BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



TRẦN PHÚC TÂN

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ AMONI VÀ COD TRONG NƯỚC RỈ RÁC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ DẠNG CỘT SỬ DỤNG XỈ THÉP BIẾN TÍNH

LUẬN VĂN THẠC SĨ: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2022

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Trần Phúc Tân

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ AMONI VÀ COD TRONG NƯỚC RỈ RÁC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ DẠNG CỘT SỬ DỤNG XỈ THÉP BIẾN TÍNH

Chuyên ngành : Kỹ thuật môi trường Mã số: 8520320

> **LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH** Kỹ THUẬT MÔI TRƯỜNG

> > NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC : TS. NGUYỄN TUẦN MINH

Hà Nội - 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm.

Học viên

Trần Phúc Tân

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất, tôi xin gửi lời cảm ơn tới TS Nguyễn Tuấn Minh – người đã truyền cho tôi tri thức cũng như tâm huyết nghiên cứu khoa học, người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành bản luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh chị em phòng Công nghệ xử lý chất thải rắn và khí thải – Viện Công nghệ môi trường đã tạo điều kiện thuận lợi giúp đỡ tôi về cơ sở vật chất, kinh nghiệm và trợ giúp tôi rất nhiều trong thời gian tôi thực hiện luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn ban lãnh đạo, các thầy cô tại Học Viện Khoa học Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian tôi học tập cao học.

Cuối cùng tôi xin bày tỏ lời cảm ơn sâu sắc tới gia đình, người thân, và bạn bè đã luôn tin tưởng động viên, chia sẻ và tiếp sức cho tôi có thêm nghị lực để tôi vững bước và vượt qua khó khăn trong cuộc sống, hoàn thành bản luận văn này.

Học viên

Trần Phúc Tân

MỤC LỤC

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	i
DANH MỤC BẢNG	ii
DANH MỤC HÌNH	. iii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	4
1.1. TỔNG QUAN VỀ NƯỚC RỈ RÁC	4
1.1.1. Sự hình thành của nước rỉ rác	4
1.1.2. Tính chất ô nhiễm của nước rỉ rác	5
1.1.3. Ånh hưởng của nước rỉ rác tới môi trường và sức khỏe con ngườ	vi7
1.2. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC RỈ RÁC	9
1.2.1. Phương pháp sinh học	10
1.2.2. Phương pháp hóa lý	10
1.2.3. Phương pháp hấp phụ	12
1.3. TỔNG QUAN VỀ XỈ	13
1.3.1. Sự hình thành của xỉ	13
1.3.2. Các ứng dụng của xỉ	16
1.3.3. Tiềm năng sử dụng xỉ làm vật liệu hấp phụ	18
1.4. HẤP PHỤ CỘT	20
1.4.1. Giới thiệu tổng quan về hấp phụ cột	20
1.4.2. Biểu diễn kết quả và thông số cơ bản ở mô hình hấp phụ cột	21
1.4.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ cột	22
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	24
2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	24
2.1.3. Hóa chất, vật liệu	24
2.3.2. Thiết bị, dụng cụ	25
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	25
2.2.1. Phương pháp thực nghiệm	25

2.2.2. Phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu	29
2.2.3. Phương pháp phân tích	29
2.2.4. Phương pháp tính toán	31
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	
3.1. TÍNH CHẤT Ô NHIỄM AMONI VÀ COD CỦA NƯỚC RỈ R. CHO QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ CỘT	ÁC DÙNG 34
3.2. ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT ĐỘ XỐP, CẤU TRÚC BỀ MẶT, V CHỨC TRONG VẬT LIỆU	/À NHÓM 34
3.3. KẾT QUẢ XỬ LÝ AMONI BẰNG CỘT LỌC A-BFS3	
3.4. KẾT QUẢ XỬ LÝ COD BẰNG CỘT LỌC MS20	43
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	50
PHŲ LŲC	54

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

AOPs:	Advanced oxidation processes/Quy trình oxi hóa bậc cao
A-BFS3:	Vật liệu hấp phụ biến tính từ xỉ lò cao
BET:	Brunaumer-Emmet-Teller surface area analysis
BJH:	Barret-Joyner-Halenda method
BOD ₅ :	Nhu cầu oxy sinh hóa
C _t :	Nồng độ chất ô nhiễm ở thời gian t
C _o :	Nồng độ chất ô nhiễm ban đầu
COD:	Chemical oxygen demand
EBCT:	Thời gian tiếp xúc lớp vật liệu lọc
FT-IR:	Phân tích quang phổ hồng ngoại
k _{TH} :	Hằng số động học Thomas
k _{YN} :	Hằng số động học Yoon-Nelson
MS20:	Vật liệu hấp phụ biến tính từ xỉ thép
Q _L :	Lưu lượng nước thải
QCVN:	Quy chuẩn Việt Nam
PAC:	Phèn nhôm
SEM:	Scanning electron microscope
TCVN:	Tiêu chuẩn Việt Nam

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1. Tính chất của nước rỉ rác qua từng thời điểm chôn lấp [12]6
Bảng 1. 2. Thành phần hóa học của xỉ lò cao [31]15
Bảng 1. 3. Thành phần hóa học của xỉ luyện thép [31]16
Bảng 2. 1. Thông số cột hấp phụ sử dụng vật liệu A-BFS3 và MS2028
Bảng 2. 2. Các nồng độ và bước sóng đường chuẩn đo amoni
Bảng 3. 1. Tính chất ô nhiễm amoni và COD của mẫu nước rỉ rác trước và sau quá
trình tiền xử lý
Bảng 3. 2. So sánh diện tích bề mặt riêng và đặc trưng lỗ xốp của vật liệu A-BFS3
và MS20 với các nghiên cứu trước đây35
Bảng 3. 3. Các thông số tính toán từ mô hình Thomas và Yoon-Nelson từ kết quả
thực nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS342
Bảng 3. 4. So sánh các vật liệu hấp phụ amoni dùng trong cột lọc42
Bảng 3. 5. Các thông số tính toán từ mô hình Thomas và Yoon-Nelson từ kết quả
thực nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác bằng cột lọc MS2047
Bảng 3. 6. So sánh các vật liệu hấp phụ amoni dùng trong cột lọc47
Bảng A- 1. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu A-BFS3 lưu lượng $Q_L = 2,5 \text{ mL/phút}$ 55
Bảng A- 2. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu A-BFS3 lưu lượng $Q_L = 5 \text{ mL/phút}$ 57
Bảng A- 3. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu A-BFS3 lưu lượng $Q_L = 10 \text{ mL/phút}$ 58
Bảng A- 4. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu A-BFS3 lưu lượng $Q_L = 20 \text{ mL/phút}$
Bảng A- 5. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu MS20 lưu lượng $Q_L = 2,5 \text{ mL/phút}$ 60
Bảng A- 6. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu MS20 lưu lượng $Q_L = 5 \text{ mL/phút}$ 62
Bảng A- 7. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu MS20 lưu lượng $Q_L = 10 \text{ mL/phút}$ 63
Bảng A- 8. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật
liệu MS20 lưu lượng $Q_L = 20 \text{ mL/phút}$

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. 1. Lưu trình hình thành nước rỉ rác tại bãi chôn lấp [10]5
Hình 1. 2. Cơ chế của phương pháp hấp phụ12
Hình 1. 3. Sự hình thành của xỉ trong quá trình sản xuất thép14
Hình 1. 4. So sánh hai mô hình hấp phụ trong thí nghiệm: hấp phụ mẻ và hấp phụ cột21
Hình 1. 5. Biểu đồ thể hiện đường cong đột phá trong thí nghiệm hấp phụ cột22
Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp vật liệu A-BFS326
Hình 2. 2. Vật liệu A-BFS3 thu được từ xỉ lò cao26
Hình 2. 3. Quy trình tổng hợp vật liệu MS2027
Hình 2. 4. Vật liệu MS20 thu được từ xỉ thép27
Hình 2. 5. Sơ đồ quy trình thí nghiệm hấp phụ cột xử lý amoni/COD bằng vật liệu A-BFS3/MS2028
Hình 2. 6. Biểu đồ thể hiện đường chuẩn amoni đo tại bước sóng 659 nm30
Hình 3. 1. Ảnh chụp SEM của A-BFS3 (trái) và MS20 (phải)
Hình 3. 2. Phổ FT-IR của vật liệu A-BFS3 (đường kẻ đứt) và MS20 (đường liền).37
Hình 3. 3. Kết quả thí nghiệm hấp phụ amoni ở các dải lưu lượng nước thải từ 2,5 đến 20 mL/phút
Hình 3. 4. Mối tương quan giữa ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc (EBCT) với thời gian hiệu quả của cột lọc A-BFS3 xử lý amoni đạt tiêu chuẩn QCVN $25:2009/BTNMT$ cột A (m = 160g nồng độ hiệu quả C = 5 mg/L) 38
Hình 3. 5. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Thomas trong hấp phụ amoni từ nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS3
Hình 3. 6. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Yoon-Nelson trong hấp phụ amoni từ nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS341
Hình 3. 7. Kết quả thí nghiệm hấp phụ COD ở các dải lưu lượng nước thải từ 2,5 đến 20 mL/phút43
Hình 3. 8. Mối tương quan giữa ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc (EBCT) với thời gian hiệu quả của cột lọc MS20 xử lý COD đạt tiêu chuẩn QCVN 25:2009/BTNMT cột A (m = 160g, nồng độ hiệu quả $C_t = 50 \text{ mg/L}$)44
Hình 3. 9. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Thomas trong hấp phụ COD từ nước rỉ rác bằng cột lọc MS2045
Hình 3. 10. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Yoon-Nelson trong hấp phụ COD từ nước rỉ rác bằng cột lọc MS2046
,

MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài:

Xỉ thép là phế thải của ngành công nghiệp luyện gang thép, thải phẩm ở dạng hạt có đường kính $10 \div 200 \text{ mm}$. Đây là sản phẩm phụ của quá trình luyện quặng oxit sắt thành gang. Trong năm 2018 ngành công nghiệp luyện thép thế giới đạt sản lượng 1808 triệu tấn, tương đương với lượng xỉ thép đi kèm vào khoảng 181-271 triệu tấn [1]. Tại Việt Nam, xỉ thép đang phát thải với khối lượng tăng nhanh chóng trong những năm gần đây và những năm sắp tới [2]. Năm 2016, các cơ sở sản xuất gang, thép trong nước đạt sản lượng 2,6 triệu tấn gang và 7,0 triệu tấn phôi thép. Để sản xuất một tấn thép thải ra từ 0,15 \div 0,2 tấn xỉ luyện thép. Theo tính toán, năm 2020 khi các dự án sản xuất gang, thép lớn đi vào hoạt động, lượng xỉ tạo ra có thể đạt 5 – 7 triệu tấn, đến năm 2025 có thể đạt 10 triệu tấn.

Xỉ thép tại Việt Nam được xếp vào loại chất thải rắn với khối lượng phát thải tương đối lớn do sự phát triển gia tăng trong hoạt động sản xuất gang thép. Do đó, chi phí xử lý, vận chuyển cũng như diện tích xử lý cũng sẽ trở thành gánh nặng cho công tác bảo vệ môi trường. Các bãi chất thải rắn này chiếm diện tích rất lớn và có tác động lớn đến chất lượng môi trường do hàm lượng bụi, rỉ sét và kim loại nặng lớn. Vì vậy, đòi hỏi phải có các giải pháp để thúc đẩy việc xử lý, tái chế và sử dụng nhằm hạn chế việc tồn chứa gây tốn diện tích bãi chứa và ảnh hưởng đến môi trường. Hiện nay, việc tái chế, tái sử dụng xỉ thép đã được ứng dụng làm chất độn xi măng hoặc cốt liệu san lấp nền hay cốt liệu cho bê tông nhựa đường [3]. Tuy nhiên tình hình ứng dụng thực tế lại không tận dụng được hết tính chất do các quy chuẩn và khoa học vật liệu. Hơn 90% lượng xỉ vẫn đang tồn đọng trong bãi thải hoặc chôn lấp tại chỗ trong các nhà máy.

Trong kỹ thuật xử lý nước thải bằng hấp phụ, việc lựa chọn vật liệu hấp phụ sẽ ưu tiên xét những tiêu chí về đặc tính kỹ thuật như độ xốp, diện tích bề mặt như than hoạt tính, hoặc có thành phần khoáng như đá ong và zeolite, etc. Bên cạnh đó, những tiêu chí như giá thành vật liệu, nguồn gốc từ tái sử dụng hay tái chế, thân thiện với môi trường cũng được xem xét để giảm chi phí xử lý và giảm lượng phát thải ra môi trường. Xỉ thép với tính chất của các thành phần khoáng từ nhiều oxit kim loại rất có tiềm năng để tái sử dụng trở thành vật liệu hấp phụ. Trong nghiên cứu của Trần Thị Thu Trang và cộng sự (2015), xỉ thép đã được sử dụng thử nghiệp trong quá trình hấp phụ asen trong nước [4]. Kết quả cho thấy xỉ thép có khả năng hấp phụ As (III) với dung lượng $3,58 * 10^4$ mg/kg và có hiệu quả hơn hẳn các vật liệu khác như sỏi đá, zeolite, đá phiến sét. Để cải thiện hiệu suất xử lý cũng như mở rộng đối tượng ô nhiễm có thể xử lý bằng xỉ thép, Viện Công nghệ môi trường đã tiến hành biến tính xỉ thép và xỉ lò cao để khảo sát hiệu quả xử lý đối với amoni và COD trong nước thải [5, 6]. Các thí nghiệm hấp phụ mẻ đối với amoni và COD cho dung lượng hấp phụ tối đa lần lượt là 1,81 mg/g và 6,87 mg/g theo tính toán từ mô hình Langmuir. Kết quả trên thể hiện tiềm năng ứng dụng trong thực tế rất hứa hẹn của xỉ thép và xỉ lò cao biến tính đối với xử lý các thành phần ô nhiễm trong nước. Tuy nhiên, các thí nghiệm trên mới chỉ dừng lại ở quy mô thí nghiệm mẻ ứng dụng trên nước ô nhiễm mô phỏng, do đó thí nghiệm cột mô phỏng ở quy mô pilot đối với nước thải là rất cần thiết để đánh giá chính xác và khách quan hơn kả năng ứng dụng trong thực tế.

Trên cơ sở các phân tích trên, đề tài được lựa chọn có tên: "**Nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính**". Nghiên cứu này nhằm mục đích kế thừa các vật liệu xỉ lò cao và xỉ thép biến tính từ các nghiên cứu trước, tổng hợp vật liệu ở khối lượng lớn dùng cho cột lọc nhằm thử nghiệm khả năng hấp phụ tiếp diễn đối với amoni và COD trong quy trình xử lý bậc 3 đối với nước rỉ rác.

Mục đích nghiên cứu:

- Nghiên cứu hấp phụ amoni và COD trong nước rỉ rác sau công đoạn xử lý bậc 2 bằng hệ lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính ở dải công suất từ 2,5 đến 20 mL/phút (0,15 1,2 L/h).
- Nghiên cứu, tính toán, xác định các chỉ số trong mô hình hấp phụ cột ở dải công suất từ 2,5 đến 20 mL/phút đối với xử lý amoni và COD sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính

Nội dung nghiên cứu:

- Tổng quan về amoni và COD trong nước rỉ rác;
- Tổng quan về các phương pháp xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác;

- Tổng quan về xỉ thép và khả năng tái chế xỉ thép thành vật liệu hấp phụ xử lý nước thải;

- Thực nghiệm đánh giá, khảo sát khả năng hấp phụ tiếp diễn amoni và COD trong nước rỉ rác sử dụng cột lọc xỉ lò cao và xỉ thép biến tính.

Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài:

Nghiên cứu này đã tiếp nối được các kết quả thu được từ khảo sát xử lý amoni và COD sử dụng xỉ thép và xỉ lò cao trước đó và đánh giá được hiệu quả xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác dùng trong cột lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính.

