

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

PHAN PHƯỚC TOÀN

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU MỚI TỪ TRO TRÁU
HẤP PHỤ ĐỒNG THỜI CHẤT HỮU CƠ, NITRAT,
PHÓT PHÁT TRONG NƯỚC THẢI**

Ngành: Kỹ thuật môi trường
Mã số ngành: 62520320

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2023

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: PGS, TS. Nguyễn Trung Thành

Người hướng dẫn 2: PGS, TS. Nguyễn Nhật Huy

Phản biện độc lập 1:

Phản biện độc lập 2:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....
.....
vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

CHƯƠNG 1 MỞ ĐẦU

1.1 Đặt vấn đề

Việc chưa xử lý hiệu quả các thành phần ô nhiễm có trong các loại nước thải trước khi thải ra môi trường, chẳng hạn như nước thải từ sau quá trình ủ biogas (đáng chú ý là các thành phần hữu cơ, nitơ và photpho) có thể làm ô nhiễm nghiêm trọng các nguồn nước tiếp nhận. Do đó, việc cải thiện hiệu quả xử lý nước thải bằng các công trình xử lý bậc cao như hấp phụ là cần thiết.

Trong lĩnh vực sản xuất chất hấp phụ (CHP) hiện nay, có nhiều loại CHP rất đa dạng, tuy nhiên mỗi loại thường chỉ hiệu quả với một số thành phần ô nhiễm nhất định. Chẳng hạn như, than hoạt tính (AC) có thể hấp phụ tốt các chất hữu cơ nhưng kém hiệu quả đối với các anion như nitrat, photphat. Ngược lại, các loại nhựa trao đổi anion thì thường không dùng để hấp phụ hữu cơ. Do đó, việc nghiên cứu chế tạo vật liệu có khả năng hấp phụ đồng thời nhiều thành phần ô nhiễm như hữu cơ, nitrat và photphat trên các tâm hấp phụ khác nhau là một hướng đi thú vị và mang nhiều ý nghĩa trong thiết kế vật liệu và công trình hấp phụ.

Một vấn đề cấp thiết khác là việc tìm cách tận dụng hiệu quả nguồn tro trấu thải đang rất dồi dào tại các địa phương hiện nay, đặc biệt là các khu vực trọng điểm về sản xuất lúa gạo như Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) nói chung và tỉnh An Giang nói riêng. Trên thực tế, tro trấu thường chỉ được tái sử dụng một phần nhỏ, còn lại phần lớn phải thải bỏ trực tiếp vào môi trường xung quanh vừa gây ô nhiễm vừa lãng phí. Trong khi đó, các kết quả nghiên cứu gần đây đã cho thấy tro trấu sau khi xử lý bề mặt có những đặc trưng riêng biệt rất phù hợp để làm CHP hoặc làm chất mang bởi vật liệu này có thành phần chủ yếu là oxit silic và cacbon với cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn và khả năng chịu nhiệt tốt.

Xuất phát từ các vấn đề thực tiễn và các kết quả nghiên cứu đã có, luận án *“Nghiên cứu chế tạo vật liệu mới từ tro trấu hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat, photphat trong nước thải”* đã được thực hiện nhằm mở ra hướng tận dụng

hiệu quả nguồn tro trấu thải rất lớn hiện nay để sản xuất các vật liệu hấp phụ (VLHP) đa thành phần, có thể ứng dụng trong xử lý nước và nước thải.

1.2 Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: tro trấu thải từ các cơ sở sản xuất có sử dụng vỏ trấu làm nguyên liệu đốt. Phạm vi nghiên cứu: Luận án tiến hành các thí nghiệm chế tạo vật liệu, phân tích đặc trưng và nghiên cứu tính chất hấp phụ của vật liệu đối với 03 thành phần là chất hữu cơ (cụ thể là metyl da cam), nitrat và photphat trong dung dịch nước thải nhân tạo ở điều kiện phòng thí nghiệm và tiến hành thử nghiệm cơ bản đối với nước thải chăn nuôi (heo) thực tế.

Bố cục của luận án: Luận án bao gồm 05 (năm) chương: (1) mở đầu, (2) tổng quan tình hình nghiên cứu, mục tiêu, ý nghĩa và tính mới, (3) nội dung và phương pháp nghiên cứu, (4) kết quả nghiên cứu, phân tích và bàn luận, (5) kết luận và kiến nghị, kèm theo danh mục các công trình đã công bố, tài liệu tham khảo và phụ lục. Nội dung của luận án được trình bày trong 157 trang, trong đó có 69 hình, 32 bảng và 157 tài liệu tham khảo. Phần phụ lục gồm 29 trang. Trong thời gian NCS, tổng số các công trình đã công bố có liên quan nội dung luận án là 7 bài tạp chí quốc tế (3 ISI, 3 Scopus, 1 khác) và 2 bài tạp chí trong nước. Ngoài ra, còn có 2 bài báo cáo hội nghị quốc tế và 01 bài hội nghị trong nước. Đồng thời, NCS đã tham gia với vai trò thành viên chính trong 02 đề tài cấp trường và là thành viên chủ chốt trong 01 đề tài cấp ĐHQG loại A.

CHƯƠNG 2 TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU, MỤC TIÊU, Ý NGHĨA VÀ TÍNH MỚI

2.1 Tổng quan về tro trấu và VLHP chế tạo từ tro trấu

2.1.1 Sơ lược về trấu và tro trấu

Việt Nam là một nước có thế mạnh về chuyên canh, chế biến và xuất khẩu lúa gạo với tổng sản lượng bình quân là 43,22 triệu tấn lúa trong giai đoạn 2016 - 2020 và đạt mức 42,76 triệu tấn lúa trong năm 2020 [29]. Sử dụng các số liệu trung bình về hàm lượng trấu và tro trấu theo Mehta và Monteiro [28] để tính

toán thì lượng vỏ trấu và tro trấu ước tính phát sinh trong cả nước năm 2020 sẽ tương ứng là 8,552 và 1,71 triệu tấn.

2.1.2 Hiện trạng phát sinh, quản lý và xử lý nguồn tro trấu thải trên địa bàn tỉnh An Giang

2.1.2.1 Nguồn phát sinh và khối lượng tro trấu thải từ các cơ sở sản xuất

Kết quả khảo sát cho thấy các nguồn phát thải tro trấu trên địa bàn tỉnh An Giang hiện nay gồm có các cơ sở sấy lúa (40,7%), cơ sở sản xuất (CSSX) gạch công nghệ Hoffman (51,3%), cơ sở nấu rượu (4,7%) và CSSX gạch truyền thống (3,3%). Khối lượng tro trấu phát sinh từ các CSSX dao động từ 2,4 tấn đến 1.600 tấn/năm. Trung bình mỗi cơ sở phát sinh khoảng 218 tấn/năm. Theo kết quả điều tra, các CSSX gạch trung bình có 37 lò đốt/cơ sở với công suất trung bình ~ 29.107 viên/năm, là loại hình sản xuất tiêu thụ nhiều trấu nhất (~ 2.133 tấn/năm). Cơ sở tiêu thụ trấu nhiều nhất là 7.200 tấn/năm và ít nhất là 250 tấn/năm tùy thuộc vào thời gian làm việc và quy mô của các CSSX. Lượng tro trấu trung bình thải ra từ các CSSX gạch là ~ 342 tấn/năm, cơ sở phát sinh nhiều tro trấu nhất khoảng 1.600 tấn/năm và ít nhất khoảng 8 tấn/năm. Do đó, cần có một kế hoạch quản lý và xử lý phù hợp cho lượng tro trấu phát sinh từ các nguồn này.

2.1.2.2 Ảnh hưởng của tro trấu đến sức khỏe con người và môi trường

Về tác động của tro trấu đối với sức khỏe và môi trường, kết quả điều tra ghi nhận 97,4% các cơ sở cho rằng sử dụng trấu làm nguyên liệu đốt dễ gây ra nhiều bụi trong không khí, 52,7% cơ sở cho rằng ngoài bụi còn gây ra một số bệnh đường hô hấp và 2,7% cho rằng tro trấu có thể gây ô nhiễm nguồn nước. Đặc biệt, có đến 76,7% cơ sở cho rằng các hoạt động đốt trấu và phát thải tro trấu của cơ sở không gây ảnh hưởng đến trình sản xuất và sinh hoạt của các hộ dân xung quanh. Đây có thể là nguyên nhân các cơ sở vẫn chưa quan tâm các biện pháp để giảm thiểu sự ảnh hưởng của tro trấu thải.

Kết quả khảo sát người dân cho thấy có đến 77,3% cho rằng tro trấu thải từ các CSSX có gây ô nhiễm bụi trong không khí, trong khi 14,6% tin rằng việc thải đổ trực tiếp tro trấu vào môi trường có thể gây ô nhiễm đất canh tác vì nồng độ muối

cao của tro trấu và có thể gây ô nhiễm nước cho các con sông, kênh, rạch. Có thể thấy rằng, đánh giá từ người dân hoàn toàn ngược lại với các CSSX khi chỉ có 23,3% số sở sở nhận thấy tác động tiêu cực của tro trấu đến người dân.

2.1.2.3 Các biện pháp xử lý và tái sử dụng tro trấu thải hiện nay

Đối với các biện pháp xử lý và tái sử dụng tro trấu thải, có đến 77,3% số CSSX thải bỏ tro trấu trực tiếp vào môi trường tự nhiên (tro trấu được lấy ra từ các lò đốt đổ vào các ao, hầm chứa hoặc đổ trên bờ và một số cơ sở buộc phải đổ xuống sông, kênh, gạch trong trường hợp số lượng phát sinh lớn hoặc không còn chỗ chứa). Trong số được phỏng vấn, chỉ có 22,7% cơ sở có bán tro trấu cho các mục đích sử dụng khác (như làm phân bón, vật liệu xây dựng, trồng hoa màu).

