia Hà Nội và hiệu quả xử lý của hệ thống xử lý nước thải hiện tại**

Kết quả nghiên cứu cho thấy, nước thải sinh hoạt và nước thải sản xuất nhà máy bia Hà Nội tại Hưng Yên chủ yếu bị ô nhiễm bởi nồng độ chất dinh dưỡng, chất hữu cơ và Coliform cao. TSS, BOD<sub>5</sub>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> và Coliform trong nước thải sinh hoạt tương ứng cao hơn quy chuẩn QCVN 14:2008/ BTNMT (Cột A) là 6,2; 12,7; 9,68; 1,5 và 400 lần còn trong nước thải sản xuất tương ứng cao hơn quy chuẩn QCVN 40 : 2011/BNTMT (Cột A) là 10,4; 36,7; 5,96; 8,02 và 100,7 lần. Nước thải sinh hoạt và nước thải sản xuất được trộn lẫn và đưa cùng về hệ thống xử lý nước thải tập trung của nhà máy. Nước thải sau xử lý của nhà máy bia Hà Nội có các thông số BOD<sub>5</sub>, COD, TSS, H<sub>2</sub>S, tổng N,

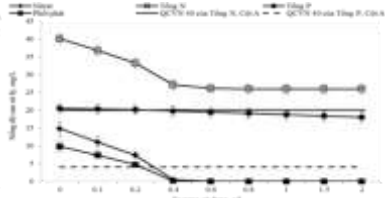
tổng P và Coliform tương ứng cao hơn quy chuẩn QCVN 40:2011/ BTNMT (Cột A) là 1,5; 1,16; 1,64; 4,6; 1,3; 1,9 và 1,07 lần. Tổng N và tổng P sau xử lý cao hơn quy chuẩn chủ yếu là do nồng độ nitrat và photphat sau xử lý vẫn cao, tương ứng 19,52 mgN/L và 6,7 mgP/L.

**3.5. Kết quả nghiên cứu nâng cao hiệu quả xử lý N và P trong nước thải nhà máy bia Hà Nội bằng Fe<sup>0</sup> nano**

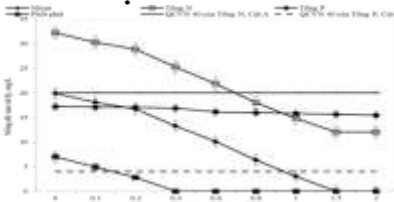
Mẫu nước thải của nhà máy bia tại mỗi công đoạn xử lý khác nhau được lấy ra và bổ sung Fe<sup>0</sup> nano với các nồng độ từ 0,1 đến 2 g/L. Kết quả về hiệu quả xử lý N và P được thể hiện ở Hình 3.36 đến 3.39.



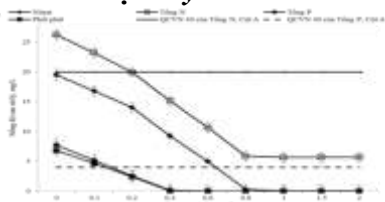
**Hình 3.36. Hiệu quả xử lý N và P khi bổ sung Fe<sup>0</sup> nano tại bể điều hòa**



**Hình 3.37. Hiệu quả xử lý N và P khi bổ sung Fe<sup>0</sup> nano tại bể yếm khí**



**Hình 3.38. Hiệu quả xử lý N và P khi bổ sung Fe<sup>0</sup> nano tại bể hiếu khí**



**Hình 3.39. Hiệu quả xử lý N và P khi bổ sung Fe<sup>0</sup> nano tại bể lắng**

Kết quả ở Hình 3.36 cho thấy hiệu suất xử lý nitrat đạt 99,7%, nồng độ nitrat sau xử lý đã giảm từ 36,96 mgN/L xuống còn 0,12 mgN/L khi Fe<sup>0</sup> nano sử dụng với nồng độ 2 g/L. Hiệu suất xử lý photphat đạt 97,6%, nồng độ photphat sau xử lý đã giảm từ 17,8 mgP/L xuống còn 0,42 mgP/L khi Fe<sup>0</sup> nano sử dụng với nồng độ