Những đóng góp của luận văn:

Từ các kết quả của luận văn, có thể xác định được khả năng và định hướng ứng dụng của cột lọc sử dụng xỉ thép và xỉ lò cao biến tính trong xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác nói riêng và nước thải nói chung.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU 1.1. TỔNG QUAN VỀ NƯỚC RỈ RÁC

1.1.1. Sự hình thành của nước rỉ rác

Với tốc độ đô thị hóa và gia tăng dân số ở các khu vực đô thị lớn hiện nay trên toàn thế giới, lượng phát thải rác sinh hoạt đang là một áp lực lớn hiện nay đối với nhiều quốc gia phát triển và đang phát triển. Theo ước tính trước đó trong nghiên cứu của Hoornweg và Bhada-Tata năm 2012, tới năm 2025 lượng chất thải rắn phát thải hàng năm sẽ đạt ngưỡng 2,2 tỉ tấn [7]. Điều này tạo áp lực lớn lên các công tác xử lý và bảo vệ môi trường, đòi hỏi phải có các phương pháp xử hiện này phải được áp dụng hiệu quả và triệt để hơn như chôn lấp, tái chế, ủ phân compost, và thiêu đốt. Ở hầu hết các quốc gia đang phát triển, phần lớn lượng chất thải rắn được xử lý bằng phương pháp chôn lấp do chi phí xử lý thấp bất chấp các nguy cơ ô nhiễm thứ cấp và các rủi ro môi trường đi kèm. Việc sử dụng các công nghệ tối ưu hơn thường bị hạn chế bởi các lý do về hạn hẹp về nguồn vốn, chưa chặt chẽ trong luật, và sự hạn chế trong ý thức đối với bảo vệ môi trường [8].

Bên cạnh các nhược điểm về tiêu tốn quỹ đất, tiêu cực tới mỹ quan môi trường và chất lượng không khí, rủi ro và nhược điểm lớn nhất của chôn lấp là sự hình thành của nước rỉ rác. Nước rỉ rác được hình thành từ quá trình thấm đẫm của các thành phần ẩm trong rác và nước mưa thẩm thấu từ phía trên bãi chôn lấp qua lớp rác đã trải qua các quá trình phân hủy thiếu khí và hiếu khí. Nước rỉ rác có thành phần ô nhiễm rất cao, có nguy cơ gây ô nhiễm đất và nước ngầm nếu không được bọc lót chính xác [9].



Hình 1. 1. Lưu trình hình thành nước rỉ rác tại bãi chôn lấp [10]

1.1.2. Tính chất ô nhiễm của nước rỉ rác

Nước rỉ rác được phân loại bởi hai tính chất chính gồm có lượng phát thải và thành phần [11]. Lượng phát thải phụ thuộc vào rất nhiêu yếu tố, ví dụ như lượng mưa, mực nước ngầm, dòng chảy tràn bề mặt, cách thức bao bọc của bãi chôn lấp, và thành phần rác của bãi chôn lấp. Bên cạnh đó, tuổi đời của bãi chôn lấp cũng là yếu tố ảnh hưởng đến lương phát thải của nước rỉ rác. Các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần của nước rỉ rác có thể kể đến như tính chất của rác sau phân hủy, tuổi đời bãi chôn lấp, khí hậu, phân hủy của chất thải lỏng, các phản ứng sinh hóa giữa bãi chôn lấp và môi trường bên ngoài, độ nén của rác, thiết kế của bãi chôn lấp, và độ ẩm của rác [12]. Trong đó, tuổi đời của bãi chôn lấp được coi là yếu tố ảnh hưởng lớn nhất và được xem xét nhiều nhất trong việc xác định tính chất của nước rỉ rác do các vếu tố còn lai rất khó để xác đinh đồng thời [11]. Rác thải trong bãi chôn lấp thông thường sẽ trải qua các quá trình gồm có phân hủy thiếu khí, ki khí, axit hoát, methan hóa và ổn định hóa. Do đó, đối với các bãi chôn lấp có tuổi đời cao sẽ có thành phần BOD₅ thấp hơn, nước rỉ rác cũng sẽ ổn định hơn nhờ sự hiện diên của các hợp chất hữu cơ bền (như axit fulvic và axit humic) và tỉ lê BOD₅/COD thấp hơn [13].

Theo nghiên cứu của Mukherjee và cộng sự năm 2015, thành phần của nước rỉ rác được ước lượng thông qua tuổi đời ở bốn ngưỡng gồm có: dưới 5 năm, từ 5 – 10 năm, 10 - 20 năm và trên 20 năm [11]. Bảng 1 dưới đây thể

hiện các tính chất khác nhau của nước rỉ rác tại các bãi chôn lấp có tuổi đời khác nhau.

Chỉ tiêu ô	Nước rỉ rác			
nhiêm	< 5 năm	5 – 10 năm	10 – 20 năm	>20 năm
рН	3 - 7	6 - 8	>7.5	>7.5
BOD (mg/L)	2.000 - 50.000	500 - 15.000	50 - 1.000	<300
COD (mg/L)	4.000 - 90.000	1.000 - 30.000	1.000 - 5.000	<3.000
$SO_4^{2-}(mg/L)$	300 - 4.000	100 - 2.000	20 - 200	<100
Tổng P (mg/L)	50 - 500	200 - 4000	50 - 500	<200
Tổng N (mg/L)	500 - 4.500	400 - 2.000	50-2.000	<2.000
$NH_4^+(mg/L)$	500 - 4.500	-	-	<1.500

Bảng 1. 1. Tính chất của nước rỉ rác qua từng thời điểm chôn lấp [12]

Quá trình lên men kị khí của các thành phần hữu cơ trong rác tạo nên sự hình thành của các axit béo dẫn đến giảm độ pH và tăng thành phần BOD_5 trong nước rỉ rác ở các bãi chôn dưới 5 năm [14]. Trong quá trình metan hóa, các vi khuẩn sẽ phân hủy kỵ khí các axit béo thành khí metan và CO_2 khiến độ pH của nước rỉ rác trở về ngưỡng trung tính ở thời gian sau đó. Đồng thời, sự sụt giảm của các axit hữu cơ sẽ làm giảm tỉ lệ BOD_5/COD bởi các thành phần hữu cơ không phân hủy sinh học liên tục được hình thành trong nước rỉ rác ở bãi chôn lấp lâu năm. Điều này gây nên sự khó khăn trong xử lý nước thải bằng quy trình sinh học với nước rỉ rác từ các bãi chôn lấp cũ. Điểm đặc biệt khiến nước rỉ rác khó xử lý hơn các loại nước thải khác là nồng độ ô nhiễm rất cao của hai thành phần COD và amoni.

Chủ yếu thành phần hữu cơ ở nước rỉ rác lâu năm là các hợp chất humic chia làm ba phần chính gồm có humic axit, fulvic axit và humin. Các phần này được phân biệt dựa trên kích thước và độ hòa tan khác nhau ở điều kiện pH khác nhau [15]. Ví dụ, axit humic không tan trong điều kiện pH < 2, nhưng lại hòa tan trong nước rỉ rác ở điều kiện pH lớn hơn [16]. Mặt khác, fulvic axit lại hòa tan ở mọi điều kiện pH. Humin có kích thước phân tử và khối lượng phân tử lớn nhất lại chỉ hòa tan trong nước rỉ rác ở điều kiện kiềm hoặc axit, không hòa tan ở trung tính. Do đó, nước rỉ rác ở các bãi chôn lấp lâu năm chủ yếu có chứa axit humic và axit hulvic là hai hợp chất humic chính. Các axit humic bao gồm các hợp chất polyme phức tạp chứa các gốc carboxyl, carbonyl, phenol, các nhóm hydroxyl kết nối thành các vòng thơm và axit béo [17]. Các hợp chất này hoàn toàn có thể thu hút các hóa chất hữu cơ tổng hợp và kim loại nặng, sau đó thẩm thấu gây ô nhiễm nước ngầm hoặc hệ thống nước mặt lân cận [18].

Thành phần nito tồn tại trong môi trường nước chủ yếu dưới dạng amoni, và được xác định là một trong nước thành phần ô nhiễm nặng nề nhất trong nước rỉ rác. Lý do là không có bất kỳ một cơ chế chuyển hóa nào để phân hủy thành phần amoni trong điều kiện kị khí của bãi chôn lấp. Mặc dù nồng độ amoni trong nước rỉ rác còn phụ thuộc nhiều vào bản chất của rác và bãi chôn lấp, nhưng nồng độ của thành phần này luôn được ghi nhận ở mức cao. Sự hình thành của amoni trong các bãi chôn lấp là do sự phá hủy về cấu trúc của các hợp chất hữu cơ dẫn tới sự khử amin của các chuỗi amino axit tạo thành các ion amoni [19]. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng quá trình lên men và thủy phân của các thành phần phân hủy hữu cơ chứa nito là nguồn sản sinh ra lượng lớn amoni trong nước rỉ rác lâu năm [20]. Sự chênh lệch của nồng độ amoni trong nước rỉ rác ở bãi chôn lấp mới và lâu năm được giải thích bằng sự dịch chuyển ion của NH_4^+ và NH_3 ở các điều kiện pH khác nhau theo phương trình (1). Ở các bãi chôn lấp có tuổi đời lâu năm, điều kiên pH tăng dần về trung tính sẽ khiến một phần NH_4^+ chuyển dịch thành khí NH_3 làm giảm một phần lượng amoni trong nước rỉ rác [21].

$$NH_4^+ + H_2O \iff NH_3 + H_3O^+ \tag{2}$$

1.1.3. Ảnh hưởng của nước rỉ rác tới môi trường và sức khỏe con người

Với tính chất ô nhiễm của nước rỉ rác, các ảnh hưởng của nguồn thải này tới môi trường và sức khỏe con người là rất đáng kể.

Ånh hưởng của nước rỉ rác tới môi trường nước

Nước rỉ rác có chứa hàm lượng chất ô nhiễm cao (chất hữu cơ: do trong rác có phân súc vật, thức ăn thừa... chất thải độc hại từ các bao bì đựng phân

bón, thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ, mỹ phẩm...) nếu không được thu gom, xử lý sẽ xâm nhập vào nguồn nước mặt và nước ngầm gây ô nhiễm môi trường nước nghiêm trọng.

Hàm lượng nitơ cao là chất dinh dưỡng kích thích sự phát triển của rong rêu, tảo... gây hiện tượng phú dưỡng hóa làm bẩn trở lại nguồn nước, gây thiếu hụt DO trong nước do oxi bị tiêu thụ trong quá trình oxi hóa chất hữu cơ.

Tạo ra xói mòn trên tầng đất nén và lắng đọng trong lòng nước mặt chảy qua. Cũng có thể chảy vào các tầng nước ngầm và các dòng nước sạch gây ra ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe người dân sử dụng nguồn nước.

Nước là đường truyền bệnh rất nguy hiểm. Nguồn nước ô nhiễm tác động đến con người thể hiện qua sức khỏe cộng đồng, khi ăn các loại thực phẩm như cá, tôm, cua,... bị nhiễm độc do nước ô nhiễm, con người sẽ mắc nhiều chứng bệnh, trong đó có cả bệnh ung thư. Ngoài ra, nguồn nước còn gây ra cả bệnh thương hàn, kiết lỵ, dịch tả, da liễu... nguyên nhân là do trong nước ô nhiễm có nhiều vi khuẩn và nấm gây bệnh cho người.

Khi nguồn nước bị ô nhiễm dù ở mức độ nặng hay nhẹ đều gây ảnh hưởng xấu đến giới tự nhiên, hệ sinh thái, động - thực vật thủy sinh.

Khi môi trường nước bị ô nhiễm vùng ven sông rạch, vùng bán ngập do mực nước ngầm nông, nguồn nước mặt bị ô nhiễm với nhiều yếu tố độc hại đã di chuyển thẳng xuống mạch nước ngầm theo phương thẳng đứng hoặc từ nước sông ngấm vào mạch nước ngầm theo phương nằm ngang, dưới tác dụng của thủy triều mà không qua gạn lọc, làm sạch tự nhiên của môi trường.

• Ånh hưởng của nước rỉ rác đến môi trường không khí

Khí hậu nhiệt đới nóng ẩm và mưa nhiều ở nước ta hiện nay là điều kiện thuận lợi cho các thành phần hữu cơ trong rác thải phân hủy, thúc đẩy nhanh quá trình lên men, thối rữa và tạo nên mùi khó chịu gây ô nhiễm môi trường không khí. Các khí phát sinh từ quá trình phân hủy chất hữu cơ trong rác thường là: amoni có mùi khai, phân có mùi hôi, hydrosunfua mùi trứng thối, sunfua hữu cơ như bắp cải rữa, mecaptan mùi hôi nồng, amin như cá ươn, điamin như thịt thối, Cl_2 nồng, phenol mùi xốc đặc trưng. Ngoài ra, quá trình đốt rác sẽ phát sinh nhiều khí ô nhiễm như: SO_2 , NO_x , CO_2 , bụi...

Ånh hưởng của nước rỉ rác đến môi trường đất

Trong thành phần nước rác có chứa nhiều chất độc hại, khi rác thải được đưa vào môi trường và không được xử lý khoa học thì những chất độc xâm nhập vào đất sẽ tiêu diệt nhiều loài sinh vật có ích cho đất như: giun, vi sinh vật, nhiều loài động vật không xương sống, ếch nhái... làm cho môi trường đất bị giảm tính đa dạng sinh học và phát sinh nhiều sâu bọ phá hoại cây trồng.

Ånh hưởng của nước rỉ rác đến sức khỏe con người

Nước rỉ rác ảnh hưởng gián tiếp đến sức khỏe con người. Cụ thể, qua đường tiêu hóa, đường hô hấp, tiếp xúc qua da... Thông qua quá trình sinh hoạt, sử dụng nguồn nước, thức ăn bị nhiễm độc... (Ví dụ: rau muống trồng ở gần ven sông, ao có khả năng hấp phụ kim loại nặng tốt và tôm cá ở ao hồ, sông, suối) dẫn đến các chất ô nhiễm độc hại đi vào cơ thể con người làm cho con người có thể mắc các bệnh như: bệnh đường tiêu hóa; nhiễm độc kim loại nặng; kích thích đến sự hô hấp của con người và kích thích nhịp tim đập nhanh gây ảnh hưởng xấu đối với những người mắc bệnh tim mạch.

1.2. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC RỈ RÁC

Do các chất ô nhiễm từ lượng lớn amoni và các hợp chất hữu cơ phức tạp từ chất thải, việc xử lý nước thải rỉ rác là phức tạp hơn rất nhiều so với xử lý các loại nước thải khác. Các phương pháp xử lý nước rỉ rác được xếp loại thành ba nhóm chính gồm có: phương pháp sinh học, phương pháp hóa lý và quy trình hóa-lý/sinh học kết hợp [22]. Các kỹ thuật xử lý sinh học gồm có các quy trình hiếu khí, kị khí, và quy trình anammox. Các kỹ thuật xử lý hóa-lý gồm có hấp phụ, oxi hóa, keo tụ, kết tủa, trao đổi ion, tuyển nổi, và màng mọc. Quy trình sinh xử lý sinh học phù hợp để xử lý đối với nước rỉ rác mới chôn lấp có chứa thành phần cao các hợp chất hữu cơ phân hủy sinh học. Mặt khác, các quy trình hóa lý thường được sử dụng nhiều hơn đối với nước rỉ rác có tỉ lệ BOD₅/COD đối thấp hơn. Do đó, các quy trình hóa lý thường được lựa chọn đối với nước rỉ rác ở bãi chôn lấp lâu năm có khả năng phân hủy sinh học thấp và nồng độ amoni cao. Trên thực tế, tại các bãi chôn lấp, việc kết hợp cả hai quy trình sinh học và hóa lý được coi là phù hợp và hiệu quả đối với sự biến động và thay đổi trong tính chất của nước rỉ rác [14].

1.2.1. Phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học cơ bản gồm có các quy trình xử lý hiếu khí và kỵ khí.

Quá trình hiếu khí dựa trên khả năng phân hủy các chất hữu cơ nhờ sự sinh trưởng của các vi sinh vật hiếu khí. Các vi sinh vật này sẽ sử dụng các chất hữu cơ này làm thức ăn, chuyển hóa các chất ô nhiễm thành sinh khối và CO₂. Tại đây, vi sinh vật sẽ sinh trưởng tạo thành các bông sinh khối lớn bên trong bể xử lý. Các vi sinh vật đã chết sẽ tách ra khỏi các bông bùn lớn thành các hạt bùn nhỏ được đưa ra ngoài theo dòng nước và tách khỏi nước thải bằng công đoạn lắng. Phản ứng giữa giữa vi sinh vật hiếu khí và thành phần ô nhiễm hữu cơ trong nước thải được thể hiện dưới đây:

$$CHONS + O_2 + Du\tilde{o}ng \, chất \to Sinh \, khối + CO_2 + NH_3 \tag{2}$$

Ưu điểm của quá trình này là hiệu quả xử lý cao đối với nước rỉ rác ở bãi chôn lấp mới, thích hợp với nhiều quy mô phát thải, bùn hoạt tính sinh trưởng ổn định và dễ vận hành. Tuy nhiên, phương pháp này có vài nhược điểm như chi phí đầu tư cho xây dựng lớn, tiêu tốn điện năng cho bơm khí, lượng bùn thải sinh ra lớn và tương đối nhạy cảm với biến động về lưu lượng và các độc tố trong nước thải.