Nhìn chung, các hộ gia đình sống gần các cơ sở sản xuất sử dụng trấu làm nguyên liệu đốt đã nhận thấy các tác động tiêu cực của tro trấu đối với môi trường và cuộc sống hàng ngày của họ. Bên cạnh đó, hầu hết người dân và cơ sở sản xuất không quan tâm đến việc tái sử dụng tro trấu có thể vì họ chưa nhận thấy được lợi ích và giá trị từ tro trấu cũng như ít có nhu cầu sử dụng tro trấu trong cuộc sống hàng ngày. Chính vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra giải pháp cho việc tận dụng hiệu quả nguồn tro trấu hiện nay sẽ mang lại rất nhiều lợi ích về kinh tế, xã hội và môi trường cho người dân và các cơ sở sản xuất.

2.1.3 Tình hình nghiên cứu ứng dụng tro trấu trong và ngoài nước

Trên thế giới, tro trấu đã được ứng dụng vào các lĩnh vực như: công nghiệp sản xuất thép hay các vật liệu bảo ôn [31], làm chất phụ gia trong các loại xi măng hỗn hợp, gạch chịu lửa, công nghệ bán dẫn,... [32, 33]. Bên cạnh đó, tro trấu còn được dùng để làm CHP hay sản xuất oxit silic trong ngành hóa học để ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau [13, 34]. Ở Việt Nam hiện nay, tro trấu cũng đang được nghiên cứu ứng dụng vào một số lĩnh vực như cải tạo đất trong nông nghiệp [16], làm phụ gia cho vữa xây dựng thay thế cho muối silic [17], sản xuất xi măng, vật liệu xây dựng nhẹ,...[35]. Tuy nhiên, theo khảo sát thực tế lượng tro trấu được tận dụng ở ĐBSCL nói riêng và ở nước ta nói chung vẫn còn rất ít. Chính vì chưa có nhiều giải pháp xử lý hay tận dụng hiệu quả nên phần lớn lượng

tro trấu này đã được thải đổ trực tiếp vào môi trường, gây nên một số vấn đề ô nhiễm, nhất là cho nguồn nước và các nguồn lợi gắn liền với nguồn nước. Đây là một điều vô cùng lãng phí.

2.1.4 Thành phần, đặc tính của tro trấu

Trong trấu, cacbon là thành phần giữ yếu tố quan trọng chiếm đến 54,7% và silic chiếm khoảng 10,1%. Trong tro trấu, silic chiếm khoảng 42% và cacbon chiếm khoảng 45%, còn lại là độ ẩm, oxy và các nguyên tố khác [40].

2.1.5 VLHP chế tạo từ tro trấu ứng dụng trong xử lý nước và nước thải

Lược khảo những công bố trong và ngoài nước trước đây cho thấy đã có khá nhiều công trình nghiên cứu sử dụng tro trấu để hấp phụ nhiều thành phần ô nhiễm khác nhau trong nước và nước thải: từ các thành phần hữu cơ (như các loại thuốc nhuộm, hợp chất phenol, thuốc trừ sâu,...), đến các thành phần vô cơ (như kim loại nặng và các anion trong nước như clorua, phốt phát,... cũng đã được nghiên cứu). Tuy nhiên, hiệu quả hấp phụ của các vật liệu đã nghiên cứu từ tro trấu nhìn chung chưa cao và thường chỉ hấp phụ đơn lẻ một thành phần ô nhiễm nhất định.

2.2 Tổng quan phương pháp xử lý các hợp chất hữu cơ, nitrat và phốt phát trong nước thải

2.2.1 Sơ lược về các hợp chất hữu cơ azo và metyl da cam

Các hợp chất azo là những hợp chất màu tổng hợp có chứa nhóm azo $-N=N-$. Metyl da cam (MO, còn gọi là heliantin) là một monoazo. Công thức phân tử: $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. Công thức cấu tạo: $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3Na$

2.2.2 Sơ lược về ô nhiễm nitrat và phốt phát

Nitrat (NO_3^-) và phốt phát (PO_4^{3-}) là hai thành phần thường có mặt trong các nguồn nước ô nhiễm, có thể xuất phát từ việc sử dụng quá nhiều phân bón đạm, lân trong sản xuất nông nghiệp hoặc quy trình xử lý các loại nước thải chứa nitơ, phốt pho như nước thải sinh hoạt, công nghiệp, chăn nuôi,... không đạt hiệu quả.

2.2.3 Các phương pháp xử lý ô nhiễm hữu cơ, nitrat và photphat

Từ trước đến nay đã có rất nhiều các phương pháp xử lý, từ truyền thống như keo tụ, lắng, lọc... đến nhiều công nghệ khác nhau bao gồm các quá trình sinh học, trao đổi ion (IX), thẩm thấu ngược (RO), điện thẩm tách (ED) và khử hóa học đã được nghiên cứu và ứng dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước. Trong số đó, các hợp chất hữu cơ thường được loại bỏ hiệu quả bằng các phương pháp như keo tụ, lắng, lọc, các quá trình sinh học, hấp phụ,... Đối với các anion như nitrat, photphat, WHO đã khuyến nghị sử dụng phương pháp khử sinh học và IX để loại bỏ, trong khi IX, RO và ED là các phương pháp được Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (US EPA) chấp thuận như là công nghệ sẵn có tốt nhất để xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm [73, 74].

2.2.4 Phương pháp hấp phụ và ứng dụng quá trình hấp phụ để xử lý ô nhiễm hữu cơ, nitrat, photphat

Phương pháp hấp phụ nổi lên như một phương pháp thiết thực vì nó dễ sử dụng trong hệ thống nhỏ, không đòi hỏi các kỹ thuật viên có trình độ cao để vận hành hệ thống xử lý (điều này rất quan trọng đối với các vùng nông thôn Việt Nam). Có rất nhiều loại vật liệu khác nhau đã được nghiên cứu và ứng dụng hấp phụ chất hữu cơ, nitrat, photphat. Nhìn chung, để đạt được hiệu quả cao, việc chế tạo hoặc lựa chọn được vật liệu thích hợp với đối tượng cần xử lý là một trong những yếu tố quan trọng nhất. Quá trình tổng quan các công trình đã nghiên cứu cho thấy tính đến hiện nay hầu như chưa có vật liệu nào có khả năng loại bỏ hiệu quả đồng thời cả 03 thành phần là chất hữu cơ, nitrat và photphat trên các tâm hấp phụ khác nhau. Đây cũng là một hạn chế trong lĩnh vực chế tạo vật liệu hấp phụ ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường.

2.3 Phương pháp hoạt hóa và biến tính bề mặt tro trấu làm VLHP

2.3.1 Phương pháp hoạt hóa tro trấu

Trong nghiên cứu này, tro trấu hoạt hóa được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học dựa vào phản ứng cơ bản giữa HF và SiO₂ trong thành phần tro trấu theo cơ chế được mô tả như **Error! Reference source not found.** [95].

2.3.2 Phương pháp biến tính bề mặt

Biến tính bề mặt bằng các kỹ thuật vật lý (như xử lý nhiệt) hay hóa học (như proton hóa, tẩm kim loại/oxit kim loại, ghép amin) đã và đang được sử dụng rất phổ biến trong quá trình chế tạo các VLHP ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường. Việc làm này nhằm mục đích nâng cao khả năng hấp phụ của vật liệu hoặc hướng tới việc hấp phụ chọn lọc các thành phần ô nhiễm mong muốn bằng việc (i) tăng điện tích dương trên bề mặt vật liệu hoặc (ii) tạo ra các nhóm chức năng mới trên bề mặt có ái lực cao hơn đối với các anion cần xử lý như nitrat, photphat. Các nhóm amin được sử dụng để ghép là mono-, di- và tri-amin thông qua phản ứng của các hợp chất silan hữu cơ với các thành phần trong chất mang [101]. Về cơ bản, các nhóm chức amin được cố định vào chất mang, sau đó được kết hợp với proton để cung cấp các tâm hoạt động cho phép hấp phụ các anion nitrat và photphat. Để tối ưu hóa hiệu suất hấp phụ của các vật liệu dạng này, điều quan trọng cần đạt là hàm lượng các nhóm amin ghép được cao, độ phân tán đồng đều và khả năng tiếp cận tốt trong cấu trúc xốp của vật liệu [104].

2.3.3 Một số vật liệu biến tính trên nền silica và các chất thải nông nghiệp

Những năm gần đây, các vật liệu silica mao quản trung bình (như SBA-15, MCM-41, MCM-48,...) đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu để làm chất mang cho các nhóm amin để hấp phụ nitrat, photphat trong môi trường nước [105]. Bên cạnh chất mang là silica, rất nhiều nhóm nghiên cứu cũng đã sử dụng các loại chất thải nông nghiệp (như bã cây ngô, bã mía, vỏ trấu, vỏ dừa, vỏ thông, mùn cưa,...) làm nguyên liệu chế tạo các CHP mới. Một cách tổng quan từ các công trình nghiên cứu về VLHP có thể thấy rằng để nâng cao khả năng hấp phụ ion nitrat và photphat, các vật liệu thường được biến tính bề mặt bằng nhiều phương pháp khác nhau. Trong đó, phương pháp ghép các nhóm chức năng hữu cơ như amin lên bề mặt được nghiên cứu khá nhiều để nâng cao hiệu quả hấp phụ nitrat và photphat. Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy hiệu quả rất tích cực, đặc biệt đối với các chất mang có thành phần cơ bản là oxit silic và cacbon. Đây chính là cơ sở quan trọng cho việc đề xuất ý tưởng ghép các nhóm triamin lên bề

mặt tro trấu (vốn cũng có thành phần chủ yếu là oxit silic và cacbon) được thực hiện trong nghiên cứu này.