là 0,6 g/L. Khi tăng nồng độ  $\text{Fe}^0$  nano từ 0,6 – 2 g/L thì hiệu suất xử lý photphat đạt gần như hoàn toàn, nồng độ photphat sau xử lý chỉ còn 0,01 mgP/L. Tuy nhiên, khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano ngay tại bể điều hòa với nồng độ 2 g/L thì nồng độ  $\text{N-NO}_3^-$  sau xử lý giảm xuống gần hết, còn 0,12 mg/L và với lượng sử dụng là 0,6 g/L thì nồng độ  $\text{P-PO}_4^{3-}$  sau xử lý giảm xuống gần hết, còn 0,42 mg/L nhưng tổng N và tổng P vẫn cao hơn quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT (Cột A) ở tất cả các thí nghiệm. Kết quả tại Hình 3.37 cho thấy, khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể yếm khí thì cho hiệu quả xử lý nitrat và photphat tốt hơn so với bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể điều hòa. Hiệu suất xử lý nitrat đạt 99,8%, nồng độ nitrat sau xử lý đã giảm từ 14,8 mgN/L xuống còn 0,025 mgN/L khi  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng với nồng độ 0,6 g/L. Hiệu suất xử lý photphat đạt 98,5%, nồng độ photphat sau xử lý đã giảm từ 9,8 mgP/L xuống còn 0,152 mgP/L khi  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng với nồng độ là 0,4 g/L. Khi tăng nồng độ  $\text{Fe}^0$  nano từ 0,4 – 2 g/L và 0,6 – 2 g/L thì hiệu suất xử lý tương ứng với photphat và nitrat gần như hoàn toàn. Tuy nhiên, khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể yếm khí với nồng độ 0,4 và 0,6 g/L thì nồng độ  $\text{P-PO}_4^{3-}$  và  $\text{N-NO}_3^-$  sau xử lý giảm khá mạnh tương ứng giảm còn 0,152 mgP/L và 0,025mgN/L nhưng tổng N và tổng P vẫn cao hơn tiêu chuẩn cho phép về nước thải công nghiệp áp dụng với cột A theo QCVN 40:2011/BTNMT, ngay cả khi nồng độ  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng đến 2 g/L. Kết quả tại Hình 3.38 cho thấy, khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể hiếu khí thì hiệu quả xử lý nitrat tốt hơn bổ sung tại bể điều hòa nhưng kém hơn khi bổ sung tại bể yếm khí. Hiệu suất xử lý nitrat đạt 99,9%, nồng độ nitrat sau xử lý đã giảm từ 19,88 mgN/L xuống còn 0,025 mgN/L khi  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng với nồng độ 2 g/L. Hiệu suất xử lý photphat không thay đổi so với bổ sung tại bể yếm khí. Hiệu suất xử lý photphat đạt 98,5%, nồng độ photphat sau xử lý đã giảm từ 7 mgP/L xuống còn 0,103 mgP/L khi  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng với nồng độ là 0,4 g/L. Khi tăng nồng độ  $\text{Fe}^0$  nano từ 0,4 –



2 g/L và tại 2 g/L thì hiệu suất xử lý tương ứng với photphat và nitrat gần như hoàn toàn. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể hiếu khí với nồng độ 0,8 g/L thì nồng độ  $\text{N-NO}_3^-$  và tổng N sau xử lý giảm tương ứng còn 6,36 và 18 mg/L, đạt tiêu chuẩn về nước thải công nghiệp áp dụng với cột A của QCVN 40:2011/ BTNMT. Khi sử dụng  $\text{Fe}^0$  nano với nồng độ 0,4 g/L thì nồng độ  $\text{P-PO}_4^{3-}$  sau xử lý đã giảm còn < 0,01 mg/L nhưng tổng P sau xử lý vẫn cao hơn tiêu chuẩn cho phép về nước thải công nghiệp áp dụng với cột A theo QCVN 40:2011/BTNMT, ngay cả khi sử dụng với nồng độ 2 g/L. Kết quả tại Hình 3.39 cho thấy, khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể lắng thì hiệu quả xử lý nitrat và photphat là tốt nhất. Hiệu suất xử lý nitrat đạt 99,9%, nồng độ nitrat sau xử lý đã giảm từ 19,5 mgN/L xuống còn 0,025 mgN/L khi  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng với nồng độ 1 g/L. Hiệu suất xử lý photphat đạt 99,6%, nồng độ photphat sau xử lý đã giảm từ 6,8 mgP/L xuống còn 0,025 mgP/L khi  $\text{Fe}^0$  nano sử dụng với nồng độ là 0,4 g/L. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy khi bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể lắng với nồng độ 0,2 g/L thì nồng độ  $\text{N-NO}_3^-$  và  $\text{P-PO}_4^{3-}$  tương ứng giảm còn 14,02 và 2,4 mg/L; tổng N và tổng P tương ứng giảm còn 19,96 và 2,54 mg/L, đạt tiêu chuẩn về nước thải công nghiệp áp dụng với cột A theo QCVN 40:2011/BTNMT. Kết quả nghiên cứu cho thấy nên bổ sung  $\text{Fe}^0$  nano tại bể lắng với nồng độ 0,2 g/L thì sẽ cho hiệu quả xử lý N và P trong nước thải nhà máy bia Hà Nội là tốt nhất.