Phương pháp kỵ khí cũng là một kỹ thuật xử lý lâu đời trong xử lý nước thải. Quy trình này tận dụng khả năng phân hủy sinh học của các hợp chất hữu cơ và vô cơ nhờ sự sinh trưởng của vi sinh vật kỵ khí. Các chất hữu cơ sẽ bị phân hủy thành các sản phẩm carbon gồm có CH_4 và CO_2 . Các hệ xử lý nước rỉ rác thường lựa chọn quy trình kỵ khí nhờ khả năng tiếp nhận tải lượng hữu cơ lớn từ nước rỉ rác ở các bãi chôn lấp mới. Ưu điểm của quá trình này là hiệu quả xử lý BOD rất cao (>90%), không cần cung cấp dưỡng chất, không tiêu tốn điện năng, và có khả năng thu hồi khí biogas làm năng lượng tái tạo. Nhược điểm của phương pháp này có thể bị hạn chế hiệu quả phân hủy do kim loại nặng trong nước thải, không xử lý được amoni, và nhạy cảm với sự thay đổi của pH và nhiệt độ.

1.2.2. Phương pháp hóa lý

Như đã nói ở trên, phương pháp hóa lý thường được sử dụng kết hợp cùng với các phương pháp sinh học để cải thiện hiệu quả xử lý và đảm bảo, bổ trợ cho quy trình sinh học trong xử lý các thành phần hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác. Các phương pháp hóa lý phổ biến hiện nay trong xử lý sinh học có thể kể đến như keo tụ và oxi hóa bậc cao.

Đã có nhiều nghiên cứu hiện nay xoay quanh phương pháp hấp phụ trong xử lý nước rỉ rác nhằm đưa ra các lựa chọn tối ưu về chất hấp phụ, điều kiện pH, hay trợ keo tụ nhằm đạt được hiệu quả xử lý tối ưu nhất. Phèn nhôm (PAC), phèn sắt, FeCl₃, và FeClSO₄ là các chất keo tụ được sử dụng phổ biến nhất đối với nước rỉ rác. Các nghiên cứu trước đây đã cho thấy hiệu quả xử lý COD và TOC bởi phương pháp keo tụ dao động rất lớn, từ 10 – 25% đối với nước rỉ rác bãi chôn lấp mới tới 50 – 60% với nước rỉ rác ở bãi chôn lấp lâu năm [23].

Phương pháp oxi hóa thường được lựa chọn để xử lý nước thải có chứa các thành phần ô nhiễm hữu cơ hòa tan mà không thể loại bỏ bằng phương pháp hóa lý thông thường, khong phân hủy sinh học, hoặc các hợp chất hữu cơ có độc tính cao [2]. Nguyên lý của phương pháp này dựa trên phản ứng trực tiếp giữa các chất oxi hóa với các chất hữu cơ ô nhiễm thông qua gốc hydroxit OH*. Các gốc OH* là tác nhân oxy hóa mạnh thứ hai sau flour, có khả năng tức thời oxy hóa các cấu trúc polyme và vòng thơm phức tạp của các hợp chất hữu cơ. Các chất oxi hóa thường được sử dụng trong xử lý nước rỉ rác gồm có Clo, ozon, kali penmanganat và Canxi hydroclorit với hiệu quả xử lý COD dao động từ 20 - 50% [2].

Trong nhiều năm gần đây, phương pháp oxy hóa bậc cao (Advanced oxidation process – AOPs) được xem là giải pháp tối ưu hơn trong xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước rỉ rác. Mục đích của quá trình AOPs là tăng cường hiệu quả phân hủy hữu cơ bằng cách tạo ra nhiều gốc hydroxit hơn so với quá trình oxi hóa truyền thống. Kỹ thuật Fenton sử dụng Fe (II) và H_2O_2 là phương pháp AOP phổ biến nhất thường được áp dụng trong thực tế do chi phí hóa chất thấp và kỹ thuật vận hành tương đối đơn giản. Các nghiên cứu của Lopez và cộng sự (2004) và Kang và Hwang (2000) cho thấy hiệu quả xử lý COD đạt 60 – 75% khi sử dụng Fenton đối với nước rỉ rác sau khi xử lý sinh học [24, 25].

Ưu điểm của phương pháp này là hiệu quả xử lý cao, tốc độ phản ứng nhanh. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là lượng hóa chất tiêu tốn tỉ lệ thuận với nồng độ ô nhiễm và lưu lượng phát thải, sinh ra tương đối nhiều bùn thải.

1.2.3. Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ là một trong những kỹ thuật nâng cao được ứng dụng rộng rãi trong các quy trình xử lý bậc ba đối với các hệ xử lý nước thải nói chung và xử lý nước rỉ rác nói riêng [26]. Hấp phụ là quá trình xảy ra trên bề mặt, quá trình hấp phụ gồm hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.



Hình 1. 2. Cơ chế của phương pháp hấp phụ

Việc lựa chọn vật liệu hấp phụ cũng có thể linh hoạt tùy thuộc vào đối tượng ô nhiễm cần xử lý trong nước thải. Trong xử lý nước rỉ rác, hai đối tượng chủ yếu cần được xử lý bằng phương pháp hấp phụ là COD (dư lượng thành phần khó phân hủy) và amoni nhằm đảm bảo hai chỉ tiêu này luôn đạt ngưỡng tiêu chuẩn trước khi xả thải. Cho tới thời điểm hiện tại, than hoạt tính là vật liệu hấp phụ phổ biến nhất và dặc biệt thích hợp để loại bỏ những hợp chất không phân cực như các thành phần hữu cơ có trong nước rỉ rác. Halim và cộng sự (2010) đã so sánh khả năng hấp phụ COD và amoni giữa ba loại vật liệu gồm có vật liệu composite, zeolite, và than hoạt tính [27]. Với diện tích bề mặt lớn và bề mặt phân cực đồng thời, vật liệu composite có dung lượng hấp phụ COD và amoni cao hơn cả ở mức lần lượt là 22,99 mg/g và

24,30 mg/g. Than hoạt tính dù có dung lượng hấp phụ vượt trội với COD (37,88 mg/g) nhưng lại hạn chế trong khả năng xử lý amoni. Điều này ngược lại với vật liệu zeolite, với diện tích bề mặt hạn chế nhưng lại có bề mặt phân cực, thích hợp hơn trong hấp phụ amoni thay vì COD. Ưu điểm của phương pháp này là dễ vận hành, thiết kế đơn giản, không bị ảnh hưởng bởi các hợp chất có độc tính, và có khả năng ứng dụng với nhiều thành phần ô nhiễm.

1.3. TỔNG QUAN VỀ XỈ

1.3.1. Sự hình thành của xỉ

Xỉ thép là phế thải của ngành công nghiệp luyện gang thép, thải phẩm ở dang hạt có đường kính $10 \div 200$ mm. Đây là sản phẩm phụ của quá trình luyện quặng oxit sắt thành gang. Trong năm 2018 ngành công nghiệp luyện thép thế giới đạt sản lượng 1.808 triệu tấn, tương đương với lượng xỉ thép đi kèm vào khoảng 181-271 triệu tấn [1]. Xỉ thép chiếm gần nửa tổng khối lượng sắt thép tao ra, thường được tái chế làm xi mặng, làm đường, thuỷ lợi, bồi đắp công trình, phân bón và các ứng dụng khác. Tại Đài Loan, khoảng 1,5 triệu tấn xỉ thép được sinh ra mỗi năm, và hầu hết được tái chế làm cốt liệu nhựa đường và vật liệu đắp nền [1]. Tại Việt Nam, xỉ thép đang phát thải với khối lượng tăng nhanh chóng trong những năm gần đây và những năm sắp tới. Năm 2016, các cơ sở sản xuất gang, thép trong nước đạt sản lượng 2,6 triệu tấn gang và 7,0 triệu tấn phôi thép. Để sản xuất một tấn thép thải ra từ $0,15 \div$ 0,2 tấn xỉ luyện thép. Theo tính toán, năm 2020 khi các dự án sản xuất gang, thép lớn đi vào hoạt động, lượng xỉ tạo ra có thể đạt 5 - 7 triệu tấn, đến năm 2025 có thể đạt 10 triệu tấn. Các bãi chất thải rắn này chiếm diện tích rất lớn và có tác động lớn đến chất lượng môi trường do hàm lượng bụi, rỉ sét và kim loại nặng lớn. Vì vậy, đòi hỏi phải có các giải pháp để thúc đẩy việc xử lý, tái chế và sử dụng nhằm hạn chế việc tồn chứa gây tốn diện tích bãi chứa và ảnh hưởng đến môi trường. Hiện nay, việc tái chế, tái sử dụng xỉ thép đã được ứng dụng làm chất độn xi măng hoặc cốt liệu san lấp nền hay cốt liệu cho bê tông nhựa đường [3]. Cốt liệu xỉ thép làm san lấp nền giúp cải thiện cơ tính và độ bền nhờ phản ứng kết dính khi gặp nước và bùn. Tuy nhiên tình hình ứng dụng thực tế lại không tận dụng được hết tính chất do các quy chuẩn và khoa học vật liệu. Hơn 90% lượng xỉ vẫn đang tồn đọng trong bãi thải hoặc chôn lấp tại chỗ trong các nhà máy.

Trong quặng sắt thường có lẫn những tạp chất sét và cát nên một hàm lượng đá vôi thường được cho thêm vào lò nung trong quá trình sản xuất. Trong quá trình nung, giữa quặng sắt và đá vôi có phản ứng tạo thành các hợp chất silicat canxi, silicat alumin và silicat alumintae, canxi, magie. Xỉ thép được nấu chảy ở nhiệt độ 1.400 – 1.500 °C. Ở nhiệt độ này các hợp chất nóng chảy hoàn toàn. Khối lượng riêng của các hợp chất nóng chảy này nhỏ hơn so với gang nên nổi lên, được tháo ra ngoài và gọi là xỉ [28]. Để loại bỏ hoàn toàn các tạp chất trong quá trình luyện thép, lượng xỉ thải ra trong quá trình này sẽ chiếm khoảng 15% khối lượng sản phẩm [3].

Xỉ sinh ra trong quá trình sản xuất théo được chia thành 02 loại: Xỉ lò cao và xỉ luyện thép. Xỉ lò cao được sinh ra từ quá trình khử sắt để luyện gang tại lò cao. Mặt khác, xỉ luyện thép được sinh ra từ quá trình luyện thép phế liệu từ lò điện hồ quang.



Xỉ luyện thép

Xỉ lò cao

Hình 1. 3. Sự hình thành của xỉ trong quá trình sản xuất thép

1.3.1.1. Xỉ lò cao

Xỉ lò cao đã được chấp nhận sử dụng làm vật liệu xây dựng tại nhiều quốc gia [29]. Vật liệu này cũng được sử dụng trong ngành công nghiệp dầu khí để gia cố dung dịch khoan xung quanh dây vỏ khoan [30]. Xỉ lò cao thường chứa nhiều thành phần sắt, oxit sắt và oxit canxi. Nó cũng chứa một lượng silic và mangan oxit. Thành phần nhôm và magie oxit thường được tìm thấy ở lượng ít hơn. Chi tiết thành phần được thể hiện trong bảng dưới đây.

Thành phần	Tỉ lệ khối lượng (%)
Tổng sắt (Fe)	31,76
Đá vôi (CaO)	23,10
Silica (SiO ₂)	22,17
Nhôm oxit (Al ₂ O ₃)	5,17
Magie oxit (MgO)	14,96
Sắt oxit (FeO)	21,18
Mangan oxit (MnO)	2,5
Thành phần khác	10,92

Bảng 1. 2. Thành phần hóa học của xỉ lò cao [31]

1.3.1.2. Xỉ luyện thép

Xỉ luyện thép là sản phẩm phụ của quá trình luyện thép. Hiện nay có ba quá trình luyện thép phổ biến được ứng dụng hiện nay. Thành phần của xỉ thép thường phụ thuộc vào các quá trình luyện thép này [29]. Xỉ luyện thép đã được thử nghiệm để gia cố vỉa hè. Kết quả cho thấy xỉ luyện thép rất có hiệu quả trong sử dụng làm vật liệu trải đường về mặt kinh tế, ổn định về kết cấu bề mặt đường [29]. Thành phần xỉ luyện thép thường chứa lượng lớn cả về sắt, oxit sắt và đá vôi, vượt trội hơn so với xỉ lò cao. Thành phần hóa học của xỉ luyện thép được thể hiện trong bảng dưới đây.

Thành phần	Tỉ lệ khối lượng (%)
Tổng sắt (Fe)	20,58
Đá vôi (CaO)	31,42
Silica (SiO ₂)	17,55
Nhôm oxit (Al ₂ O ₃)	7,84
Magie oxit (MgO)	12,78
Sắt oxit (FeO)	19,12
Mangan oxit (MnO)	2,46
Thành phần khác	3,54

Bảng 1. 3. Thành phần hóa học của xỉ luyện thép [31]

1.3.2. Các ứng dụng của xỉ

Do lượng xỉ lò cao và xỉ luyện thép thải ra mỗi năm là quá lớn, nên việc chôn lấp trở nên rất khó khăn do quỹ đất eo hẹp cùng với áp lực chi phí vận chuyển chôn lấp nên đã có nhiều ứng dụng để tái sử dụng chất thải này. Do đó, một số nghiên cứu và phát triển đã được tiến hành để xác định khả năng sử dụng xỉ trong các ứng dụng khác nhau. Tuy nhiên, có thể có rủi ro là các thành phần khác nhau của xỉ có thể rửa giải, đặc biệt là đối với kim loại nặng. Vì vậy, cần phải kiểm tra phế liệu luyện kim này theo những cách thích hợp. Các ứng dụng điển hình của xỉ thép là cốt liệu bịt kín (chống trượt), cốt liệu nhựa đường, nền, nền phụ, lấp đầy công trình, cống rãnh dưới đất, phun cát và xử lý nước thải. Các ứng dụng của xỉ thép trong các ngành công nghiệp khác nhau gồm có: làm đường, sản xuất xi măng, phân bón, đắp thuỷ lợi, luyện kim, xử lý nước thải, hấp phụ photpho,... [32]

Trong ngành công nghiệp xi măng và bê tông, xỉ có thể được sử dụng làm cốt liệu hoặc chất kết dính trong các lớp nền ổn định. Để bảo tồn tài nguyên thiên nhiên và giảm tác động đến môi trường, xỉ có thể được sử dụng làm tổng hợp. Để giảm nhu cầu về xi măng vốn đắt đỏ, xỉ được thay thế và sử dụng làm chất kết dính. Vì những ưu điểm này, nhiều nhà nghiên cứu đã kiểm tra việc bổ sung hàm lượng xỉ vào xi măng và bê tông. Việc bổ sung xỉ vào xi măng tạo ra một số ưu điểm kỹ thuật quan trọng so với xi măng poóc lăng thông thường. Những lợi ích này có thể được liệt kê như sự phát triển của độ bền cơ học, độ hòa tan thấp của hydrat và độ xốp, nhiệt độ hydrat hóa thấp hơn, độ bền tuyệt vời và giao diện cốt liệu - ma trận mạnh hơn. Tuy nhiên, có một số nhược điểm như độ co ngót cao, hình thành các vết nứt siêu nhỏ và đông kết nhanh.

Các sản phẩm phụ công nghiệp như xỉ thép có thể được sử dụng thay cho cốt liệu tự nhiên để ngăn chặn sự cạn kiệt tài nguyên. Hàng triệu tấn cát, đá mài và đá dăm đã được khai thác từ các mỏ do xây dựng đường giao thông. Xỉ thép đã được coi là vật liệu xây dựng thay thế về mặt kỹ thuật, kinh tế và nhiều lợi ích về môi trường có được. Do đặc tính nổi bật của xỉ thép, nó là một loại cốt liệu lý tưởng để làm vật liệu nhựa đường và xử lý mặt đường. Người ta đã chứng minh rằng việc sử dụng xỉ thép trong hỗn hợp làm đường có nhiều ưu điểm hơn so với nhựa đường thông thường. Các nghiên cứu về hỗn hợp bê tông nhựa và mặt đường đã cho kết quả rất tốt về độ ổn định, độ cứng và độ bền. Như mong đợi, nhựa đường xỉ cung cấp các giá trị ma sát tốt, giảm tiếng ồn, tăng cường khả năng chống nứt ở nhiệt độ thấp với hiệu suất tuyệt vời trong độ nhám và khả năng chống thấm nước tốt.