2.4 Phần mềm Gaussian 16 và các ứng dụng phần mềm Gaussian trong nghiên cứu mô phỏng các quá trình trong kỹ thuật hấp phụ

Phần mềm Gaussian là một trong những phần mềm được sử dụng nhiều trong quá trình tính toán hóa lượng tử. Gaussian 16 là phiên bản mới nhất, cung cấp một loạt các khả năng tạo mô hình tiên tiến nhất hiện có, được các nhà nghiên cứu về hóa học, hóa sinh, vật lý... trên toàn thế giới sử dụng để khám phá các vấn đề hóa học trong thế giới thực [110]. Trong nghiên cứu này, hóa học tính toán đã được áp dụng để kết hợp với dữ liệu thực nghiệm giúp làm sáng tỏ tính khả thi và cơ chế hấp phụ của vật liệu mới được chế tạo từ tro trấu.

2.5 Mục tiêu, ý nghĩa và tính mới của luận án

2.5.1 Mục tiêu của luận án

Mục tiêu tổng quát: Nghiên cứu sử dụng nguồn tro trấu thải từ các lò đốt ở địa phương làm nguyên liệu để chế tạo vật liệu mới (amin/tro trấu) có khả năng hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat và photphat trong nước thải ở điều kiện PTN.

Mục tiêu cụ thể: (i) Đề xuất phương pháp thích hợp chế tạo vật liệu amin/tro trấu có khả năng hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat và photphat trong môi trường nước; (ii) Xác định tính chất hấp phụ của vật liệu amin/tro trấu với các thành phần hữu cơ (cụ thể là metyl da cam), nitrat và photphat trong điều kiện phòng thí nghiệm và đề xuất cơ chế hấp phụ.

2.5.2 Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học: Việc kết hợp khả năng hấp phụ hữu cơ tốt nhờ cấu trúc cacbon xốp của tro trấu hoạt hóa và tận dụng thành phần silica tự nhiên, sẵn có trong tro trấu thực hiện phản ứng ghép amin để tạo các tâm hấp phụ cho nitrat, photphat đã tạo ra một vật liệu mới có khả năng hấp phụ vượt trội. Đây là một thành công khoa học mới mà chưa loại chất mang nào có được như tro trấu.

Ý nghĩa thực tiễn: Luận án này có thể mở ra hướng mới để tận dụng tro trấu thải một cách hiệu quả, góp phần giải quyết tình trạng ô nhiễm môi trường từ tro trấu

hiện nay (đang là vấn đề đối với nhiều vùng ở ĐBSCL nói riêng và Việt Nam nói chung); giúp các doanh nghiệp và cơ sở sản xuất có thể tận dụng tối đa nguồn tro trấu thải để sản xuất các vật liệu hấp phụ hiệu quả, rẻ tiền, thân thiện với môi trường và tránh lãng phí tài nguyên. Ngoài ra, đề tài cũng góp phần đa dạng hóa và phát triển mới các sản phẩm vật liệu hấp phụ đa thành phần, giúp giảm thiểu thể tích chiếm chỗ của các công trình hấp phụ trong thực tế.

2.5.3 Những đóng góp mới của luận án

Chế tạo ra vật liệu mới có khả năng hấp phụ tốt đồng thời cả 03 thành phần hữu cơ, nitrat và phốt phát là một đóng góp mới mà chưa loại chất mang nào có được như tro trấu. Vật liệu này có khả năng hấp phụ đa thành phần trên các tâm hấp phụ khác nhau, đạt hiệu quả cao có thể cạnh tranh với các vật liệu thương mại đang được ưa chuộng trên thị trường (ví dụ như than hoạt tính và các loại nhựa trao đổi anion mà hiện nay chủ yếu nhập khẩu từ thị trường Trung Quốc). Ngoài ra, một đóng góp mới đặc biệt của luận án này là việc phát hiện và đề xuất một cơ chế mới cho quá trình hấp phụ, đó là “cơ chế hấp phụ liên hợp”.

CHƯƠNG 3 NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1 Nội dung nghiên cứu

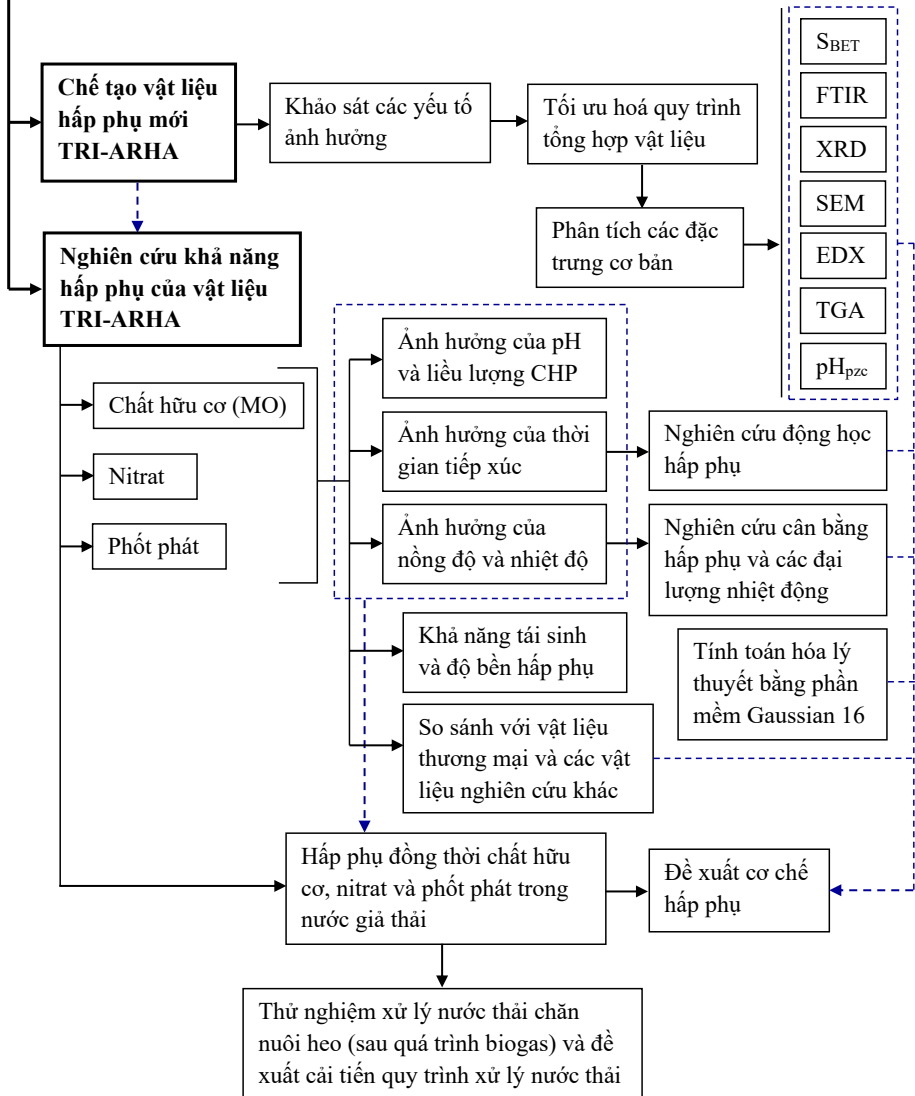
(1) Chế tạo VLHP mới có khả năng loại bỏ hiệu quả các thành phần hữu cơ, nitrat và phốt phát từ nguồn tro trấu thải; (2) Nghiên cứu khả năng hấp phụ các thành phần hữu cơ (MO), nitrat và phốt phát của vật liệu đã tổng hợp trong điều kiện phòng thí nghiệm. Tóm tắt toàn bộ quá trình nghiên cứu của luận án được thể hiện trong Hình 3.1.

3.2 Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

Tổng hợp danh mục các hóa chất chính sử dụng bao gồm các thông tin cụ thể về tên, công thức hóa học, chuẩn chất lượng, nguồn gốc được thể hiện trong Bảng 3.1. Bảng tổng hợp danh mục các thiết bị sử dụng được thể hiện trong phụ lục của luận án.