## **KẾT LUẬN**

1.  $\text{Fe}^0$  nano được chế tạo bằng phương pháp sử dụng  $\text{NaBH}_4$  khử muối sắt (II) pha trong cồn có sử dụng chất phân tán là PAA, sản phẩm tạo thành rất thuần nhất (hoàn toàn là  $\text{Fe}^0$ ), có kích thước 10 - 18,6 nm, diện tích bề mặt 60  $\text{m}^2/\text{g}$ , điểm đẳng điện (IEP) bằng 7. Vật liệu  $\text{Fe}^0$  nano chế tạo được có thể làm khô và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

2. Hiệu quả xử lý riêng nitrat và photphat tăng nhanh nhất trong khoảng thời gian 10 phút đầu và tiếp tục tăng dần khi tăng thời gian xử lý từ 10 – 40 phút. Với thời gian xử lý là 40 phút hiệu suất xử lý riêng nitrat và riêng photphat tương ứng là 85,3 và 83,31%, cao hơn vật liệu Fe<sup>0</sup> nano của nhóm tác giả Liu và cộng sự (2014). Sau 40 phút thì hiệu quả xử lý riêng nitrat và photphat tăng không đáng kể. Hiệu quả xử lý riêng nitrat và photphat đều đạt giá trị cao nhất tại pH = 2 tương ứng là 86,17 và 84,9%.

3. Hiệu suất xử lý kết hợp nitrat và photphat giảm không nhiều so với hiệu suất xử lý riêng nitrat và riêng photphat. Tại pH = 2 và thời gian xử lý là 40 phút thì hiệu suất xử lý kết hợp nitrat và photphat tương ứng là 82,23 và 75,41%. Dung lượng hấp phụ cực đại của photphat là  $Q_{\max} = 41,67$  mg/g.  $Cu^{2+} > 8$  mg/L làm giảm hiệu quả xử lý nitrat nhưng lại làm tăng hiệu quả xử lý photphat.  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+} > 10$  mg/L làm giảm hiệu quả xử lý nitrat và photphat.  $Zn^{2+}$  hầu như không làm ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nitrat nhưng lại ảnh hưởng khá lớn đến hiệu quả xử lý photphat khi nồng độ > 10 mg/L. DO làm giảm hiệu suất xử lý nitrat nhưng lại làm tăng hiệu quả xử lý photphat ở tất cả điều kiện pH từ 2 – 8. Hiệu suất xử lý nitrat đã giảm 63% và hiệu suất xử lý photphat đã tăng 36,1% khi DO tăng từ 0,5 đến 8 mg/L. Hiệu suất loại bỏ N tăng dần khi tăng pH từ 2 – 4, tương ứng tăng từ 54,99 - 73,24 và 60,18 - 77,65% khi điều chỉnh pH bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HCl. Nên lựa chọn pH từ 4 - 5 để hiệu đạt quả cao trong xử lý kết hợp nitrat và photphat.

4. Nước thải nhà máy bia Hà Nội có đặc điểm, tính chất khá thuận lợi cho thử nghiệm ứng dụng vật liệu Fe<sup>0</sup> nano vào xử lý kết hợp nitrat và photphat. Nước thải sau xử lý của nhà máy bia Hà Nội có tổng N, P tương ứng cao hơn quy chuẩn QCVN 40:2011/ BTNMT (Cột A) là 1,3 và 1,9 lần chủ yếu là do nồng

độ nitrat và photphat sau xử lý vẫn cao, tương ứng 19,52 mg N/L và 6,7 mg P/L.

5. Fe<sup>0</sup> nano có thể ứng dụng vào nâng cao hiệu quả loại bỏ N và P trong hệ thống xử lý nước thải nhà máy bia Hà Nội. Sử dụng Fe<sup>0</sup> nano với nồng độ 0,2 g/L bổ sung tại bể lắng thì nồng độ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> và P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sau xử lý tương ứng giảm còn 14,02 và 2,4 mg/L; tổng N và tổng P tương ứng giảm còn 19,96 và 2,54 mg/L, đạt quy chuẩn cho phép đối với nước thải công nghiệp được quy định tại cột A theo QCVN 40:2011/BTNMT.

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

1. **Nguyễn Xuân Huân**, Lê Đức (2015) “Phương pháp chế tạo vật liệu  $\text{Fe}^0$  nano có thể bảo quản ở điều kiện thường và ứng dụng để kết hợp xử lý nitrat và photphat trong nước”, *Kỷ yếu Hội thảo Khoa học Quốc gia lần thứ III: "Môi trường và phát triển bền vững trong bối cảnh biến đổi khí hậu"*, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ.
2. **Nguyễn Xuân Huân**, Lê Đức (2015), “Nghiên cứu ảnh hưởng của Cu, Pb, Zn, Cd đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước bằng vật liệu  $\text{Fe}^0$  nano”, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ* T.31(2S), tr. 165-171.
3. **Nguyễn Xuân Huân**, Lê Đức (2016), “Nghiên cứu ảnh hưởng của cách thức điều chỉnh pH đến hiệu quả xử lý kết hợp nitrat và photphat trong nước bằng vật liệu  $\text{Fe}^0$  nano”, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường* T.32 (1S), tr. 179-185.
4. **Nguyễn Xuân Huân**, Lê Đức (2017), “Nghiên cứu nâng cao hiệu quả xử lý N và P trong nước thải nhà máy bia Hà Nội bằng vật liệu  $\text{Fe}^0$  nano”, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường* T.33(1S), tr. 222-228.