Vì xỉ có hoạt tính tốt và chi phí thấp, nó được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải và nước, và có thể là lựa chọn thay thế cho việc sử dụng than hoạt tính dạng hạt. Nhiều nghiên cứu khác nhau như sự hấp phụ của thuốc nhuộm, kim loại nặng và chất hữu cơ đã được thực hiện bằng cách sử dụng xỉ thép. Tuy nhiên, khả năng hấp thụ của xỉ phụ thuộc vào pH dung dịch. Sự hydrat hóa thành phần xỉ trong dung dịch nước tạo nên môi trường pH cao. Với điều kiện pH kiềm, bề mặt xỉ thép có điện tích âm sẽ dễ dàng hấp phụ các ion đặc biệt là kim loại nặng. Xue và cộng sự đã thí nghiệm thành công khi sử dụng xỉ lò cao biến tính cơ khí hoá để hấp phụ Cu(II). Các thí nghiệm đã được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của các thông số thí nghiệm khác nhau như nồng độ ban đầu của chất hấp phụ, giá trị pH, thời gian tiếp xúc và nhiệt độ đến việc loại bỏ Cu (II) [33]. Kết quả cho thấy rằng trong dung dịch có nồng độ thấp, điều kiện tối ưu để loại bỏ được tìm thấy là 0,5 g chất hấp phụ khi xử lý 1000 mg/l chất hấp phụ. Tỷ lệ loại bỏ Cu (II) có thể đạt tới 99,9%

bởi hiệu ứng kết tủa và hấp phụ. Xỉ thép cũng được thí nghiệm để loại bỏ As(III) trong nghiên cứu của Kanel và cộng sự [34]. Xỉ thép khô được xử lý bằng hydrogen peroxide ở 60 °C trong 24 giờ để oxy hóa chất hữu cơ bám dính trước khi sử dụng. Sau khi nguội, vật liệu được rửa bằng nước cất để loại bỏ các hạt mịn, và được làm khô ở 100 °C trong 12 giờ. Sau đó, nó được sàng lọc để có được các kích thước khác nhau từ 0 đến 75, 75 đến 180, 180 đến 425, 425 đến 600 và 600 đến 1700 µm cho nghiên cứu hấp phụ. Các tác giả cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của các anion cạnh tranh trong quá trình hấp phụ As (III). Các kết quả thu được cho thấy HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_4SiO_4 và PO_4^{3-} (> 10 mM) là các chất xen vào phản ứng hấp phụ As (III). Khi tăng nồng độ anion lên đến 10 mM, sự hấp phụ của As (III) trên BFS giảm từ 99,9 xuống 74,8, 44,6, 42,2, 30,0 và 10,0% đối với lần lượt các ion nitrat, sulfat, bicacbonat, silicat và photphat.

1.3.3. Tiềm năng sử dụng xỉ làm vật liệu hấp phụ

Như đã nói ở trên, xỉ tại Việt Nam được xếp vào loại chất thải rắn với khối lượng phát thải tương đối lớn do sự phát triển gia tăng trong hoạt động sản xuất gang thép tại Việt Nam. Do đó, chi phí xử lý, vận chuyển cũng như diện tích xử lý cũng sẽ trở thành gánh nặng cho công tác bảo vệ môi trường. Việc tìm ra khả năng tái chế, tái sử dụng xỉ thép cho các mục đích như vật liệu xây dựng hay bảo vệ xử lý môi trường sẽ phần nào giải quyết gánh nặng nói trên.

Trong kỹ thuật xử lý nước thải bằng hấp phụ, việc lựa chọn vật liệu hấp phụ sẽ ưu tiên xét những tiêu chí về đặc tính kỹ thuật như độ xốp, diện tích bề mặt như than hoạt tính, hoặc có thành phần khoáng như đá ong và zeolite, etc. Bên cạnh đó, những tiêu chí như giá thành vật liệu, nguồn gốc từ tái sử dụng hay tái chế, thân thiện với môi trường cũng được xem xét để giảm chi phí xử lý và giảm lượng phát thải ra môi trường. Xỉ thép với tính chất của các thành phần khoáng từ nhiều oxit kim loại rất có tiềm năng để tái sử dụng trở thành vật liệu hấp phụ. Trong nghiên cứu của Trần Thị Thu Trang và cộng sự (2015), xỉ thép đã được sử dụng thử nghiệp trong quá trình hấp phụ asen trong nước [4]. Kết quả cho thấy xỉ thép có khả năng hấp phụ As (III) với dung lượng $3,58 * 10^4$ mg/kg và có hiệu quả hơn hẳn các vật liệu khác như sỏi đá, zeolite, đá phiến sét.

Trong hai năm trở lại đây, nhóm nghiên cứu của Viện Công nghệ môi trường – Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam đã thực hiện và khảo sát thành công khả năng hấp phụ amoni và COD sử dụng vật liệu tái chế từ xỉ lò cao và xỉ thép từ Công ty gang thép Formosa Hà Tĩnh. Mẫu xỉ lò cao sau khi biến tính với axit HNO₃ 3M đã cho thấy cải thiện đáng kể trong khả năng hấp phụ amoni lên tới 1.81 mg/g ở điều kiện pH 6-8, 20 mg/L amoni, 60 phút tiếp xúc và khối lượng vật liệu 10g/L [6]. A-BFS3 là vật liệu xỉ lò cao được sàng lọc lấy kích thước 0,25 mm, rửa và sấy trong 2h. Trong nghiên cứu này, xỉ lò cao sau sấy sẽ được ngâm với HNO₃ 3M với tỉ lê 1:4 (g:ml) trong 24h, sau đó trung hoà với NaOH 0,3M, sấy ở nhiệt độ 105 °C trong 2h để thu được vật liệu A-BFS. Vật liệu MS20 cũng được tổng hợp từ biến tính xỉ thép với NaOH. Trong nghiên cứu trước đó, xỉ thép được sàng lọc lấy kích thước 0,25 mm, rửa và sấy trong 2h, sau đó ngâm trong NaOH 2M với tỉ lệ 1:2 (g:mL) trong 24h. Chắt bỏ NaOH sau 24h, rửa qua bằng nước cất, sấy trong 105 °C sẽ thu được vật liệu MS20. Khả năng hấp phụ COD của xỉ thép và MS20 được xác định ở ngưỡng tối đa lần lượt là 5,18 và 6,87 mg/g trong điều kiện pH 6, thời gian 90 phút, khối lượng vật liệu 10g/L và ở nồng độ COD từ 400 – 500 mg/L [5]. Các nghiên cứu cơ bản đã đưa ra được quy trình tổng hợp vật liệu hấp phụ COD và amoni hiệu quả từ xỉ thép. Bên canh đó, các điều kiên hấp phu tối ưu và các tính toán về đông học hấp phụ đã được khảo sát dưới mô hình thí nghiêm mẻ. Các kết quả trên cho thấy vật liêu xỉ lò cao và xỉ thép rất có tiềm năng để xử lý amoni và COD. Tuy nhiên, những nghiên cứu này mới dừng lại ở quy mô thí nghiệm mẻ với đối tượng thí nghiệm là nước thải nhiễm COD và amoni mô phỏng. Hơn nữa, để xác định được khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu xỉ thép trong xử lý nước thải, việc chế tạo cột lọc có sử dụng vật liệu này và thực hiện thí nghiệm đối với nước thải thực tế là rất cần thiết.

Từ những vấn đề nêu trên, và kế thừa từ những kết quả nghiên cứu trước đây, nghiên cứu này sẽ tập trung vào khảo sát khả năng xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác trong công đoạn xử lý bậc ba bằng vật liệu xỉ lò cao và xỉ thép biến tính sử dụng mô hình cột lọc hấp phụ tiếp diễn.

1.4. HẤP PHỤ CỘT

1.4.1. Giới thiệu tổng quan về hấp phụ cột

Thí nghiệm hấp phụ cột, hay còn gọi là thí nghiệm hấp phụ tiếp diễn là một phương pháp hấp phụ mô phỏng tốt nhất quy trình xử lý nước thực tế, khi dòng chất lỏng được chảy liên tục qua cột chứa vật liệu hấp phụ ở một lưu lượng nhất đinh. Do đó, sự tiếp xúc giữa chất hấp phụ và vật liêu hấp phụ sẽ xảy ra tiếp diễn. Quy trình này được ứng dụng cho loại ở một lượng lớn nước thải có nồng đô ô nhiễm cao. Có hai dang hấp phụ côt hay được sử dụng được phân biệt dựa trên hướng phân phối nước thải vào cột lọc. Thứ nhất là dang chảy từ trên xuống, khi nước thải sẽ chảy cùng hướng với gia tốc trọng lực trái đất. Thứ hai là khi nước được bơm ngược lại từ dưới đáy cột hấp thụ. Rất nhiều thông số, gồm có lưu lượng nước, nồng độ chất ô nhiễm, chiều cao cột lọc (khối lượng vật liệu), tính chất đột phá, pH, kích cỡ hạt,... được khảo sát để đánh giá hiệu quả của cột lọc. Kỹ thuật này có nhiều ưu điểm như xử lý được lượng lớn chất ô nhiễm và có khả năng ứng dụng cho mục đích thực tế. Nhược điểm của cột lọc có thể kể đến như bão hòa vật liệu, yêu cầu phân phối dòng nước chính xác và cũng như khả năng phân phối đều chất thải lên lớp vật liệu hấp phụ. Hơn nữa, mô hình này thường yêu cầu các thiết bị kích thước bán thực tế và phải tối ưu hóa một vài yếu tố có thể ảnh hưởng đến vận hành thực tế trước khi hướng tới thương mai hóa [35].



Hình 1. 4. So sánh hai mô hình hấp phụ trong thí nghiệm: hấp phụ mẻ và hấp phụ cột

1.4.2. Biểu diễn kết quả và thông số cơ bản ở mô hình hấp phụ cột.

Ở mô hình hấp phụ cột, các thí nghiệm ở quy mô bán thực tế thường được khảo sát ở các thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý của cột hấp phụ. Hiệu quả xử lý được thể hiện thông qua dung lượng hấp phụ của vật liệu sử dụng trong cột. Dung lượng hấp phụ của vật liệu thường được tính toán thông qua các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ. Thông thường, các mô hình được tính toán dựa trên hai biến số chủ yếu là tỉ lệ nồng độ nước thải đầu ra trên nước thải đầu vào tại thời điểm t (C_t/C_o) và thời gian vận hành cột (t) [36]. Bằng cách dựng đồ thị dựa trên hai biến số trên, đường cong đột phá của thí nghiệm hấp phụ cột sẽ được biểu diễn. Từ đồ thị đột phá, ứng với từng mô hình sẽ tính toán được các thông số của quá trình hấp phụ cột như thời gian đột phá (t_b), thời gian bão hòa (t_e), thể tích đột phá (v_b), thể tích bão hòa (v_e).



Hình 1. 5. Biểu đồ thể hiện đường cong đột phá trong thí nghiệm hấp phụ cột

1.4.3. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ cột

Đối với từng trường hợp, dung lượng hấp phụ, vòng đời vật liệu, khả năng tái sinh và thời gian tiếp xúc là những yếu tố quan trọng trong vận hành cột lọc hấp thụ. Các thông số này cơ bản sẽ được dự đoán thông qua tính toán dựa trên các mô hình hấp phụ [37]. Quá trình hấp phụ cột chịu tác động lớn từ sự phân tán chất lỏng theo trục dọc, kháng màng bên ngoài và kháng khuếch tán bên trong hạt [37]. Do đó, các tương quan toán học cho mô hình hấp phụ cột thường dựa trên phân tán trục dọc, truyền khối ngoài bề mặt, phân tán bên trong hạt và đẳng nhiệt không tuyến tính. Một vài mô hình toán học đã được phát triển để đánh giá hiệu quả và khả năng ứng dụng của cột lọc cho quy mô thực tế. Mô hình Thomas, mô hình chiều cao cột và thời gian tiếp xúc, mô hình Adam và Bohart, mô hình Yoon-Nelson, mô hình Clark, mô hình Wolborska và mô hình phản ứng-biến đổi liều lượng là những mô hình phổ biến nhất được sử dụng để đánh giá hình thái hấp phụ cột. Trong đó, hai mô hình Thomas và Yoon-Nelson được sử dụng rộng rãi nhất.

1.4.3.1. Mô hình Thomas

Mô hình Thomas được ứng dụng phổ biến nhất trong đánh giá hình thái hấp phụ của cột lọc. Nồng độ tối đa của chất ô nhiễm được hấp phụ trong vật liệu và hằng số đẳng nhiệt sẽ được tính toán thông qua các số liệu thí nghiệm khi sử dụng mô hình này. Lý do mô hình Thomas được ưu tiên sử dụng vì mô hình này dựa trên sử giả định quá trình hấp phụ xảy ra theo động học Langmuir về hấp phụ-giải hấp, động lực hấp phụ tuân theo mô hình giả động học bậc hai nghịch đảo và không có sự phân tán theo chiều dọc. Do đó, các giá trị tính được gồm hằng số Thomas và dung lượng hấp phụ tối đa từ mô hình này thường được dùng để so sánh với các kết quả thí nghiệm mẻ trước đó của cùng loại vật liệu [38, 39].

1.4.3.2. Mô hình Yoon-Nelson

Mô hình Yoon-Nelson là mô hình hấp phụ tương đối đơn giản, không phụ thuộc vào tính chất của chất hấp phụ, vật liệu hấp phụ, và các tính chất vật lý đặc biệt của cột hấp phụ. Do đó, việc áp dụng mô hình này cho các thí nghiệm cột phổ biến hơn so với các mô hình phát triển dựa trên các hệ thống đặc trưng như mô hình Adam và Bohart qua hấp phụ khí thải trên than hoạt tính. Khác với mô hình Thomas, các thông số tính toán được từ mô hình Yoon-Nelson sẽ thể hiện tính chất hấp phụ của cột lọc dựa trên mốc thời gian đột phá kiến của mô hình dựa trên giả định sự thụt giảm của tốc độ hấp phụ tỉ lệ thuận trực tiếp tới lượng chất hấp phụ được nạp vào vật liệu và hình thái đột phá của vật liệu.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Vật liệu hấp phụ

Xỉ lò cao và xỉ thép từ Công ty Gang thép Hưng Nghiệp Formosa Hà Tĩnh và sẽ được sơ chế và biến tính với quy trình được công bố trước đây để làm vật liệu hấp phụ amoni và COD dựa trên kết quả thu được từ các nghiên cứu của Viện Công nghệ môi trường [5, 6].

2.1.2. Nước rỉ rác

Đối tượng nước thải dùng trong nghiên cứu là nước rỉ rác thu gom lấy mẫu tại Khu liên hợp xử lý chất thải rắn Nam Sơn. Nước thải được chứa trong các can chứa nhựa 30-L để vận chuyển về phòng thí nghiệm, sau đó được bảo quản theo tiêu chuẩn ISO 5667-3:2003 Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu nước thải [40].

Mẫu nước thải được xử lý sơ bộ, trải qua công đoạn keo tụ, stripping, và Fenton để mô phỏng chất lượng nước đầu vào cho hệ xử lý bậc 3 có nồng độ COD và amoni trước khi hấp phụ khoảng lần lượt là 250 ± 15 mg/L và 100 ± 5 mg/L

2.1.3. Hóa chất, vật liệu

- a) Hóa chất
- Hóa chất dùng trong phân tích amoni: natrinitrosopentaxyano sắt (III), taxyano sắt (III).
- Hóa chất dùng trong phân tích COD: =Kali dichromate 0,0166M, axit sunfuric 4M, Bạc sunphat, chất chỉ thị màu Feroin, dung dịch Sắt (II) Ammonium Sulphate 0,10M.
- Dung dịch HNO₃ và NaOH với các nồng độ khác nhau sử dụng để biến tính vật liệu
- Nước cất 2 lần được sử dụng để pha hóa chất, nước cất một lần được sử dụng trong quá trình tráng rửa dụng cụ.
- b) Vật liệu

Xỉ lò cao và xỉ thép dùng trong thực nghiệm được thu gom tại Công ty Gang thép Hưng Nghiệp Formosa Hà Tĩnh. Xỉ lò cao và xỉ thép sau khi đưa về phòng thí nghiệm được rửa sạch, sấy khô trong tủ sấy ở 60 °C trong 24 giờ.