Điều tra thực tế hiện trạng, đánh giá tính cần thiết và tiềm năng khai thác tro trấu thải làm nguồn nguyên liệu sản xuất VLHP

Đề tài: NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU MỚI TỪ TRO TRẤU HẤP PHỤ ĐỒNG THỜI CHẤT HỮU CƠ, NITRAT, PHỐT PHÁT TRONG NƯỚC THẢI

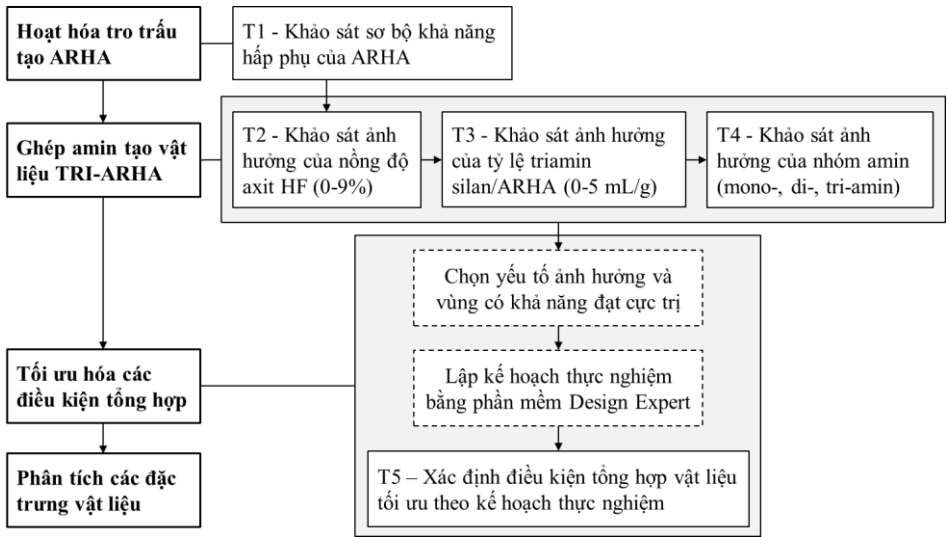


Hình 3.1 Sơ đồ nghiên cứu của đề tài

3.3 Phương pháp nghiên cứu

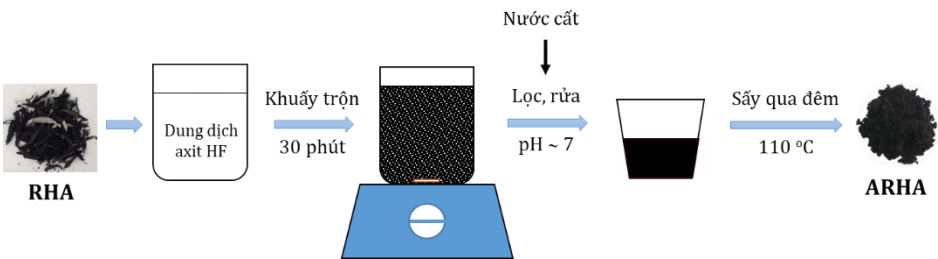
3.3.1 Chế tạo VLHP chất hữu cơ, nitrat và photphat từ tro trấu

Các bước nghiên cứu chế tạo vật liệu mới từ tro trấu được tóm tắt trong Hình 3.2.



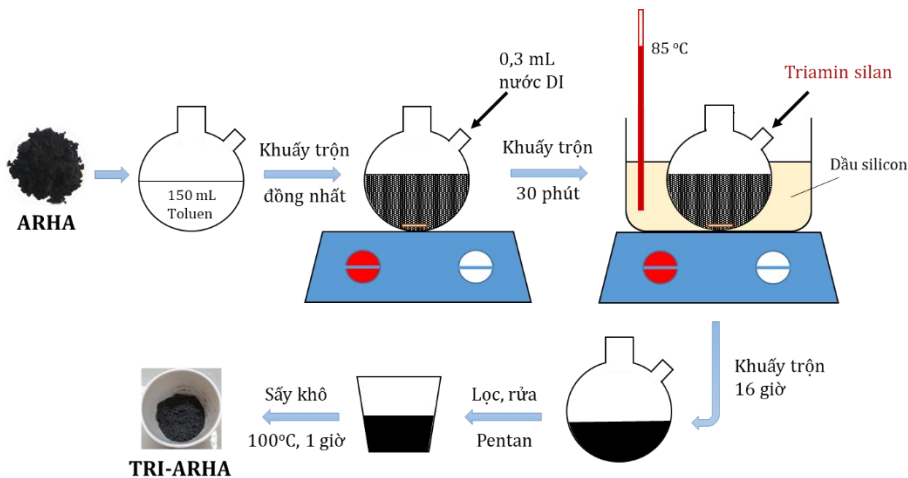
Hình 3.2 Sơ đồ nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ mới từ tro trấu

Để cải thiện đặc tính bề mặt, tro trấu (RHA) được hoạt hóa bằng phương pháp tạo lỗ xốp với axit HF [95] theo quy trình được mô tả như Hình 3.3.



Hình 3.3 Minh họa quy trình hoạt hóa tro trấu tạo chất mang ARHA

Tiếp theo, VLHP được chế tạo bằng phương pháp ghép bề mặt đơn giản thông qua phản ứng giữa hợp chất triamine silane với oxit silic trong cấu trúc xốp của tro trấu hoạt hóa. Quy trình tổng hợp vật liệu được mô tả như Hình 3.4.



Hình 3.4 Minh họa quy trình tổng hợp vật liệu TRI-ARHA

3.3.2 Nghiên cứu khả năng hấp phụ chất hữu cơ, nitrat và photphat của vật liệu tổng hợp từ tro trấu

Các thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu được thực hiện theo dạng mẻ trong điều kiện phòng thí nghiệm. Mỗi thí nghiệm được lặp lại ít nhất 3 lần.

Đối với các thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ từng thành phần chất hữu cơ, nitrat và photphat, các điều kiện thí nghiệm được tóm tắt trong bảng bên dưới:

TT	Các thí nghiệm	Đơn vị	Vùng/giá trị khảo sát		
			MO	Nitrat	Photphat
1	Ảnh hưởng của pH	-	3-10	3-10	3-10
2	Ảnh hưởng của lượng CHP	g/L	0,1-2	0,1-2	0,1-2
3	Ảnh hưởng của thời gian	phút	0-60	0-60	0-60
4	Ảnh hưởng của nồng độ	mg/L	10-160	50-600	5-160
5	Ảnh hưởng của nhiệt độ	°C	15-45	15-45	15-45
6	Độ bền hấp phụ	Số lần tái sinh	10	10	10
7	So sánh với vật liệu khác	-	RHA, ARHA, TRI-ARHA, SiO ₂ , A-SiO ₂ , TRI-A-SiO ₂ , AC và Aktualite A420		

Đối với các thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat và photphat, VLHP được thử nghiệm trong các trường hợp hấp phụ đồng thời các thành phần MO-nitrat, MO-photphat, nitrat-photphat, MO-nitrat-photphat trên cơ sở so sánh với 3 dung dịch MO, nitrat, photphat riêng lẻ làm đối chứng. Điều kiện thí nghiệm thích hợp được chọn từ các thí nghiệm khảo sát trước đó.

Đối với thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý nước thải thực tế (nước thải thu tại ao sinh học sau quá trình ủ biogas từ chất thải chăn nuôi heo): Mẫu nước thải được xử lý sơ bộ loại bỏ cặn thô và được pha loãng về nồng độ thích hợp cho quá trình hấp phụ.

Thực nghiệm hóa tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 16 và được tiến hành trên máy tính Tohoku (Nhật Bản) với bộ hàm cơ sở B3LYP/6-31G*.

CHƯƠNG 4 KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU, PHÂN TÍCH VÀ BÀN LUẬN

Từ các kết quả khảo sát, điều tra hiện trạng thực tế trước khi thực hiện luận án đã cho thấy rõ những vấn đề khó khăn của các địa phương hiện nay trong việc xử lý tro trấu. Theo đó, tro trấu là một chất thải có khối lượng phát sinh lớn nhưng chủ yếu phải thải bỏ trực tiếp vào môi trường tự nhiên tại các cơ sở sản xuất mà chưa có các giải pháp tận dụng hiệu quả. Điều này vừa gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe, đời sống sinh hoạt, sản xuất cũng như chất lượng môi trường xung quanh, vừa là sự lãng phí. Tuy nhiên nhìn ngược lại, kết quả khảo sát đã cho thấy được tiềm năng to lớn để khai thác tro trấu thải như là nguồn nguyên liệu dồi dào, sẵn có cho việc sản xuất các vật liệu hấp phụ mới, hữu ích phục vụ ngược lại cho nhu cầu xử lý ô nhiễm môi trường ngày càng cao. Đây là cơ sở thực tiễn vững chắc cho quá trình thực hiện luận án này.

4.1 Chế tạo vật liệu mới từ tro trấu có khả năng hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat và photphat

4.1.1 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ MO, nitrat và photphat của vật liệu TRI-ARHA bao gồm nồng độ axit HF dùng hoạt hóa tro trấu, tỷ lệ tiền chất

amin/chất mang và loại amin được ghép đã được khảo sát cụ thể. Kết quả cho thấy triamin là nhóm chức được lựa chọn để thực hiện phản ứng ghép bề mặt trong chế tạo vật liệu. Hai yếu tố còn lại bao gồm nồng độ axit HF và tỷ lệ thể tích triamin silan/ARHA có ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ của vật liệu sẽ được tiếp tục tối ưu hóa bằng quy hoạch thực nghiệm.

4.1.2 Tối ưu hoá quy trình tổng hợp vật liệu TRI-ARHA

Mô hình đa thức bậc 2 biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ MO, nitrat và photphat của vật liệu TRI-ARHA vào các yếu tố ảnh hưởng là nồng độ HF (%) và tỷ lệ triamin silan/ARHA (mL/g) đã được mã hóa có dạng: $Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2$. Trong đó, các hệ số cho các mô hình ứng với 3 hàm mục tiêu được trình bày trong Bảng 4.1.