2.3.2. Thiết bị, dụng cụ

a) Quá trình tổng hợp vật liệu biến tính

- Cân phân tích.

- Máy đo pH.

- Thiết bị máy lắc có điều khiển nhiệt độ để tiến hành các thí nghiệm hấp phụ tĩnh.

- Tủ sấy, bình hút ẩm.

- Một số dụng cụ thủy tinh như: cốc thủy tinh chịu nhiệt có dung tích khác nhau (100 ml, 250ml, 500 ml,...), bình tam giác các loại (100 ml, 250 ml), pipet (5 ml, 10 ml, 20 ml).

b) Quá trình thực hiện hấp phụ tiếp diễn

- Cột lọc hấp phụ nhựa acrylic kích thước đường kính d = 3,3 cm, chiều cao H = 25 cm

- Bom định lượng Model EHN-C36VH4R, Iwaki, Nhật Bản.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1.1. Phương pháp biến tính vật liệu

• A-BFS3

A-BFS3 là vật liệu xỉ lò cao được sàng lọc lấy kích thước 0,25 mm, rửa và sấy trong 2h. Xỉ lò cao sau sấy sẽ được ngâm với HNO₃ 3M với tỉ lệ 1:4 (g:ml) trong 24h. Sau đó trung hoà với NaOH 0,3M, sấy ở nhiệt độ 105 °C trong 2h. Từ đó thu được vật liệu A-BFS3 cho hấp phụ amoni. Quy trình tổng hợp vật liệu A-BFS3 được kế thừa trong nghiên cứu sử dụng xỉ lò cao biến tính trong xử lý amoni của Tiến sĩ Nguyễn Tuấn Minh và cộng sự năm 2021 [6]



Hình 2. 1. Quy trình tổng hợp vật liệu A-BFS3



Hình 2. 2. Vật liệu A-BFS3 thu được từ xỉ lò cao

• MS20

MS20 là vật liệu xỉ thép được sàng lọc lấy kích thước 0,25 mm, rửa và sấy trong 2h. Sau đó xỉ thép được ngâm trong NaOH 2M với tỉ lệ 1:2 (g:mL) trong 24h. Chất bỏ NaOH sau 24h, rửa qua bằng nước cất, sấy trong 105 °C sẽ thu được vật liệu MS20 cho hấp phụ COD. Quy trình tổng hợp vật liệu MS20 được kế thừa trong nghiên cứu tổng hợp vật liệu từ xỉ luyện thép để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong nước thải sản xuất giấy của GS. Trịnh Văn Tuyên và cộng sự năm 2021 [5].



Hình 2. 4. Vật liệu MS20 thu được từ xỉ thép

2.2.1.2. Quá trình hấp phụ Amoni sử dụng xỉ lò cao biến tính.

Thí nghiệm hấp phụ cột trong nghiên cứu này sử dụng cột lọc bằng chất liệu nhựa trong Acrylic với đường kính trong 3,3 cm và chiều cao 30 cm. 160g vật liệu hấp phụ được nhồi vào cột ướt (chứa sẵn nước cất) nhằm đảm bảo không có bọt khí giữa lớp vật liệu. Nước rỉ rác sau khi được tiền xử lý để mô phỏng nước đầu vào quá trình xử lý bậc 3 được bơm vào từ bên dưới cột lọc bởi bơm định lượng ở các mức lưu lượng khác nhau gồm có 2,5 mL/phút; 5 mL/phút; 10 mL/phút; và 20 mL/phút. Nước thải sau hấp phụ được thu tại
ống đầu ra ở các điểm thời gian nhất định để xác định nồng độ amoni cho cột nhồi A-BFS3 và nồng độ COD cho cột nhồi amoni. Các thí nghiệm được lặp lại 02 lần để đảm bảo sự chính xác và dải biến động của số liệu thu được.



Hình 2. 5. Sơ đồ quy trình thí nghiệm hấp phụ cột xử lý amoni/COD bằng vật liệu A-BFS3/MS20.

Bảng 2.1. Thông số cột hấp phụ sử dụng vật liệu A-BFS3 và MS20

	Thông số	Đơn vị	Giá trị
Đường k	ính (D)	cm	3,3
Diện tích	n bề mặt (A)	cm^2	8,46
Lưu lượi	ng nước thải (Q _L)	mL/phút	2,5; 5; 10; 20
	Khối lượng vật liệu (m)	cm	160
Cât	Chiều cao vật liệu (H)	cm	18,5
Cội nhồi A	Thể tích vật liệu (V)	mL	130,7
BES3	Thể tích rỗng (V _e)	%	70,7
DI-35	Thời gian lưu qua lớp vật liệu	phút	28,28; 14,14; 7,07; 3,54
	(EBCT)		
	Khối lượng vật liệu (m)	cm	160
Cât	Chiều cao vật liệu (H)	cm	13,5
Cội nhồi	Thể tích vật liệu (V)	mL	95,4
MS20	Thế tích rỗng (V _e)	mL	45,5
	Thời gian lưu qua lớp vật liệu	phút	18,16; 9,08; 4,54; 2,27
	(EBCT)	_	

2.2.2. Phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu

2.2.2.1. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng của các vật liệu A-BFS3 và MS20 biến tính được xác định dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ Nitơ (BET) được đo trên thiết bị Microactive Tristar II Plus tại Viện Hóa Học – Viện Hàn Lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam. Diện tích bề mặt riêng được tính từ phần tuyến tính trong phương trình BET, đường phân bố kích thước mao quản được xác định từ nhánh khử hấp phụ với việc sử dụng công thức BJH.

2.2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử giúp quan sát hình ảnh bề mặt các đối tượng cực nhỏ để đánh giá cấu trúc nhờ độ phóng đại đến hang chục vạn lần. Trong nghiên cứu vật liệu, phương pháp hiển vi điện tử quét SEM giúp xác định được hình thái của vật liệu nghiên cứu. Ảnh SEM của vật liệu trong luận văn được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2.3. Phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi FT-IR

Phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại biển đổi Fourier FT-IR được thực hiện để thu được bước phổ của hai vật liệu A-BFS3 và MS20 bằng máy phân tích Agilent Cary FTIR 630 (Mỹ) sử dụng phương pháp đĩa KBr để so sánh tính chất của các mẫu. Bước sóng quét được cài đặt từ 400 đến 4.000 cm⁻¹.

2.2.3. Phương pháp phân tích

2.2.3.1. Phương pháp phân tích amoni

Trong nghiên cứu này, nồng độ amoni được xác định bằng phương pháp trác phổ thao tác bằng tay TCVN 6179-1:1996 theo Tiêu Chuẩn Việt Nam [41]. Phương pháp này có thể xác định hàm lượng nito dạng amoni tới 1 mg/L, với thể tích mẫu tối đa là 40 ml. Các mẫu có nồng độ cao hơn so với nồng độ kể trên có thể được pha loãng vào khoảng hàm lượng thích hợp để phân tích.

Trong phương pháp này, quang phổ ở bước sóng 659 nm được chọn đo hợp chấp màu xanh được tạo bởi phản ứng của amoni với salixylat và ion hypoclorit có sự tham gia của natrinitrosopentaxyano sắt (III) taxyano sắt (III) (natrinitroprusiat). Các ion hypoclorit được tạo trong situ bằng cố thuỷ phân kiềm của N, N' dicloro-1,3,5-triazin 2,4,6 (1H,3H,5H) trion, muối natri (diclorosoxyanurat). Phản ứng của cioramin với natri salixylat xảy ra ở độ pH 12,6 có sự tham gia của natri nitroprusiat. Bất kỳ chất cloramin nào có mặt trong mẫu thử cũng đều được xác định. Natri xitrat có trong thuốc thử để cản sự nhiễn do các cation, đặc biệt là canxi và magie.

Trong nghiên cứu này, đường chuẩn được xây dựng ở các điểm nồng độ amoni ở mức 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; và 1 mg/L.



Bảng 2. 2. Các nồng độ và bước sóng đường chuẩn đo amoni.

Hình 2. 6. Biểu đồ thể hiện đường chuẩn amoni đo tại bước sóng 659 nm Qua đó, ta thu được phương trình tính toán nồng độ amoni trong khoảng từ 0 đến 1 mg/L như sau:

$$C = 1,3034A + 0,0005$$

Trong đó, C: là nồng độ amoni, mg/L

A: quang phổ đo được tại 659 nm

Trong nghiên cứu này, nồng độ COD được xác định bằng Phương pháp xác định nhu cầu oxi hóa học theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6491:1999 [42]. Phương pháp này được áp dụng cho các loại nước có giá trị COD từ 30 mg/L đến 700 mg/L với hàm lượng Clorua không vượt quá 1.000 mg/L.

Cho 2 mL mẫu thử vào bình phản ứng, thêm 1 mL kali dicromate, sau cùng là 3 mL bạc sun phát vào ống sinh hàn. Đưa hỗn hợp phản ứng tới bếp nung mẫu. Mẫu được nung ở nhiệt độ 150 °C trong 2h. Sau 2h, đợi mẫu nguội và tiến hành chuẩn độ mẫu với 1 giọt chất chỉ thị màu.

Nhu cầu oxi hóa học COD (mg/L) được tính theo công thức:

$$C_{COD} = \frac{8000 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_0}$$

trong đó:

c là nồng độ của sắt (II) amoni sunfat

 V_o là thể tích của phần mẫu thử (mL)

 V_1 là thể tích của sắt (II) amoni sunfat sử dụng khi chuẩn độ mẫu trắng (mL)

V₂ là thể tích sắt (II) amoni sunfat sử dung khi chuẩn độ mẫu thử

2.2.4. Phương pháp tính toán

Trong nghiên cứu này, thời gian tiếp xúc với vật liệu, tức thời gian dòng nước thải đi qua các kẽ hở, lỗ xốp rỗng của lớp vật liệu (Emty bed contact time – EBCT) được tính như sau:

EBTC =
$$\frac{V_e}{Q_L} \times 100$$
 (%) (2.1)

Trong đó:

 V_e : là thể tích khe rỗng của lớp vật liệu, được xác định dựa trên lớp thể tích vật liệu nhồi và độ rỗng của vật liệu

 Q_L : là lưu lượng nước thải đi vào cột hấp phụ

Mô hình hấp phụ Thomas:

Mô hình hấp phụ Thomas là một trong những mô hình động học hấp phụ

được áp dụng trong tính toán và đánh giá quá trình hấp phụ của một chất trong dòng chảy tiếp diễn, được dựa trên giả định quá trình hấp phụ tiếp diễn tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir (quá trình hấp phụ động, có tốc dộ hấp phụ và giải hấp bằng nhau khi đạt trạng thái cân bằng) và động lực hấp phụ tuân theo mô hình động học phản ứng thuận nghịch bậc hai (second-order reversible reaction kinetics) và không xảy ra quá trình phân tán dọc trục (no axial dispersion) [38, 39].

Phương trình của mô hình hấp phụ Thomas Langmuir được trình bày dưới đây:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + exp\left[\frac{k_{TH}q_om}{Q} - k_{TH}C_ot\right]}$$
(2.2)

Trong đó:

Ct: nồng độ chất ô nhiễm tại mẫu nước đầu ra (mg/L) tại thời điểm t

C_o: nồng độ chất ô nhiễm tại nước đầu vào (mg/L)

Q: lưu lượng nước trong cột lọc (mg/L)

m: khối lượng vật liệu hấp phụ trong cột (g)

t: thời gian (phút)

k_{TH}: hằng số động học hấp phụ Thomas (L/mg.phút)

 q_o : dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình Thomas (mg/g)

Để xác định các hệ số trong mô hình hấp phụ Thomas, phương trình (2.2) được chuyển về dạng tuyến tính như sau:

$$\ln\left(\frac{c_o}{c_t} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_om}{Q} - k_{TH}C_ot \quad (2.3)$$

Mô hình hấp phụ Yoon-Nelson:

Mô hình hấp phụ Yoon-Nelson là mô hình đơn giản hơn, ban đầu được xây dựng dựa trên quá trình hấp phụ hơi nước và khí gas trong than hoạt tính **[43].** Sau này, bên cạnh mô hình Thomas, mô hình Yoon-Nelson đã dược sử dụng nhiều hơn do độ chính xác cao trong sử dụng mô hình này để tính toán các tham số dự đoán từ các dữ liệu thử nghiệm thu được. Mô hình Yoon-Nelson giả định sự giảm xác suất của từng chất hấp phụ được hấp phụ tỉ lệ với

xác suất hấp phụ và xác suất đột phá của nó trên vật liệu hấp phụ [44]. Phương trình mô hình Yoon-Nelson được trình bày dưới đây:

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(\tau - t)]}$$
(2.4)

Trong đó:

 $C_t :$ nồng độ chất ô nhiễm tại mẫu nước đầu ra (mg/L) tại thời điểm t(phút)

C_o: nồng độ chất ô nhiễm tại nước đầu vào (mg/L)

t: thời gian (phút)

k_{YN}: hằng số động học hấp phụ Yoon-Nelson (phút⁻¹)

 τ : là thời gian cần thiết để đạt được điểm đột phá 50% của chất hấp phụ (phút)

Để xác định các hệ số trong mô hình hấp phụ Thomas, phương trình (2.4) được chuyển về dạng tuyến tính như sau:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_o - c_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} (2.5)$$

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TÍNH CHẤT Ô NHIỄM AMONI VÀ COD CỦA NƯỚC RỈ RÁC DÙNG CHO QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ CỘT

Tính chất ô nhiễm amoni và COD trong nước rỉ rác trước và sau các bước tiền xử lý được so sánh với ngưỡng QCVN 25:2009/BTNMT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải bãi chôn lấp cột A được thế hiện trong Bảng 3.1 dưới đây [45].

Bảng 3. 1. Tính chất ô nhiễm amoni và COD của mẫu nước rỉ rác trước và sau quá trình tiền xử lý

Thông số	Nước rỉ rác	Sau sục khí	Sau keo tụ + Fenton	QCVN 25:2009/BTNMT cột A [45]
pН	7,3	7,5	6,8	-
NH_{4}^{+} (mg/L)	634 ± 30	102 ± 8	$100,0 \pm 3$	5
COD (mg/L)	2.034 ± 100	$1.918,7 \pm 30$	$266,6 \pm 6$	50

Nồng độ amoni và COD trong nước rỉ rác ban đầu ở ngưỡng lần lượt là 2.034 ± 100 and 634 ± 30 mg/L khi đưa về phòng thí nghiệm. Để mô phỏng tính chất ô nhiễm amoni và COD của nước rỉ rác sau quá trình xử lý hóa lý bậc 2, nước rỉ rác được tiền xử lý bằng các quy trình stripping, keo tụ sử dụng PAC và oxi hóa bậc cao bởi Fenton. Quá trình stripping được thực hiện bằng cách sục khí đối với nước rỉ rác sau khi nâng pH của nước thải lên 11. Sau khi nồng độ amoni đạt tới ngưỡng xấp xỉ 100 mg/L, quá trình sục khí dừng lại và ổn định hóa pH của nước thải về trung tính trước khi tiến thành keo tụ sử dụng PAC (poly-aluminum chloride) ở liều lượng 500 mg/L. Tiếp theo đó tiến hành quá trình xử lý Fenton (100 mg/L H₂O₂ và 400 mg/L FeSO₄) để tiếp tục xử lý COD về mức phù hợp. Sau quá trình tiền xử lý, nồng đọ amoni và COD giảm xuống còn 266,6 and 100 mg/L. Mặc dù đã được xử lý xuống đáng kể sau quá trình tiền xử lý, nhưng hai chỉ tiêu ô nhiễm trên vẫn còn cao hơn nhiều lần so với tiêu chuẩn QCVN 25:2009/BTNMT cột A.

3.2. ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT ĐỘ XỐP, CẤU TRÚC BỀ MẶT, VÀ NHÓM CHỨC TRONG VẬT LIỆU

Tính chất về diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp của vật liệu A-BFS3 và MS20 được thể hiện trong bảng 3.2. Vật liệu A-BFS3 được tổng hợp từ quá trình biến tính axit đối với xỉ lò cao, và MS20 được tổng hợp từ quá trình biến

tính xỉ thép với NaOH. Tương tự như ở các nghiên cứu trước đây về biến tính vật liệu hấp phụ, việc biến tính và dung dịch axit hay kiềm đều ít nhiều cải thiện diện tích bề mặt của các vật liệu hấp phụ [5, 6]. Diện tích bề mặt của A-BFS3 và MS20 lần lượt là 2,3057 m²/g và 2,4150 m²/g. Độ xốp của hai vật liệu hấp phụ này thấp hơn tương đối so với các vật liệu than hoạt tính biến tính và vật liệu composite từ các nghiên cứu trước đây [27] [46, 47]. Việc hạn chế trong tính chất xốp của xỉ thép so với các vật liệu hấp phụ thông thường khác trong nghiên cứu của Plaza và cộng sự [48].

Vật liệu	Diện tích bề mặt riêng (m²/g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Kích thước lỗ xốp trung bình (nm)	TLTK
Xỉ thép	1,8997	0,007638	16,5496	[49]
MS20	2,4150	0,010193	16,9833	-
Xỉ lò cao	0,0895	0,000938	17,9425	[6]
A-BFS3	2,3057	0,009720	18,2062	-
Vật liệu composite	60,94	-	-	[27]
KOH-biochar	712,07	0,4082	-	[46]
HCl-Than hoạt tính	1.417	0,2946	-	[47]

Bảng 3. 2. So sánh diện tích bề mặt riêng và đặc trưng lỗ xốp của vật liệu A-BFS3 và MS20 với các nghiên cứu trước đây.

Ånh chụp SEM ở kích thước 100 μm của vật liệu A-BFS3 và MS20 cũng được thể hiện trong hình 3.1 dưới đây. Trong hình ảnh cho thấy cả hai vật liệu A-BFS3 và MS20 tồn tại dưới dạng vụn nhỏ và các hạt xỉ. Hình ảnh cũng thể hiện tính chất lỗ xốp hạn chế so với các vật liệu than hoạt tính và than sinh học. Bề mặt của vật liệu MS20 có độ nhám và sần sùi hơn so với vật liệu A-BFS3.



Hình 3. 1. Ảnh chụp SEM của A-BFS3 (trái) và MS20 (phải)

Các vật liệu cũng được phân tích, xác định thành phần nhóm chức trên bề mặt bởi phổ FT-IR trong hình 3.2 dưới đây. Đối với vật liệu A-BFS3, đỉnh dải hấp thụ bước sóng từ 468 – 503 cm⁻¹ thể hiện sự hiện diện của liên kết O-Si-O. Đỉnh nhỏ ở bước sóng 682 cm⁻¹ cũng là thể hiện của cầu nối Si-O-Si(Al) phổ biến trong các vật liệu chứa Aluminum silicate. Đinh có cường độ mạnh nhất ở bước sóng 961 cm⁻¹ càng thể hiện rõ phần lớn aluminum silicate trong vật liệu A-BFS3 nó biểu hiện cho sự hiện diện của dao động kéo giãn liên kết Si(Al)-O không đối xứng. Sự hiện diện của liên kết hydro H-O-H cũng được thể hiện ở đỉnh bước sóng 3.400 cm⁻¹. Phổ FT-IR của vật liệu A-BFS3 có phần lớn tương đồng với các vật liệu xỉ lò cao biến tính với đá bazan trong nghiên cứu của Didamony và cộng sự (2012) [50]. Đặc biệt, các liên kết có trong vật liệu A-BFS3 rất tương đồng với khoáng zeolite tự nhiên, một vật liệu có bề mặt phân cực với khả năng hấp phụ amoni tương đối tốt trong các nghiên cứu trước đây [6, 51].

Đối với phổ FT-IR của vật liệu MS20, các đỉnh có cường độ hấp phụ nổi bật xuất hiện ở các đỉnh 3.400 cm^{-1} , 1.450 cm^{-1} , và 1.000 cm^{-1} . Đỉnh ở bước sóng 3400 cm^{-1} thể hiện sự hiện diện với số lượng lớn các gốc hydroxyl do sự hình thành của hydroxit kim loại ở bề mặt xỉ thép [52]. Mặt khác, đỉnh cường độ lớn ở 1.000 cm^{-1} thể hiện sự biến dạng gốc hydroxyl và cũng thể hiện sự có mặt của liên kết Si-O tương tự ở vật liệu silica và silicate [52]. Sự hiện diện của ion CO_3^{2-} có thể được thể hiện qua liên kết C-O qua đỉnh cường độ cao ở bước sóng 1450 cm⁻¹ [53]. Sự biến dạng trong liên kết C-O cũng được thể hiện tại đỉnh ở dải bước sóng 875 cm⁻¹ [53]. Sự hiện diện của gốc OH trong vật liệu MS20 có thể là yếu tố quan trọng trong hấp phụ COD khi nó có khả năng tạo liên kết với các hợp chất của axit humic là chất ô nhiễm hữu cơ chính trong thành phần nước rỉ rác [5, 48].



Hình 3. 2. Phổ FT-IR của vật liệu A-BFS3 (đường kẻ đứt) và MS20 (đường liền) **3.3. KẾT QUẢ XỬ LÝ AMONI BẰNG CỘT LỌC A-BFS3**



Hình 3. 3. Kết quả thí nghiệm hấp phụ amoni ở các dải lưu lượng nước thải từ 2,5 đến 20 mL/phút

Kết quả thí nghiệm hấp phụ amoni bằng cột lọc vật liệu A-BFS3 ở các mức lưu lượng khác nhau được thể hiện trong Hình 3.2. Nồng độ amoni đầu vào trong nước rỉ rác sau tiền xử lý ở mức 100 mg/L. Lượng vật liệu A-BFS3 sử dụng là 160 g mỗi thí nghiệm với thể tích khe rỗng lớp vật liệu là 70,7 mL. Thời gian tiếp xúc với lớp vật liệu của nước thải dao động từ 3,45 đến 28,28 phút tương ứng với lưu lượng nước thải giảm dần từ 20 mL/phút xuống 2,5 mL/phút. Kết quả cho thấy, với các mức lưu lượng khác nhau thì hình thái đột phá của quá trình hấp phụ amoni trong cột lọc A-BFS3 cũng khác nhau. Ở lưu lượng dòng chảy càng lớn thì thời gian đạt đột phá càng nhanh. Lưu ý rằng điểm đột phá trong nghiên cứu này được xác định ở ngưỡng nồng độ amoni đầu ra bắt đầu vượt quá 5 mg/L theo ngưỡng cột A QCVN25:2009/BTNMT nhằm đánh giá hiệu quả xử lý của cột lọc A-BFS3 đối với đối tượng nước rỉ rác [45]. Do đó, thời gian hoạt động hiệu quả của cột lọc được tính từ thời điểm t = 0 cho tới ngưỡng t tại mốc Ct/Co chạm ngưỡng 0.05.



Hình 3. 4. Mối tương quan giữa ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc (EBCT) với thời gian hiệu quả của cột lọc A-BFS3 xử lý amoni đạt tiêu chuẩn QCVN 25:2009/BTNMT cột A (m = 160g, nồng độ hiệu quả C_t = 5 mg/L)

Thời gian hiệu quả cột lọc được ghi nhận dài nhất với 95% hiệu suất xử lý trong suốt 480 phút (tương ứng với 1200 mL nước rỉ rác được xử lý) với lưu lượng đầu vào $Q_L = 2,5$ mL/phút (tương ứng với thời gian tiếp xúc EBTC = 28,28 phút). Thời gian hiệu quả giảm dần khi lưu lượng nước thải ở mức cao hơn, xuống còn 150 phút (750 mL nước rỉ rác được xử lý) ở lưu lượng Q_L = 5 mL/phút (tương ứng EBCT = 14,14 phút), và giảm xuống thấp hơn ở tốc độ 10 và 20 mL/phút (Hình 3.2). Hiện tượng này là hệ quả của thời gian tiếp xúc giữa nước thải và lớp vật liệu bị hạn chế ở lưu lượng cao dẫn đến giảm dung lượng hấp phụ của vật liệu, điều này tương tự như kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ trong thí nghiệm mẻ trước đó [6]. Thậm chí, hiện tượng này còn còn làm giảm hiệu quả xử lý của cột lọc đi nhiều hơn nữa so với thí nghiệm mẻ do việc tăng lưu lượng đồng nghĩa với việc tăng tải lượng chất ô nhiễm vào hệ hấp phụ. Thời gian tiếp xúc không tối ưu sẽ dẫn đến các ion NH_4^+ bị thoát ra khỏi cột lọc trước khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng. Thời gian hiệu quả của cột lọc giảm mạnh từ 480 phút xuống 5 phút khi thời gian tiếp xúc giữa nước thải và vật liệu A-BFS3 giảm từ 28,28 xống 3,54 phút.



Hình 3. 5. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Thomas trong hấp phụ amoni từ nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS3.

Số liệu thực nghiệm từ thí nghiệm hấp phụ amoni trong nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS3 được tính toán với mô hình hấp phụ Thomas và thể hiện trong hình 3.4. Kết quả cho thấy, ở cả bốn tốc độ lưu lượng, các thí nghiệm đều có kết quả khá tương thích với mô hình Thomas ($\mathbb{R}^2 = 0.90 \sim 0.99$). Điều

này thể hiện quá trình hấp phụ amoni trên vật liệu A-BFS3 xảy ra đồng nhất và tuân theo phản ứng động học bạc 2. Hằng số động học Thomas k_{TH} dao động từ 4,60 × 10⁻⁵ đến 4,02 × 10⁻⁴ L/mg.phút, tăng lên gần 10 lần theo tốc độ lưu lượng từ 2,5 đến 20 mL/phút. Sự tăng lên của giá trị k_{TH} thể hiện quá trình truyền khối xảy ra mạnh hơn giữa pha lỏng và pha rắn. Cụ thể trong thí nghiệm này, khi lưu lượng nước thải ở mức cao, thì tốc độ chuyển dịch amoni ở nước thải lên vật liệu A-BFS3 xảy ra nhanh hơn nhiều lần ở lưu lượng nước thải cao. Tuy nhiên, giá trị q₀ lại có xu hướng thay đổi ngược lại khi lưu lượng dòng chảy thay đổi. Dung lượng hấp phụ cực đại Thomas giảm đi gần 2 lần (1,63 xuống 0,92 mg/g) khi lưu lượng tăng từ 2,5 lên 20 mL/phút (Bảng 3.3). Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự hạn chế trong thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và vật liệu hấp phụ. Dung lượng hấp phụ cực đại Thomas đạt 1,63 mg/g ở thời gian tiếp xúc cột 28,28 phút có sự tương đồng với dung lượng hấp phục cực đại Langmuir (1,81 mg/g trong 30 phút) trong thí nghiệm mẻ đối với vật liệu A-BFS3 [6].



Hình 3. 6. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Yoon-Nelson trong hấp phụ amoni từ nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS3.

Tương tự như mô hình Thomas, số liệu hấp phụ amoni từ nước rỉ rác với cột hấp phụ sử dụng vật liệu A-BFS3 có độ tương thích tương đối cao đối với mô hình Yoon-Nelson ($\mathbb{R}^2 = 0,90 \sim 0,99$) (Hình 3.5). Hằng số động học hấp phụ Yoon-Nelson k_{YN} cũng tăng dần (0,0046 - 0,0402 phút⁻¹), thể hiện sự tăng cường trong truyền khối khi tăng lưu lượng nước thải (2,5 - 20 mL/phút) vào hệ cột lọc (Bảng 3.3). Giá trị τ cũng đồng thời giảm mạnh từ 1.042 phút đến 74 phút khi tăng lưu lượng vào hệ lọc, thể hiện rằng lưu lượng nước thải là yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến hình thái đột phá trong thí nghiệm hấp phụ amoni sử dụng cột lọc A-BFS3.

0	EBCT	Mô hình Thomas			Mô hình Yoon-Nelson				
$Q_{\rm L}$		k _{TH}	$\mathbf{q}_{\mathbf{o}}$	\mathbf{R}^2	k _{YN}	τ	$ au_{ m exp}$	\mathbf{R}^2	
mL/min	phút	L/mg,phút	mg/g	-	phút ⁻¹	phút	phút	-	
2,5	28,28	$4,60 \times 10^{-5}$	1,63	0,959	0,0046	1042	1020	0,959	
5	14,14	$1,17 \times 10^{-4}$	1,05	0,937	0,0117	335	360	0,936	
10	7,07	$2,35 \times 10^{-4}$	0,94	0,910	0,0235	150	180	0,909	
20	3,54	$4,02 \times 10^{-4}$	0,92	0,996	0,0402	74	90	0,996	

Bảng 3. 3. Các thông số tính toán từ mô hình Thomas và Yoon-Nelson từ kết quả thực nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác bằng cột lọc A-BFS3

Bảng 3.4 thể hiện sự so sánh của vật liệu A-BFS3 với các vật liệu hấp phụ amoni từ các nghiên cứu trước trong thí nghiệp hấp phụ tiếp diễn sử dụng cột lọc. Dung lượng hấp phụ đột phá của A-BFS3 đối với amoni trong thí nghiệm này ở mức tương đồng với vật liệu zeolite trước đó (1,08 - 1,78 mg/g)dù được dùng với đối tượng nước thải có nồng độ đầu vào tương đối lớn [54, 55]. Tuy nhiên, giá trị này vẫn còn rất hạn chế so với các vật liệu composite tổng hợp có diện tích bề mặt lớn và khả năng trao đổi ion vượt trội hơn [56]

Vật liệu hấp phụ	Nồng độ amoni trong nước thải (mg/L)	Dung lượng hấp phụ đột phá (mg/g)	TLTK
A-BFS3	100	0,92 - 1,63	-
Zeolite Úc	34,3	1,78	[54]
Zeolite Thổ Nhĩ kỳ	12	1,08	[55]
Vật liệu composite tổng hợp	1640	4,46	[56]



Hình 3. 7. Kết quả thí nghiệm hấp phụ COD ở các dải lưu lượng nước thải từ 2,5 đến 20 mL/phút

Kết quả thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột lọc vật liệu MS20 ở các mức lưu lượng khác nhau được thể hiện trong Hình 3.6. Thí nghiệm được thực hiện ở nồng độ COD đầu vào bằng 266,6 mg/L, 160g vật liệu MS20, thể tích rỗng lớp vật liệu V_e bằng 45,4 mL. Kết quả cho thấy hình thái đột phá của quá trình hấp phụ tiếp diễn COD dịch chuyển dần về bên trái, tức thời gian hiệu quả cột lọc giảm dần, khi lưu lượng nước thải Q_L tăng dần từ 2,5 lên 20 mL/phút. Điểm đột phá đánh dấu thời gian hiệu quả trong thí nghiệm hấp phụ COD trong nước rỉ rác được đặt ở ngưỡng Ct/Co = 0,19 tương ứng với nồng độ COD sau hấp phụ Ct = 50 mg/L theo QCVN 25:2009/BTNMT giá trị cột A [45]. Ở lưu lượng nước thải Q_L = 2,5 mL/phút, hiệu quả xử lý 81,24 % duy trì trong thời gian lâu nhất ở mức 240 phút (tương ứng với 675 mL nước rỉ rác) nước rỉ rác đầu ra đạt tiêu chuẩn COD cột A theo QCVN 25:2009/BTNMT.



Hình 3. 8. Mối tương quan giữa ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc (EBCT) với thời gian hiệu quả của cột lọc MS20 xử lý COD đạt tiêu chuẩn QCVN 25:2009/BTNMT cột A (m = 160g, nồng độ hiệu quả $C_t = 50$ mg/L)

Thời gian hiệu quả của cột lọc MS20 trong hấp phụ COD từ nước rỉ rác giảm mạnh từ 240 phút xuống còn 10 phút khi tăng lưu lượng nước thải Q_L từ 2,5 lên 20 mL/phút (tương ứng với thời gian tiếp xúc lớp vật liệu giảm EBCT giảm từ 18,18 phút xuống 2,27 phút) (Hình 3.7). Điều này được giải thích bởi quá trình truyền khối có thể được đẩy nhanh khi tăng lưu lượng đầu vào, dẫn đến quá trình hấp phụ dịch chuyển nhanh hơn đến điểm đột phá. Lưu lượng nước thải cao cũng gây nên hiện tượng hỗn loạn trong hình thái dòng chảy trong cột lọc và thời gian tiếp xúc ngắn hơn dẫn đến quá trình giao thoa giữa pha rắn và pha lỏng bị hạn chế [49]. Thời gian hiệu quả của cột lọc ở $Q_L = 2,5$ mL/phút trong thí nghiệm này thậm chí cao hơn nhiều lần đối với vật liệu composite trong thí nghiệm của Halim và cộng sự (2010) [56]. Lưu ý rằng Halim và cộng sự lựa chọn đối tượng nước rỉ rác không qua công đoạn tiền xử lý (COD = 2.257 mg/L) dù cho lượng vật liệu hấp phụ và kích thước cột lọc lớn hơn gấp 2 lần cột lọc chứa MS20 trong nghiên cứu này.