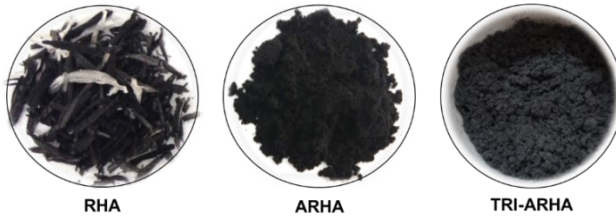
Bảng 4.1 Các hệ số tính toán mô hình đa thức bậc 2 cho các hàm mục tiêu

	Mô hình	a_0	a_1	a_2	a_{12}	a_{11}	a_{22}
	MO	16,06	1,50852	-0,168566	-0,2750	-1,03625	-0,33625
p-values	0,0146	0,0021	0,6138	0,5616	0,0192	0,3587	
	Nitrat	32,58	-4,47331	5,84159	-1,0475	-7,28438	-6,15938
p-values	< 0,0001	0,0008	0,0002	0,3809	< 0,0001	0,0002	
	Photphat	12,58	-1,47672	2,95408	-1,065	-3,34688	-3,02938
p-values	< 0,0001	0,0038	< 0,0001	0,0674	< 0,0001	< 0,0001	

Lưu ý: các hệ số có p-values > 0,05 là không có ý nghĩa ở mức tin cậy 95%

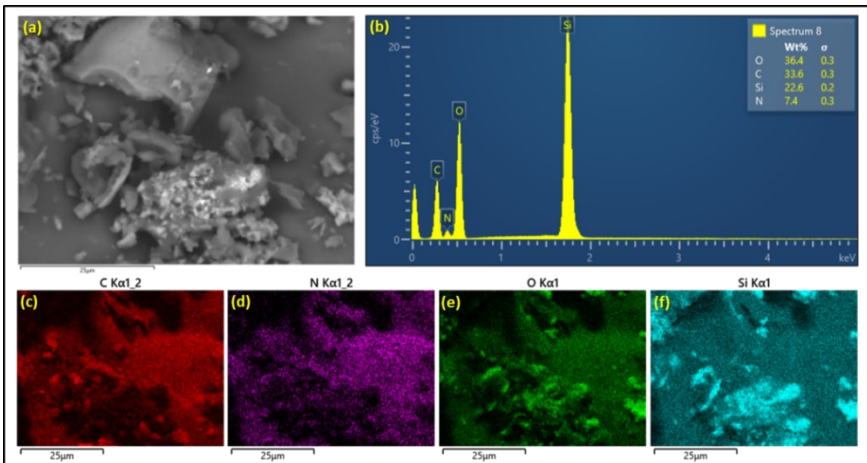
Kết quả nghiên cứu xác định khả năng hấp phụ tối đa của vật liệu TRI-ARHA đối với MO, nitrat và photphat đạt được tương ứng ~ 15,826 mgMO/g, 34,261 mgNO₃⁻-N/g và 13,406 mgPO₄³⁻-P/g với điều kiện tối ưu là tổng hợp vật liệu ở nồng độ HF ~ 4,855% và tỷ lệ triamin silan/ARHA ~ 3,123 mL/g.

4.1.3 Các đặc trưng cơ bản của vật liệu ARHA và TRI-ARHA



Hình 4.9 Tro trấu thô (RHA), tro trấu hoạt hóa (ARHA) và tro trấu hoạt hóa sau khi ghép amin (TRI-ARHA)

Sau quá trình ghép amin, TRI-ARHA có chứa các nguyên tố O, C, Si, và N với phần trăm trọng lượng tương ứng là 36,4%, 33,6%, 22,6% và 7,4%. Các nguyên tố này được phân tán rất tốt trên bề mặt vật liệu TRI-ARHA (Hình 4.12).



Hình 4.12 Ảnh (a) SEM, (b) EDX, (c) C mapping, (d) N mapping, (e) O mapping và (f) Si mapping của vật liệu TRI-ARHA

RHA, ARHA và TRI-ARHA (Hình 4.9) có diện tích bề mặt riêng tương ứng đạt $\sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$, $415 \text{ m}^2/\text{g}$ và $402 \text{ m}^2/\text{g}$. Hàm lượng amin trên TRI-ARHA được xác định từ kết quả TG-DTG đạt $\sim 23\%$. Điểm đẳng điện pH_{pzc} của TRI-ARHA $\sim 5,9$. Ngoài ra, các kết quả phân tích FTIR và XRD cũng cho thấy rõ thành phần hóa học bề mặt và cấu trúc tinh thể của TRI-ARHA.

4.2 Khả năng hấp phụ chất hữu cơ, nitrat và phốt phát của vật liệu TRI-ARHA ở điều kiện phòng thí nghiệm

4.2.1 Khả năng hấp phụ chất hữu cơ của vật liệu TRI-ARHA

Dữ liệu hấp phụ MO của vật liệu TRI-ARHA tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, cân bằng hấp phụ MO phù hợp nhất với mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Các đại lượng nhiệt động cho thấy quá trình hấp phụ MO trên TRI-ARHA mang tính khả thi và tự xảy với cơ chế hấp phụ mang tính vật lý chủ yếu nhờ cấu trúc xốp của chất mang và lực hút tĩnh điện trên bề mặt vật liệu. Khả năng hấp phụ của TRI-ARHA đạt cân bằng $\sim 39,3$ mgMO/g sau 15 phút tiếp xúc với dung dịch MO có nồng độ ban đầu ~ 10 mg/L ở điều kiện pH ~ 6 , với liều lượng CHP $\sim 0,2$ g/L ở nhiệt độ phòng (~ 30 °C). Độ bền hấp phụ rất tốt, sau 10 lần tái sinh đạt $\sim 92,2\%$ so với khả năng hấp phụ MO ban đầu.

4.2.2 Khả năng hấp phụ nitrat của vật liệu TRI-ARHA

Dữ liệu hấp phụ nitrat của vật liệu TRI-ARHA tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, cân bằng hấp phụ nitrat phù hợp nhất với mô hình đẳng nhiệt Redlich-Peterson. Các đại lượng nhiệt động cho thấy quá trình hấp phụ mang tính khả thi và tự xảy với cơ chế trao đổi ion chủ yếu nhờ vào hoạt tính của các nhóm amin ghép trên bề mặt vật liệu. Khả năng hấp phụ của TRI-ARHA đạt cân bằng $\sim 33,5$ mgNO₃⁻-N/g sau 10 phút tiếp xúc với dung dịch nitrat có nồng độ ban đầu ~ 50 mgNO₃⁻-N/L ở điều kiện pH ~ 7 , với liều lượng CHP $\sim 0,6$ g/L ở nhiệt độ phòng (~ 30 °C). Độ bền hấp phụ rất tốt, sau 10 lần tái sinh đạt $\sim 99,2\%$ so với khả năng hấp phụ nitrat ban đầu.

4.2.3 Khả năng hấp phụ phốt phát của vật liệu TRI-ARHA

Dữ liệu hấp phụ phốt phát của vật liệu TRI-ARHA tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, cân bằng hấp phụ phốt phát phù hợp nhất với mô hình đẳng nhiệt Freundlich. Các đại lượng nhiệt động cho thấy quá trình hấp phụ mang tính khả thi và tự xảy với cơ chế trao đổi ion chủ yếu nhờ vào hoạt tính của các nhóm amin ghép trên bề mặt vật liệu. Khả năng hấp phụ của TRI-ARHA đạt cân bằng $\sim 13,83$ mgPO₄³⁻-P/g sau 20 phút tiếp xúc với dung dịch phốt phát có nồng độ ban đầu ~ 10 mgPO₄³⁻-P/L ở điều kiện pH ~ 5 , với liều lượng CHP $\sim 0,6$ g/L ở

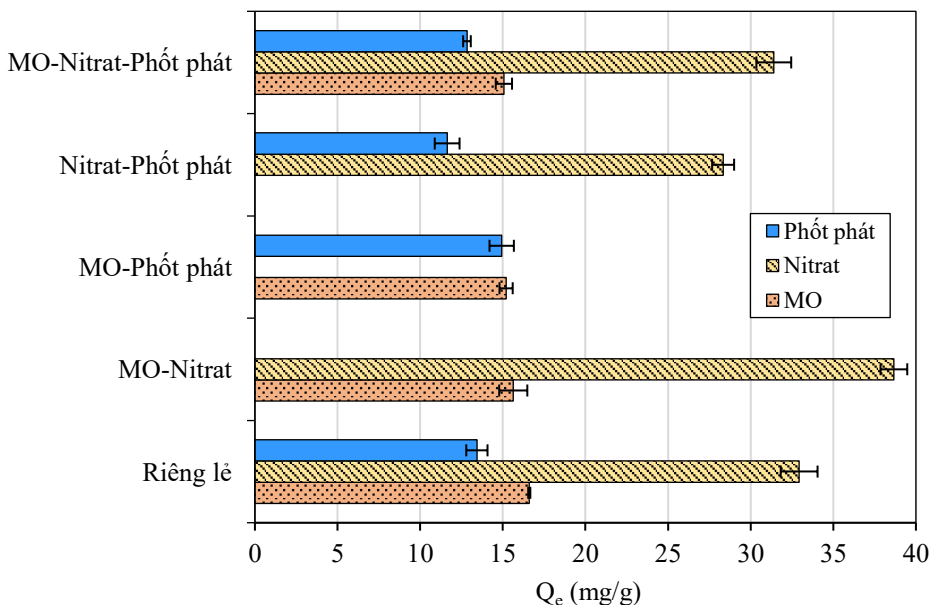
hiệt độ phòng ($\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Độ bền hấp phụ rất tốt, sau 10 lần tái sinh đạt $\sim 93,1\%$ so với khả năng hấp phụ phốt phát ban đầu.