Hình 3. 9. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Thomas trong hấp phụ COD từ nước rỉ rác bằng cột lọc MS20.

Số liệu thực nghiệm của thí nghiệm hấp phụ COD trong hệ cột lọc vật liệu MS20 cũng được tính toán với mô hình hấp phụ Thomas với biểu đồ tuyến tính được thể hiện trong Hình 3.8. Giá trị R² ở bốn chế độ lưu lượng dao động từ 0,825 đến 0,964 cho thấy giá trị thực nghiệm thu được gần như tương đồng với mô tình hấp phụ Thomas. Việc số liệu tương đồng với mô hình Thomas một lần nữa thể hiện các kết quả thu được từ nghiên cứu đối với vật liệu MS20 trước đó dưới dạng hấp phụ mẻ, khi MS20 có chỉ số tương quan đối với mô hình đẳng nhiệt Langmuir (R² = 0,995) và mô hình giả động học bậc 2 (R² = 0,983) [5]. Hằng số động học Thomas k_{YN} tăng lên từ 1,95 × 10^{-5} đến 1,87 × 10^{-4} L/mg.phút khi lưu lượng nước thải tăng lên từ 2,5 đến 20 mL/phút (Bảng 3.5). Ngược lại, dung lượng hấp phụ Thomas q₀ lại có sự sự

giảm từ 2,36 xuống 1,37 mg/g khi tăng lưu lượng nước thải. Điều này có thể giải thích tương tự như trong thí nghiệm hấp phụ amoni trong cột nhồi A-BFS3, với sự rút ngắn của thời gian tiếp xúc giữa nước thải, sự nhiễu loạn dòng chảy và hiệu ứng rửa trôi có thể làm giảm dung lượng hấp phụ COD của vật liệu MS20. Mặt khác, lưu lượng dòng chảy lớn vẫn thể hiện tốc độ truyền khối lớn hơn trong quá trình hấp phụ với giá trị k_{TH} tăng do áp lực tiếp xúc giữa chất hấp phụ và vật liệu hấp phụ ở lưu lượng nước thải lớn [**38**].



Hình 3. 10. Biểu đồ tuyến tính mô hình hấp phụ Yoon-Nelson trong hấp phụ COD từ nước rỉ rác bằng cột lọc MS20.

Đối với mô hình Yoon-Nelson, việc tăng lưu lượng nước thải cũng đem lại sự thay đổi trong hằng số động học k_{YN} và chỉ số τ Bảng 3.5. Giá trị k_{YN} tăng mạnh từ 0,0052 lên 0,0498 phút⁻¹, cũng thể hiện tốc độ truyền khối xảy ra nhanh hơn ở điều kiện nước thải lưu lượng lớn. Điều này đồng nghĩa với việc thời gian đột phá sẽ sớm xảy ra hơn khi giá trị τ giảm dần từ 566 xuống còn 41 phút khi lưu lượng nước thải tăng lên từ 2,5 lên 20 mL/phút (Bảng 3.5). Hiện tượng này có thể giải thích là do sự gắn kết, bám dính của các chất hữu cơ sẽ đạt trạng thái cân bằng ở ngưỡng dung lượng hấp phụ cao hơn khi thời gian tiếp xúc giữa pha lỏng và pha rắn được kéo dài. Ảnh hưởng của việc thay đổi lưu lượng trong hấp phụ cột tiếp diễn có phần tương đồng với ảnh hưởng của việc thay đổi chiều cao cột lọc ở các thí nghiệm trước đây trong hấp phụ kim loại nặng và COD khi thay đổi thông số này cũng ảnh hưởng tới thời gian tiếp xúc của nước thải và vật liệu hấp phụ [57, 58].

Bảng 3. 5. Các thông số tính toán từ mô hình Thomas và Yoon-Nelson từ kết quả thực nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác bằng cột lọc MS20

Q _L	EBCT	Mô hình Thomas			Mô hình Yoon-Nelson			
		k _{TH}	$\mathbf{q}_{\mathbf{o}}$	\mathbf{R}^2	k _{YN}	τ	$ au_{ m exp}$	\mathbf{R}^2
mL/min	phút	L/mg,phút	mg/g	mL/min	phút ⁻¹	phút	phút	-
2,5	18,16	$1,95 \times 10^{-5}$	2,36	0,926	0,0052	566	480	0,926
5	9,08	$4,76 \times 10^{-5}$	1,72	0,825	0,0127	207	180	0,825
10	4,54	$1,14 \times 10^{-4}$	1,46	0,956	0,0304	88	90	0,956
20	2,27	$1,87 \times 10^{-4}$	1,37	0,964	0,0498	41	45	0,964

Sự so sánh giữa hiệu quả hấp phụ cột của vật liệu MS20 và các vật liệu xử lý COD từ nghiên cứu trước đây được thể hiện ở bảng 3.6. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ của MS20 có phần vượt trội hơn than hoạt tính và gần tiệm cận với vật liệu composite dù nồng độ đầu vào nước thải ở thí nghiệm này có phần thấp hơn [56, 58].

Bảng 3. 6. So sánh các vật liệu hấp phụ amoni dùng trong cột lọc

Vật liệu hấp phụ	Nồng độ amoni trong nước thải (mg/L)	Dung lượng hấp phụ đột phá (mg/g)	TLTK
MS20	266,6	1,37 - 2,36	-
Than hoạt tính	579	0,07	[58]
Vật liệu composite	2.257	3,23	[56]

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Trong phạm vi của luận văn đã tập trung nghiên cứu nội dung về khả năng hấp phụ amoni và COD trong cột lọc sử dụng vật liệu xỉ thép và xỉ lò cao biến tính. Trên cơ sở những kết quả thu được có thể rút ra được một số kết luận chính như sau:

(1) Cột lọc sử dụng vật liệu A-BFS3 ở mức 160g có thể xử lý nước rỉ rác chứa 100 mg/L amoni trong 480 phút (tương ứng với hiệu suất 95% đối với 1200 mL) đạt tiêu chuẩn cột A QCVN 25:2009/BTNMT giá trị amoni ở chế độ lưu lượng 2,5 mL/phút

(2) Cột lọc sử dụng vật liệu MS20 ở mức 160g có thể xử lý nước rỉ rác chứa 266,6 mg/L COD trong 240 phút (tương ứng với hiệu suất 81,24% đối với 600 mL) đạt tiêu chuẩn cột A QCVN 25:2009/BTNMT giá trị COD ở chế độ lưu lượng 2,5 mL/phút

(3) Yếu tố lưu lượng nước thải có ảnh hưởng rất lớn đối với mô hình xử lý amoni và COD trong cột lọc hấp phụ sử dụng A-BFS3 và MS20. Cụ thể, việc tăng lưu lượng sẽ làm giảm thời gian tiếp xúc giữa nước thải và lớp vật liệu, tăng tải lượng chất ô nhiễm vào cột, dẫn đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu bị hạn chế. Đồng thời, tăng lưu lượng còn đẩy nhanh quá trình truyền khối, dẫn đến đẩy nhanh quá trình hấp phụ đến ngưỡng đột phá, gây bão hòa nhanh cho vật liệu hấp phụ với dung lượng hấp phụ thấp.

(4) Số liệu thực nghiệm hấp phụ amoni và COD trong cột lọc sử dụng A-BFS3 và MS20 có sự tương quan tốt với cả 2 mô hình hấp phụ động Thomas và Yoon-Nelson ($R^2 = 0,825 \sim 0,996$). Tính theo mô hình Thomas, dung lượng hấp phụ amoni của A-BFS3 đạt từ 0,92 - 1,63 mg/g, dung lượng hấp phụ COD của MS20 đạt từ 1,37 - 2,36 mg/g. Các giá trị thông số ở cả 2 mô hình Thomas và Yoon-Nelson cũng bị ảnh hưởng nhiều bởi thay đổi lưu lượng nước thải.

(5) Kết quả đã cho thấy hiệu quả nhất định trong xử lý amoni và COD từ nước rỉ rác sử dụng cột lọc với vật liệu tổng hợp từ xỉ lò cao và xỉ thép ở điều kiện tối ưu về thời gian tiếp xúc và lưu lượng nước thải. Kết quả này mang ý nghĩa kế thừa thành công quy trình tổng hợp vật liệu hấp phụ từ những nghiên cứu trước đây, và cũng là tiền đề để triển khai ứng dụng hai vật liệu này trong ứng dụng vật liệu A-BFS3 và MS20 trong xử lý nước thải ở quy mô thực tế.

KIÉN NGHỊ

Các thông số về dung lượng hấp phụ của hai vật liệu từ xỉ thép này có thể so sánh được với các vật liệu ở nghiên cứu tương tự về xử lý amoni và COD. Nghiên cứu này cũng cho thấy khả năng ứng dụng của 2 vật liệu A-BFS3 và MS20 ở nghiên cứu trước hoàn toàn có thể ứng dụng với chế độ vận hành thực tế với đối tượng nước rỉ rác. Các số liệu thu được trong nghiên cứu này sẽ là tiền đề để tính toán, thiết kế hệ lọc quy mô lớn ứng dụng trong thực tế. Tuy nhiên, hướng nghiên cứu tiếp theo sẽ cần phải tập trung vào khả năng tái sinh, hoàn lưu của vật liệu sau khi đã hấp phụ bão hòa, đồng thời việc nghiên cứu các thí nghiệm về đóng bánh, đánh giá mức rò rỉ ô nhiễm sau đóng bánh cũng cần được lưu ý trong tương lai. Từ đó, xây dựng được mô hình tái chế, tái sử dụng khép kín đối với nguồn chất thải xỉ lò cao và xỉ thép hướng tới kéo dài giá trị của vật chất.



Hình 4. 1. Mô hình ứng dụng xỉ từ sản xuất thép trong xử lý nước thải

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen Y.-L., Lin C.-T. - Recycling of Basic Oxygen Furnace Slag as a Raw Material for Autoclaved Aerated Concrete Production. Sustainability, **12** (2020)

2. Marco A., Esplugas S., Saum G. - How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. Water Science and Technology, **35** (1997) 321-327.

3. Phuoc N. V., Hanh L. T. D., Minh H. N., Son L. M., Hoa N. T., Son N. K. -Tái chế xỉ thép lò hồ quang điện làm thành phần phụ gia khoáng xi-măng. Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây Dựng, **2** (2014) 49-56.

4. Trần Thị Thu Trang Y. C., Shen Shuo, Lê Minh Hiệp - Nghiên cứu khảo sát và đánh giá các điều kiện ảnh hưởng xỉ thép hấp phụ và loại bỏ arsen trong nước. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Biển, **32** (2015) 280-287.

5. Trinh V. T., Do V. M., Nguyen T. M., Pham T. D., Van H. T., Trinh V. M. -Study on the recycle of steel slag as an adsorbent for COD removal in pulp mill wastewater. Vietnam Journal of Science and Technology, **60** (2022) 675-690.

6. Trinh M. V., Nguyen T. M., Nguyen T. P. T., Phung L. P., Trinh V. T. -Study on Recycle of Granulated Blast-Furnace Slag as an Adsorbent for Ammonium Remediation in Wastewater. International Forum on Green Technology and Management, **Session 1** (2021) 26.

7. Hoornweg D., Bhada-Tata P. - What a waste: a global review of solid waste management. (2012)

8. Torretta V., Ferronato N., Katsoyiannis I. A., Tolkou A. K., Airoldi M. -Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review. Sustainability, 9 (2016) 9.

9. Bashir M. J., Aziz H. A., Yusoff M. S., Aziz S. Q. - Color and chemical oxygen demand removal from mature semi-aerobic landfill leachate using anion-exchange resin: An equilibrium and kinetic study. Environmental engineering science, **29** (2012) 297-305.

10. Aziz S. Q. - Produced Leachate from Erbil Landfill Site, Iraq: Characteristics, Anticipated Environmental Threats and Treatment.(2013)

11. Mukherjee S., Mukhopadhyay S., Hashim M. A., Sen Gupta B. -Contemporary environmental issues of landfill leachate: assessment and remedies. Critical reviews in environmental science technology, **45** (2015) 472-590.

12. Reshadi M. A. M., Bazargan A., McKay G. - A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption. Science of The Total Environment, **731** (2020) 138863.

13. Bashir M. J., Aziz H. A., Aziz S. Q., Abu Amr S. S. - An overview of electro-oxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment. Desalination and Water treatment, **51** (2013) 2170-2184.

14. Renou S., Givaudan J., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. - Landfill leachate treatment: Review and opportunity. Journal of hazardous materials, **150** (2008) 468-493.

15. Doulia D., Leodopoulos C., Gimouhopoulos K., Rigas F. - Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. Journal of Colloid Interface Science, **340** (2009) 131-141.

16. Jones M. N., Bryan N. D. - Colloidal properties of humic substances. Advances in colloid interface science, **78** (1998) 1-48.

17. Zhao L., Luo F., Wasikiewicz J. M., Mitomo H., Nagasawa N., Yagi T., Tamada M., Yoshii F. - Adsorption of humic acid from aqueous solution onto irradiation-crosslinked carboxymethylchitosan. Bioresource Technology Reports, **99** (2008) 1911-1917.

18. Dong C., Chen W., Liu C. - Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution. Applied Surface Science, **292** (2014) 1067-1076.

19. Tatsi A., Zouboulis A. J. A. i. E. R. - A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **6** (2002) 207-219.

20. Carley B., Mavinic D. - The effects of external carbon loading on nitrification and denitrification of a high-ammonia landfill leachate. Research Journal of the Water Pollution Control Federation, (1991) 51-59.

21. Leite V. D., Barros A. J., Lopes W. S., Sousa J. T. d. - Ammonia nitrogen desorption from sanitary landfill leachate in filling towers. Engenharia Agrícola, **34** (2014) 542-553.

22. Gao J., Oloibiri V., Chys M., Audenaert W., Decostere B., He Y., Van Langenhove H., Demeestere K., Van Hulle S. W. H. - The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, **14** (2015) 93-122.

23. Tatsi A. A., Zouboulis A. I., Matis K. A., Samaras P. - Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere, **53** (2003) 737-744.

24. Lopez A., Pagano M., Volpe A., Claudio Di Pinto A. - Fenton's pretreatment of mature landfill leachate. Chemosphere, **54** (2004) 1005-1010.

25. Kang Y. W., Hwang K.-Y. - Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Research, **34** (2000) 2786-2790.

26. Erabee I., Ahsan A., Jose B., Aziz M., Ng A., Idrus S., Daud N. - Adsorptive treatment of landfill leachate using activated carbon modified with three different methods. KSCE Journal of Civil Engineering, **22** (2018) 1083-1095.

27. Halim A. A., Aziz H. A., Johari M. A. M., Ariffin K. S. - Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. Desalination, **262** (2010) 31-35.

28. Nguyễn Văn Chánh T. V. M. N. - Nghiên cứu dùng xỉ trong công nghiệp sản xuất xi măng portland xỉ. Khoa Kỹ thuật Xây Dựng, Đại học Bách Khoa, Tp. Hồ Chí Minh.,

29. Al-Negheimish A. I., Al-Sugair F. H., Al-Zaid R. Z. - Utilization of Local Steelmaking Slag in Concrete. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, **9** (1997) 39-54.

30. Cowan K. M., Hale A. H., Nahm J. J. Conversion of Drilling Fluids to Cements With Blast Furnace Slag: Performance Properties and Applications for Well Cementing, 1992;

31. El-Sayed A.-A. H., Al-Awad M. N., Al-Homadhi E. S., Al-Saddiqui M. A. -Potential Use of Blast Furnace Slag and Steel Making Slag for Consolidation of Friable Sandstone Reservoirs. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, **13** (2001) 271-283.

32. Jin Wei L., Chew L. H., Choong T., Tezara C., Yazdi M. - Overview of Steel Slag Application and Utilization. MATEC Web of Conferences, **74** (2016) 00026.

33. Xue Y., Wu S., Zhou M. - Adsorption characterization of Cu(II) from aqueous solution onto basic oxygen furnace slag. Chemical Engineering Journal, **231** (2013) 355-364.