4.2.4 Khả năng hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat và phốt phát của vật liệu TRI-ARHA

Kết quả thí nghiệm trong trường hợp hấp phụ riêng lẻ, TRI-ARHA có khả năng loại bỏ $\sim 16,6\text{ mgMO/g}$, $32,9\text{ mgNO}_3^- \text{-N/g}$ và $13,4\text{ mgPO}_4^{3-} \text{-P/g}$. Khi thử nghiệm dung dịch có chứa đồng thời cả ba thành phần, khả năng hấp phụ của vật liệu giảm nhẹ, còn lại $\sim 15,1\text{ mgMO/g}$, $31,4\text{ mgNO}_3^- \text{-N/g}$ và $12,8\text{ mgPO}_4^{3-} \text{-P/g}$. Việc giảm này là do sự tương tác và cạnh tranh hấp phụ giữa các thành phần MO, nitrat và phốt phát lên bề mặt TRI-ARHA. Tuy nhiên, điều đặc biệt là việc cạnh tranh tiêu cực chỉ diễn ra giữa hai thành phần nitrat và phốt phát, trong khi đó MO có tác động tích cực lên khả năng hấp phụ đối với cả nitrat và phốt phát. Kết quả cụ thể trong thí nghiệm hấp phụ đối với hai thành phần MO-Nitrat và MO-Phốt phát đều ghi nhận khả năng hấp phụ nitrat/phốt phát tăng cao hơn so với khi hấp phụ riêng lẻ không có MO (đạt $\sim 38,7\text{ mgNO}_3^- \text{-N/g}$ và $14,9\text{ mgPO}_4^{3-} \text{-P/g}$). Trường hợp trong dung dịch chỉ có nitrat và phốt phát (không có MO), khả năng hấp phụ của vật liệu giảm đáng kể vì sự cạnh tranh giữa 2 anion này, dung lượng còn lại $\sim 28,3\text{ mgNO}_3^- \text{-N/g}$ và $11,6\text{ mgPO}_4^{3-} \text{-P/g}$. Như vậy, sự tồn tại của MO có ảnh hưởng tích cực đến quá trình hấp phụ nitrat và phốt phát, và có thể các nhóm amin hoặc azo trong MO đóng vai trò là các vị trí hoạt động bổ sung cho quá trình hấp phụ nitrat, phốt phát hoặc MO. Tuy nhiên, để có cơ sở đề xuất cơ chế hấp phụ này, cần nghiên cứu quá trình hoạt hóa tâm nitơ trên cấu trúc MO bằng phản ứng proton hóa và kết hợp ion Na^+ .

Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu TRI-ARHA trước khi hấp phụ là $402\text{ m}^2/\text{g}$. Kết quả sau khi hấp phụ các dung dịch chứa nitrat và phốt phát, diện tích bề mặt của vật liệu giảm xuống còn $\sim 21,1\text{ m}^2/\text{g}$. Khi hấp phụ đồng thời ba thành phần nitrat, phốt phát và MO, diện tích bề mặt tiếp tục giảm xuống còn $2,44\text{ m}^2/\text{g}$. Những kết quả này đã gián tiếp khẳng định rằng các anion như nitrat và phốt phát được hấp phụ chủ yếu bởi các tâm amine ghép trên bề mặt của vật liệu. Trong khi đó, MO được hấp phụ phần lớn dựa vào các tâm hấp phụ của chất

mang ARHA. Do đó, khi hấp phụ đồng thời ba thành phần nitrat, photphat và MO thì các tâm hoạt động (có khả năng hấp phụ) của vật liệu TRI-ARHA đã được chiếm gần như hoàn toàn.



Hình 4.35 Khả năng hấp phụ của vật liệu TRI-ARHA trong các trường hợp xử lý riêng lẻ và đồng thời các thành phần MO, nitrat và photphat

4.2.5 Kết quả tính toán hóa lý thuyết

Bên cạnh các kết quả thực nghiệm, việc nghiên cứu quá trình hoạt hóa tâm nitơ trên cấu trúc MO bằng phản ứng proton hóa và kết hợp ion Na^+ thông qua chương trình hóa học tính toán cũng được thực hiện trên phần mềm Gaussian 16 để làm rõ hơn cơ chế hấp phụ tiến tiến của vật liệu TRI-ARHA.

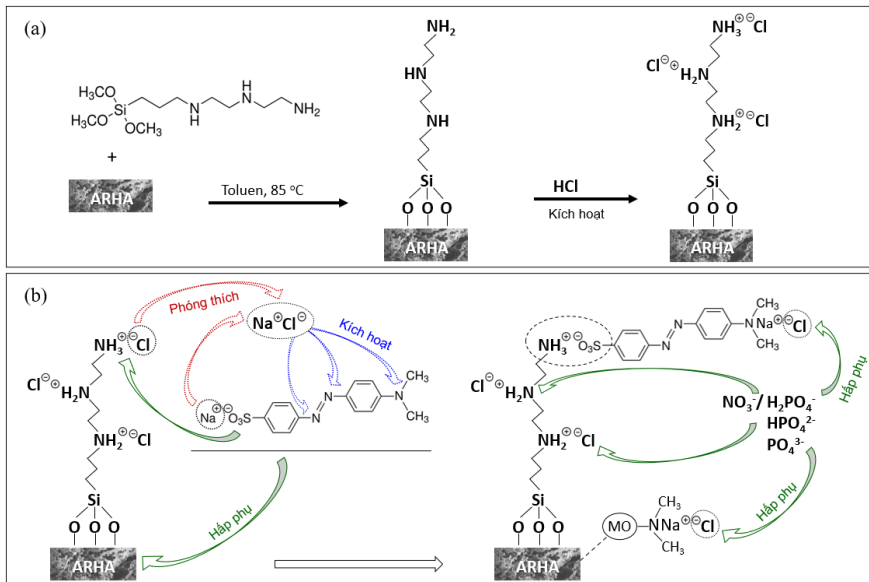
Việc nghiên cứu lý thuyết về quá trình proton hóa được thực hiện bằng cách tính toán cấu trúc tối ưu và năng lượng tạo thành cho quá trình proton hóa tại các vị trí nitơ thứ nhất, thứ hai và thứ ba của các đồng phân cis-MO và trans-MO.

Từ những kết quả tính toán (Bảng 4.17) đã cho thấy, các phân tử MO dễ dàng cộng hợp với các ion H^+ và Na^+ , trong đó việc cộng hợp của các ion Na^+ vào cấu

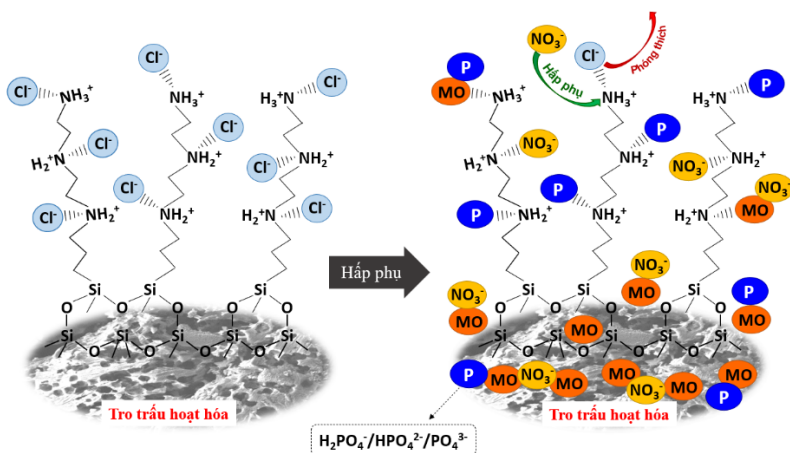
trúc MO được tự diễn ra và có vẻ là dễ dàng hơn tại các vị trí có nitơ trên phân tử MO so với sự liên hợp H^+ .

4.2.6 Cơ chế quá trình tổng hợp và hấp phụ của vật liệu TRI-ARHA

Sự ảnh hưởng tích cực của MO đến khả năng hấp phụ nitrat và phát phát của vật liệu TRI-ARHA là một phát hiện rất thú vị. Từ kết quả tính toán hóa lý thuyết (mục 4.2.5) có thể đưa ra giải thích cho hiện tượng này như cơ chế đề xuất trong Hình 4.37. Trong đó, MO là một hợp chất hữu cơ có chứa nhóm amin trong cấu trúc phân tử, MO được hấp phụ trên bề mặt chất mang ARHA (chủ yếu bằng các liên kết vật lý dựa vào cấu trúc cacbon xốp của ARHA) và hấp phụ cả trên các tâm amin của vật liệu TRI-ARHA theo cơ chế trao đổi ion tương tự như hấp phụ nitrat và phát phát (khả năng hấp phụ MO trên các tâm amin cũng đã được chứng minh bằng các nghiên cứu trước đó [120, 133]). Quá trình hấp phụ MO, nitrat và phát phát theo cơ chế trao đổi ion trên các tâm amin của vật liệu TRI-ARHA sẽ phóng thích các ion Cl^- vào dung dịch, và các ion Cl^- này kết hợp với Na^+ (phóng thích từ quá trình hấp phụ MO) hoặc H^+ có trong dung dịch, có thể đã làm kích hoạt các gốc amin trong cấu trúc của MO. Phản ứng kích hoạt này cũng đã được đề cập trong các báo cáo nghiên cứu trước đây [106, 153]. Quá trình này tương tự như quá trình kích hoạt tâm amin bằng HCl trong quy trình tổng hợp vật liệu TRI-ARHA (Hình 4.37-a). Tóm lại, sự kích hoạt nhờ vào các ion phóng thích Cl^- và Na^+ này đã biến các gốc amin trong cấu trúc MO thành các tâm hấp phụ mới giúp tăng cường quá trình hấp phụ ion nitrat và phát phát như cơ chế mô tả ở Hình 4.37-b. Việc tận dụng lượng clorua được phóng thích từ các tâm amin sau khi hấp phụ anion để kích hoạt tâm hấp phụ khác tránh làm thay đổi/ô nhiễm nguồn nước là điều mà các loại nhựa trao đổi anion hiện nay không làm được. Ngoài ra, vật liệu amin ghép trên các chất mang khác như SiO_2 hoặc SiO_2 tổng hợp (MCM-41, MCM-48, SBA-15,...) cũng không làm được điều này. Đây được xem là ưu điểm nổi bật nhất của tro trấu trong vai trò chất mang cho amin để tạo ra một vật liệu TRI-ARHA tiên tiến có khả năng hấp phụ đồng thời ba thành phần chất hữu cơ, nitrat và phát phát. Đó là ý nghĩa khoa học đặc biệt khi sử dụng tro trấu làm chất mang trong nghiên cứu này mà không là một chất mang nào khác.



Hình 4.37 (a) Cơ chế tổng hợp vật liệu TRI-ARHA và (b) cơ chế kích hoạt các tâm amin trong cấu trúc MO giúp tăng cường khả năng hấp phụ anion nitrat và phát phát của vật liệu TRI-ARHA



Hình 4.39 Minh họa cơ chế hấp phụ của vật liệu TRI-ARHA

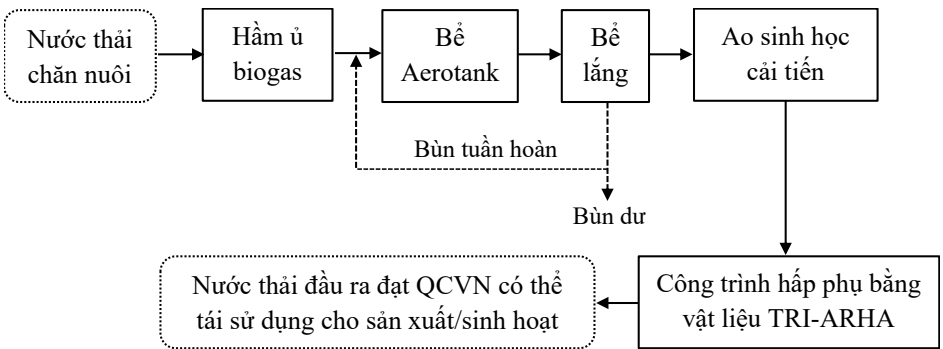
Có thể nói rằng, cơ chế hấp phụ trong nghiên cứu này là một phát hiện mới, khá thú vị và chưa từng được phát biểu trước đây, được đặt tên là “*cơ chế hấp phụ*”

liên hợp”. Dựa trên tất cả kết quả thực nghiệm, kết quả tính toán hóa lý thuyết và sự hiểu biết hạn hẹp của mình, có thể đề xuất một khái niệm cơ bản về cơ chế hấp phụ liên hợp như sau: “*Cơ chế hấp phụ liên hợp là quá trình hấp phụ được diễn ra tại các tâm hấp phụ thứ cấp. Ở đây, các tâm hấp phụ thứ cấp được tạo ra từ quá trình kích hoạt các nhóm chức của hợp chất hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn bởi các ion thích hợp trong dung dịch*”. Cơ chế này có thể mở rộng để giải thích cho các đối tượng tổ hợp hấp phụ khác tương tự như các hợp chất mang màu/amin hữu cơ và các anion khác.

4.2.7 Thử nghiệm ứng dụng vật liệu TRI-ARHA và đề xuất quy trình công nghệ xử lý nước thải thực tế

Kết quả thử nghiệm cho thấy TRI-ARHA có khả năng hấp phụ tốt đồng thời cả ba thành phần thể hiện qua khả năng loại bỏ COD ~ 42,5 mgO₂/g, nitrat ~ 22,4 mgNO₃⁻-N/g và photphat ~ 16,3 mgPO₄³⁻-P/g. Kết quả phân tích BOD₅ còn lại ~ 34,3 mgO₂/L, TN ~ 39,6 mg/L và TP ~ 23,1 mg/L, thấp hơn giá trị tối đa cho phép của quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải chăn nuôi (QCVN 62:2021/BTNMT cột A). Kết quả này đã thể hiện rõ ưu điểm hấp phụ đa thành phần của vật liệu tự tổng hợp TRI-ARHA so với hai loại chất hấp phụ thương mại thông dụng là than hoạt tính và nhựa trao đổi ion.

Từ các kết quả thử nghiệm rất tích cực trong xử lý nước thải chăn nuôi thực tế, có thể đề xuất cải tiến quy trình xử lý đối với nước thải chăn nuôi như Hình 4.43.



Hình 4.43 Đề xuất cải tiến quy trình xử lý nước thải chăn nuôi hộ gia đình

CHƯƠNG 5 KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

5.1 Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu của đề tài có thể rút ra các kết luận sau:

(1) Đã chế tạo thành công vật liệu mới là triamin ghép trên chất mang tro trấu hoạt hóa (TRI-ARHA) có khả năng hấp phụ đồng thời chất hữu cơ, nitrat và phốt phát từ nguồn tro trấu thải bằng một quy trình đơn giản mà không cần các chất hoạt động bề mặt cũng như nhiệt độ cao để kích hoạt. Nồng độ axit HF dùng hoạt hóa tro trấu tạo chất mang ARHA và tỷ lệ thể tích triamin silan/ARHA là hai yếu tố ảnh hưởng lớn đến hiệu quả hấp phụ của vật liệu. Thực hiện tối ưu hóa bằng quy hoạch thực nghiệm đã xác định được nồng độ axit tối ưu $\sim 4,855\%$ và tỷ lệ triamin silan/ARHA tối ưu $\sim 3,123$ mL/g.

(2) Thành phần hóa học và đặc trưng cơ bản của TRI-ARHA đã được xác định bằng các kỹ thuật hiện đại như FTIR, XRD, TGA, BET, SEM, EDX và SEM-mapping. Kết quả cho thấy TRI-ARHA có diện tích bề mặt riêng ~ 402 m²/g và hàm lượng amin $\sim 23\%$. Thành phần hóa học bề mặt của TRI-ARHA thể hiện ở các liên kết đặc trưng như Si-O-Si (1030-1130 cm⁻¹), Si-H (650-840 cm⁻¹), C=C (1650 cm⁻¹), C-H (2930 cm⁻¹), -OH (3420 cm⁻¹) và -NH₂ (1480 cm⁻¹) là minh chứng cho sự hiện diện của các nhóm amin trên bề mặt xốp của chất mang ARHA. Kết quả EDX và SEM-mapping xác định TRI-ARHA có chứa các nguyên tố O (36,4%), C (33,6%), Si (22,6%) và N (7,4%) được phân tán rất tốt trên bề mặt vật liệu. Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu TRI-ARHA được xác định $\sim 5,9$.

(3) Các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ chất hữu cơ, nitrat và phốt phát trong điều kiện phòng thí nghiệm đã cho thấy vật liệu TRI-ARHA có nhiều ưu điểm nổi bật như khả năng hấp phụ cao ($Q_{\max} \sim 172$ mgMO/g, 132 mgNO₃⁻-N/g và 84,4 mgPO₄³⁻-P/g), thời gian đạt cân bằng hấp phụ nhanh (10-20 phút), môi trường pH thuận lợi (pH $\sim 5-7$) và độ bền tốt. Đặc biệt, TRI-ARHA có khả năng hấp phụ tốt đồng thời cả ba thành phần chất hữu cơ, nitrat và phốt phát so với các vật liệu khác.

(4) Dữ liệu hấp phụ MO, nitrat và phốt phát của TRI-ARHA đều tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, cho thấy sự hấp phụ hóa học là cơ chế chính kiểm soát tốc độ hấp phụ của vật liệu. Cân bằng hấp phụ MO và phốt phát của TRI-ARHA phù hợp nhất với mô hình đẳng nhiệt Freundlich, trong khi mô hình đẳng nhiệt Redlich-Peterson phù hợp hơn với nitrat. Các đại lượng nhiệt động cho thấy quá trình hấp phụ MO, nitrat và phốt phát trên TRI-ARHA đều mang tính khả thi và tự xảy với cơ chế hấp phụ - trao đổi ion chủ yếu nhờ vào đặc trưng nổi bật của chất mang ARHA kết hợp với hoạt tính mạnh của các nhóm triamin ghép trên bề mặt vật liệu. Kết quả làm cho TRI-ARHA có khả năng hấp phụ MO, nitrat và phốt phát vượt trội so với các vật liệu đối chứng như RHA, SiO₂, ARHA, A-SiO₂, TRI-A-SiO₂ và thể hiện ưu điểm tốt hơn so với than hoạt tính cùng nhựa trao đổi ion thương mại trong cả thí nghiệm hấp phụ riêng lẻ và đồng thời.

(5) Phương pháp tính toán hóa học có sử dụng phần mềm Gaussian 16 đã xác định được quá trình proton hóa và cộng hợp Na⁺ được diễn ra tại các vị trí nitơ của phân tử MO rất dễ dàng trong đó việc cộng hợp Na⁺ có vẻ ưu tiên hơn. Kết quả tính toán hóa học này là cơ sở để đưa ra cơ chế hấp phụ liên hợp làm tăng dung lượng hấp phụ trong quá trình hấp phụ đồng thời các thành phần hữu cơ có chứa nitơ, ion nitrat và phốt phát. Cơ chế này có thể mở rộng để giải thích cho các đối tượng tổ hợp hấp phụ khác tương tự như các hợp chất mang màu/amin hữu cơ và các anion khác.

(6) Khi thử nghiệm xử lý nước thải thực tế, TRI-ARHA cho khả năng hấp phụ các thành phần hữu cơ, nitrat và phốt phát vượt trội so với hai loại chất hấp phụ thương mại thông dụng là than hoạt tính và nhựa trao đổi ion. Kết quả làm giảm đồng thời cả ba thông số BOD₅, TN và TP đạt quy chuẩn xả thải theo QCVN 62:2021/BTNMT cột A, làm cơ sở đề xuất cải tiến quy trình xử lý nước thải để có thể nâng cao hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm trước khi thải ra môi trường.

Tóm lại, nghiên cứu này đã đưa ra một cơ chế mới cho quá trình hấp phụ đó là “*cơ chế hấp phụ liên hợp*”, đồng thời mở ra một hướng mới để tận dụng nguồn tro trấu thải hiệu quả và bền vững vì TRI-ARHA là một CHP mới đầy tiềm năng

ứng dụng để loại bỏ các thành phần hữu cơ và các anion như nitrat, phốt phát trong lĩnh vực xử lý nước và nước thải nâng cao.

5.2 Kiến nghị

TRI-ARHA có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ các thành phần hữu cơ và dinh dưỡng (N và P) như công trình xử lý bậc cao trong các hệ thống xử lý nước và nước thải. Do đó, bước tiếp theo cần tiếp tục nghiên cứu triển khai thử nghiệm vật liệu này ở quy mô pilot và phân tích đầy đủ lợi ích kinh tế, môi trường, xã hội trước khi thương mại hóa vật liệu và sản xuất vật liệu quy mô công nghiệp. Qua đó góp phần hạn chế ô nhiễm môi trường, đồng thời tận dụng được nguồn tro trấu dồi dào ở nước ta.

Trong thí nghiệm hấp phụ đồng thời, sự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion đã chỉ ra một điều đặc biệt giúp tăng cường khả năng hấp phụ của vật liệu TRI-ARHA đó là “*cơ chế hấp phụ liên hợp*”. Do đó, cần tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về cơ chế này cho các đối tượng tổ hợp hấp phụ khác trên vật liệu TRI-ARHA.

Trong quá trình nghiên cứu, ARHA như một vật liệu composite tự nhiên (với thành phần hóa học cơ bản gồm cacbon và SiO_2) còn được phát hiện có khả năng giữ vai trò là chất mang cho các oxit kim loại (như Fe, Mn, Ag,...) trên bề mặt để nâng cao hoạt tính hấp phụ đối với nhiều thành phần ô nhiễm khác. Do vậy, cần tiếp tục nghiên cứu khả năng tận dụng tro trấu trong việc chế tạo VLHP cho các thành phần ô nhiễm khác như asen, clorua, florua,... để mở rộng khả năng ứng dụng của tro trấu trong việc cải thiện chất lượng môi trường nước.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế thuộc ISI:

1. **Phuoc Toan Phan**, Trung Thanh Nguyen, Surapol Padungthon, Thi Thuy Nguyen, Nhat Huy Nguyen, “A novel conjugate mechanism for enhancing adsorption capacity of amine-functionalized activated rice husk ash for simultaneous removal of organics and anions in wastewater: experimental and theoretical explanations”, *ACS Omega*, vol. 7, no. 33, pp. 28866–28874, 2022 (SCIE and Scopus, **Q1**, IF 4.132).
2. **Phuoc Toan Phan**, Trung Thanh Nguyen, Tri Thich Le, Ngoc Hang Le and Nhat Huy Nguyen, “Synthesis of flower-like iron oxide on rice husk ash support and its application for phosphate removal in water”, *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 43, no. 2, pp. 108-115, 2021 (SCIE, Q4, IF 0.484).
3. **Phuoc Toan Phan**, Trung Thanh Nguyen, Nhat Huy Nguyen, and Surapol Padungthon, “Triamine-bearing activated rice husk ash as an advanced functional material for nitrate removal from aqueous solution”, *Water Science and Technology*, vol. 79, no. 5, pp. 850-856, 2019 (SCIE and Scopus, **Q2**, IF 2.430).

Tạp chí quốc tế thuộc Scopus:

4. **Phuoc Toan Phan**, Thai Anh Nguyen, Nhat Huy Nguyen, Long Giang Bach, Phuoc Sang Le, Trung Thanh Nguyen, “The synthesis of triamine-bearing porous silica for the effective adsorption of nitrate and phosphate ions”, *Asia-Pacific Journal of Science and Technology*, vol. 26, no. 04, 2021 (Scopus, **Q3**, IF 0.675).
5. **Phuoc Toan Phan**, Thai Anh Nguyen, Nhat Huy Nguyen, and Trung Thanh Nguyen, “Modelling approach to nitrate adsorption on triamine-bearing activated rice husk ash”, *Engineering and Applied Science Research*, vol. 47, no. 2, pp. 190-197, 2020 (Scopus, **Q3**, IF 0.786).
6. **Phuoc Toan Phan**, Trung Thanh Nguyen, Nhat Huy Nguyen, and Surapol Padungthon, “A simple method for synthesis of triamine-SiO₂ material toward aqueous nitrate adsorption”, *Environment and Natural Resources Journal*, vol. 17, no. 4, 59-67, 2019 (Scopus, **Q3**, IF 0.961).

Tạp chí quốc tế khác:

7. Trung Thanh Nguyen, Hong Nhat Nguyen, Quynh Anh Nguyen Thi, **Phuoc Toan Phan**, and Nhat Huy Nguyen, “Rice husk ash generation and management in An Giang Province, Viet Nam”, *Journal of Vietnamese Environment*, vol. 11, no. 1, pp. 21-26, 2019.

Tạp chí trong nước:

1. **Phan Phước Toàn**, Nguyễn Nhật Huy và Nguyễn Trung Thành, “Tổng quan về tro trấu và khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ trong nước của vật liệu hấp phụ chế tạo từ tro trấu”, *Tạp chí khoa học quốc tế AGU*, vol. 30, no. 1, 71-82, 2022.
2. **Phan Phuoc Toan**, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Nhat Huy, Le Ngoc Hang, Le Tri Thich, “Characterization and adsorption capacity of Amine-SiO₂ material for nitrate and phosphate removal”, *Vietnam Journal of Science and Technology (VJST)*, vol. 57, no. 4, 484-490, 2019.

Kỷ yếu hội nghị quốc tế:

1. **Phuoc Toan Phan**, Thai Anh Nguyen, Nhat Huy Nguyen, Long Giang Bach, Phuoc Sang Le and Trung Thanh Nguyen, “The synthesis of triamine-bearing porous silica for the effective adsorption of nitrate and phosphate ions”, *The 7th KKU International Engineering Conference 2021 (KKU-IENC 2021)*, paper ID: 166, 12-14 May, 2021 - Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand.
2. **Phan Phuoc Toan**, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Nhat Huy and Surapol Padungthon, “A simple method for synthesis of triamine-SiO₂ material toward aqueous nitrate adsorption”, *The 3rd Environment and Natural Resources International Conference (ENRIC 2018)*, SI: Environmental Pollution Monitoring and Control, no. 2018-84, 97-106, 22-23 November, 2018, Chonburi, Thailand.

Kỷ yếu hội nghị trong nước:

1. Nguyen Trung Thanh, Nguyen Hong Nhat, Nguyen Thi Quynh Anh, **Phan Phuoc Toan** and Nguyen Nhat Huy, “Rice husk ash generation and management in An Giang Province, Viet Nam”, *Third International Conference and DAAD Alumni Workshop: "Valorization of Agricultural Residues Towards Climate-Smart Agriculture in South-East Asia"*, 04-05 April, 2019, Ho Chi Minh city, Vietnam.

Đề tài nghiên cứu khoa học:

1. Đề tài khoa học và công nghệ cấp Đại học Quốc gia (loại A): “Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ từ nước nhiễm phen và tro trấu để ứng dụng trong hệ thống thủy canh xử lý nước thải ao nuôi cá tra thâm canh ở Đồng bằng sông Cửu Long” (mã số A2020-16-01), chủ nhiệm: PGS.TS Nguyễn Trung Thành, thực hiện từ tháng 01/2020 (thời gian 36 tháng), vai trò tham gia: thành viên chủ chốt.
2. Đề tài khoa học và công nghệ cấp trường: “Tổng hợp và đánh giá khả năng hấp phụ ion nitrat, phát phát của vật liệu triamin trên chất mang silica xốp” (mã số 20.01.ĐT), chủ nhiệm: PGS.TS Nguyễn Trung Thành, nghiệm thu ngày 19/5/2021, vai trò tham gia: thành viên thực hiện chính.
3. Đề tài khoa học và công nghệ cấp trường: “Đánh giá khả năng hấp phụ ion nitrat của vật liệu tổng hợp Amin-SiO₂” (mã số 18.02.CM), chủ nhiệm: PGS.TS Nguyễn Trung Thành, nghiệm thu ngày 01/04/2019, vai trò tham gia: thành viên thực hiện chính.