34. Kanel S. R., Choi H., Kim J.-Y., Vigneswaran S., Shim W. G. - Removal of Arsenic(III) from Groundwater using Low-Cost Industrial By-products-Blast Furnace Slag. Water Quality Research Journal, **41** (2006) 130-139.

35. Patel H. - Charcoal as an adsorbent for textile wastewater treatment. Separation Science and Technology, **53** (2018) 2797-2812.

36. Patel H. - Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. International Journal of Environmental Science and Technology, **19** (2022) 10409-10426.

37. Patel H. - Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. Applied Water Science, **9** (2019) 45.

38. Oliveira A., Ribeiro J., Melo D., Sousa F., Neto V., Raulino G., Cavalcante R., do Nascimento R. - Evaluation of Two Biosorbents in the Removal of Metal Ions in Aqueous Using a Pilot Scale Fixed-bed System. Orbital: the Electronic Journal of Chemistry, **6** (2014) 47.

39. Omitola O. B., Abonyi M. N., Akpomie K. G., Dawodu F. A. - Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite. Applied Water Science, **12** (2022) 94.

40. ISO - Water quality-Sampling-Part 5667-3: 2003/AC (2003). **3** 5667-5663.

41. TCVN 6179-2:1996 Chất lượng nước - Xác định Amoni - Phần 2: Phương pháp trắc phổ tự động.

42. TCVN 6491:1999 Chất lượng nước - Xác định nhu cầu oxi hóa học.

43. Yoon Y. H., Nelson J. H. - Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. American industrial hygiene association journal, **45** (1984) 509-516.

44. R L., Sarada N. - A fixed bed column study for the removal of Pb2+ ions by Watermelon rind. Environ. Sci.: Water Res. Technol., **1** (2015)

45. MONRE - National Technical Regulation on Wastewater of Solid Waste Landfill Sites. **QCVN 25:2009/BTNMT** (2009)

46. Liu C., Wang W., Wu R., Liu Y., Lin X., Kan H., Zheng Y. - Preparation of Acid- and Alkali-Modified Biochar for Removal of Methylene Blue Pigment. ACS Omega, **5** (2020) 30906-30922.

47. Gokce Y., Aktas Z. - Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. Applied Surface Science, **313** (2014) 352-359.

48. Plaza L., Castellote M., Nevshupa R., Jimenez-Relinque E. - High-capacity adsorbents from stainless steel slag for the control of dye pollutants in water. Environmental Science and Pollution Research, **28** (2021) 23896-23910.

49. Trinh V. T., Do V. M., Nguyen T. M., Pham T. D., Van H. T., Trinh M. V. -Study on the recycle of steel slag as an adsorbent for COD removal in pulp mill wastewater. Vietnam Journal of Science and Technology, **Accepted on April 4th**, **2022** (2022)

50. Didamony H., Assal H. H., El-sokkary T. M., Abdel-Gawwad H. - Kinetics and physico-chemical properties of alkali activated blast-furnace slag/basalt pastes. HBRC Journal, **8** (2012) 170–176.

51. Alshameri A., He H., Zhu J., Xi Y., Zhu R., Ma L., Tao Q. - Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. Applied Clay Science, **159** (2018) 83-93.

52. Navarro C., Díaz M., Villa-García M. A. - Physico-Chemical Characterization of Steel Slag. Study of its Behavior under Simulated Environmental Conditions. Environmental Science & Technology, **44** (2010) 5383-5388.

53. Hannah R., Mayo D.- Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra, **Vol. 48** (2004) 509-547.

54. Booker N. A., Cooney E. L., Priestley A. J. - Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. Water Science and Technology, **34** (1996) 17-24.

55. Sarioglu M. - Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. Separation and Purification Technology, **41** (2005) 1-11.

56. Halim A. A., Aziz H. A., Johari M. A. M., Ariffin K. S., Adlan M. N. -Ammoniacal nitrogen and COD removal from semi-aerobic landfill leachate using a composite adsorbent: Fixed bed column adsorption performance. Journal of Hazardous Materials, **175** (2010) 960-964.

57. Bhuvaneshwari S., Velmurugan S. - EQUILIBRIUM, KINETICS, AND BREAKTHROUGH STUDIES FOR ADSORPTION OF Cr(VI) ON CHITOSAN. Chemical Engineering Communications, **201** (2014)

58. Haslija Abu Bakar A., Elvira V. - COD Treatment of Printing Ink Wastewater by Column Adsorption using Activated Carbon. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **778** (2020) 012125. SỐ LIỆU THÍ NGHIỆM

Bảng A- 1. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu A-BFS3 lưu lượng Q_L = 2,5 mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	$C_0 NH_4^+$	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$	$Ln(C_0/C_t-1)$
5	2.5	100	1.13	0.0113	0.004384	-4.47159	4.471588223
10	2.5	100	1.62	0.0162	0.005374	-4.10641	4.106411382
15	2.5	100	1.42	0.0142	0.00297	-4.24021	4.24021153
30	2.5	100	1.35	0.0135	0.001838	-4.29147	4.29147364
60	2.5	100	1.431	0.01431	0.003267	-4.10641	4.106411382
90	2.5	100	1.13	0.0113	0.00297	-4.47159	4.471588223
120	2.5	100	1.56	0.0156	0.009051	-4.14476	4.144761404
180	2.5	100	1.52	0.0152	0.003677	-4.17114	4.171143147
240	2.5	100	1.84	0.0184	0.007354	-3.97683	3.976833229
300	2.5	100	2.61	0.0261	0.014566	-3.61937	3.619373315
360	2.5	100	3.35	0.0335	0.011031	-3.36214	3.36213586
420	2.5	100	3.94	0.0394	0.00792	-3.19379	3.193792273
480	2.5	100	4.63	0.0463	0.005798	-3.02521	3.025207195
540	2.5	100	5.73	0.0573	0.018526	-2.80045	2.800447475
600	2.5	100	7.83	0.0783	0.015981	-2.46567	2.465672188
660	2.5	100	9.42	0.0942	0.023193	-2.2634	2.26339835
720	2.5	100	11.23	0.1123	0.035921	-2.06746	2.067459986
780	2.5	100	19.13	0.1913	0.073963	-1.44159	1.441585144

t (min)	Q _L (mL/min)	$C_0 NH_4^+$	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_0-C_t)]$	$Ln(C_o/C_t-1)$
840	2.5	100	27.2	0.272	0.062508	-0.9845	0.984498982
900	2.5	100	36.21	0.3621	0.052892	-0.56626	0.566261114
960	2.5	100	45.13	0.4513	0.073963	-0.19542	0.195419537
1020	2.5	100	56.13	0.5613	0.035497	0.24644	-0.24643971
1080	2.5	100	64.62	0.6462	0.059821	0.602377	-0.60237727
1140	2.5	100	71.1	0.711	0.04978	0.900246	-0.90024574
1200	2.5	100	78.14	0.7814	0.074105	1.273844	-1.27384361

Bảng A- 2. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu A-BFS3 lưu lượng Q_L = 5 mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	$C_0 NH_4^+$	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$	$Ln(C_o/C_t-1)$
5	5	100	4.35	0.0435	0.015839	-3.09052	3.09052
10	5	100	2.82	0.0282	0.011597	-3.53983	3.539828
15	5	100	3	0.03	0.009475	-3.4761	3.476099
30	5	100	3.82	0.0382	0.014566	-3.22597	3.225971
45	5	100	3.8	0.038	0.012587	-3.23143	3.231428
60	5	100	5	0.05	0.015132	-2.94444	2.944439
90	5	100	4.67	0.0467	0.011597	-3.01619	3.016185
120	5	100	6.21	0.0621	0.018526	-2.7149	2.714897
150	5	100	5.78	0.0578	0.011031	-2.79123	2.791229
180	5	100	7.13	0.0713	0.017536	-2.56689	2.566889
210	5	100	9.24	0.0924	0.026022	-2.28468	2.284677
240	5	100	11.65	0.1165	0.045396	-2.026	2.026
300	5	100	30.15	0.3015	0.063922	-0.84017	0.840165
360	5	100	62.4	0.624	0.059821	0.506561	-0.50656
420	5	100	81.2	0.812	0.064064	1.463058	-1.46306
480	5	100	95.2	0.952	0.034224	2.987364	-2.98736
540	5	100	93.1	0.931	0.053457	2.602153	-2.60215
600	5	100	93.1	0.931	0.037477	2.602153	-2.60215

Bảng A- 3. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu A-BFS3 lưu lượng Q_L = 10 mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o NH ₄ ⁺	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_0-C_t)]$	$Ln(C_o/C_t-1)$
1	10	100	2.44	0.0244	0.004384	-3.68847	3.688469534
5	10	100	5.35	0.0535	0.014425	-2.87309	2.873089317
10	10	100	6.24	0.0624	0.013294	-2.70976	2.709758143
15	10	100	7.23	0.0723	0.011031	-2.55188	2.551884275
30	10	100	5.26	0.0526	0.011879	-2.89101	2.891005271
45	10	100	7.24	0.0724	0.004525	-2.55039	2.550394306
60	10	100	9.13	0.0913	0.00594	-2.29786	2.297864219
90	10	100	11.05	0.1105	0.02588	-2.08564	2.085643986
120	10	100	14.41	0.1441	0.045396	-1.78165	1.781646044
150	10	100	34.25	0.3425	0.045679	-0.65217	0.652173106
180	10	100	63.52	0.6352	0.060104	0.554591	-0.55459065
210	10	100	82.4	0.824	0.045821	1.543687	-1.54368653
240	10	100	96.4	0.964	0.035638	3.287572	-3.28757236

Bảng A- 4. Số liệu thí nghiệm hấp phụ amoni từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu A-BFS3 lưu lượng Q_L = 20 mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o NH ₄ ⁺	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$	$Ln(C_0/C_t-1)$
1	20	100	4.13	0.0413	0.007354	-3.14472	3.1447157
5	20	100	5.51	0.0551	0.006364	-2.66452	2.664515
10	20	100	7.13	0.0713	0.015839	-2.42481	2.4248136
15	20	100	9.612	0.09612	0.013011	-2.2411	2.2410992
30	20	100	13.51	0.1351	0.020082	-1.8566	1.8565986
45	20	100	26.24	0.2624	0.045962	-1.03353	1.0335316
60	20	100	35.62	0.3562	0.045679	-0.5919	0.5918957
90	20	100	64.23	0.6423	0.063922	0.585361	-0.585361
120	20	100	85.23	0.8523	0.038325	1.752755	-1.752755
150	20	100	96.1	0.961	0.033941	3.204413	-3.204413

Bảng A- 5. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu MS20 lưu lượng $Q_L = 2,5$ mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o COD	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$	$Ln(C_o/C_t-1)$
5	2.5	266.6	6.31	0.023668	0.006366	-3.65622	3.65622
10	2.5	266.6	8.72	0.032708	0.00732	-3.38688	3.386875
15	2.5	266.6	10.62	0.039835	0.009867	-3.18236	3.18236
30	2.5	266.6	12.12	0.045461	0.007586	-3.04437	3.044365
60	2.5	266.6	15.32	0.057464	0.012413	-2.79741	2.797409
90	2.5	266.6	17.235	0.064647	0.008726	-2.67167	2.671665
120	2.5	266.6	20.32	0.076219	0.017134	-2.49486	2.494863
180	2.5	266.6	23.62	0.088597	0.018991	-2.33089	2.330885
240	2.5	266.6	31.54	0.118305	0.011299	-2.00858	2.008584
300	2.5	266.6	62.34	0.233833	0.043657	-1.18679	1.18679
360	2.5	266.6	91.56	0.343436	0.044718	-0.64802	0.64802
420	2.5	266.6	123.41	0.462903	0.071135	-0.14866	0.14866
480	2.5	266.6	132.84	0.498275	0.076599	-0.0069	0.006902
540	2.5	266.6	165.35	0.620218	0.064186	0.490472	-0.49047
600	2.5	266.6	199.35	0.747749	0.070658	1.086247	-1.08625
660	2.5	266.6	218.61	0.819992	0.080259	1.516297	-1.5163
720	2.5	266.6	211.45	0.793136	0.062807	1.343932	-1.34393
780	2.5	266.6	230.67	0.865229	0.021908	1.859416	-1.85942

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o COD	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_0-C_t)]$	$Ln(C_0/C_t-1)$
840	2.5	266.6	226.84	0.850863	0.044665	1.741384	-1.74138
900	2.5	266.6	238.31	0.893886	0.041747	2.131064	-2.13106
960	2.5	266.6	241.5	0.905851	0.037875	2.264002	-2.264
1020	2.5	266.6	235.2	0.882221	0.023075	2.013628	-2.01363
1080	2.5	266.6	241.5	0.905851	0.043922	2.264002	-2.264
1140	2.5	266.6	235.2	0.882221	0.049015	2.013628	-2.01363
1200	2.5	266.6	234.2	0.87847	0.029282	1.978017	-1.97802

Bảng A- 6. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu MS20 lưu lượng $Q_L = 5 mL/phút$

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o COD	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_o-C_t)]$	$Ln(C_o/C_t-1)$
5	5	266.6	10.54	0.039529	0.007533	-3.19039	3.190386
10	5	266.6	12.54	0.047031	0.007108	-3.19039	3.190386
15	5	266.6	11.54	0.04328	0.00748	-3.09582	3.095819
30	5	266.6	14.54	0.054533	0.006525	-2.85288	2.852876
45	5	266.6	15.31	0.057418	0.011034	-2.79826	2.798261
60	5	266.6	19.42	0.072843	0.007108	-2.45505	2.455054
90	5	266.6	32.51	0.121943	0.018672	-2.11534	2.115344
120	5	266.6	69.30	0.259921	0.012652	-1.04765	1.047646
150	5	266.6	104.15	0.39066	0.052251	-0.44454	0.444538
180	5	266.6	117.69	0.441448	0.075326	0.06589	-0.06589
210	5	266.6	173.58	0.651088	0.070233	1.648104	-1.6481
240	5	266.6	222.31	0.833871	0.022916	2.871098	-2.8711
300	5	266.6	253.85	0.952176	0.042967	2.991212	-2.99121
360	5	266.6	252.31	0.946399	0.049386	2.871098	-2.8711
420	5	266.6	259.23	0.972356	0.022332	3.560298	-3.5603
480	5	266.6	253.85	0.952176	0.033472	2.991212	-2.99121
540	5	266.6	250.85	0.940923	0.018036	2.768015	-2.76801
600	5	266.6	256.85	0.963428	0.033525	3.271225	-3.27122

Bảng A- 7. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu MS20 lưu lượng Q_L = 10 mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o COD	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_0-C_t)]$	$Ln(C_0/C_t-1)$
1	10	266.6	10.54	0.039529	0.007533	-2.91063	2.91063
5	10	266.6	12.54	0.047031	0.007108	-2.64669	2.646695
10	10	266.6	11.54	0.04328	0.00748	-2.48687	2.486868
15	10	266.6	14.54	0.054533	0.006525	-2.25464	2.254637
30	10	266.6	15.31	0.057418	0.011034	-1.91825	1.918248
45	10	266.6	19.42	0.072843	0.007108	-1.73043	1.73043
60	10	266.6	32.51	0.121943	0.018672	-0.67737	0.677368
90	10	266.6	69.30	0.259921	0.012652	0.105919	-0.10592
120	10	266.6	104.15	0.39066	0.052251	2.494571	-2.49457
150	10	266.6	117.69	0.441448	0.075326	2.338212	-2.33821
180	10	266.6	173.58	0.651088	0.070233	2.888913	-2.88891
210	10	266.6	222.31	0.833871	0.022916	3.251882	-3.25188
240	10	266.6	253.85	0.952176	0.042967	3.971057	-3.97106
Bảng A- 8. Số liệu thí nghiệm hấp phụ COD từ nước rỉ rác sử dụng cột hấp phụ vật liệu MS20 lưu lượng Q_L = 20 mL/phút

t (min)	Q _L (mL/min)	C _o COD	Average C _t	Average Ct/Ci	stdev ct/ci	$\ln[C_t/(C_0-C_t)]$	$Ln(C_0/C_t-1)$
1	20	266.6	10.54	0.039529	0.007533	-2.91063	2.91063
5	20	266.6	12.54	0.047031	0.007108	-2.64669	2.646695
10	20	266.6	11.54	0.04328	0.00748	-2.48687	2.486868
15	20	266.6	14.54	0.054533	0.006525	-2.25464	2.254637
30	20	266.6	15.31	0.057418	0.011034	-1.91825	1.918248
45	20	266.6	19.42	0.072843	0.007108	-1.73043	1.73043
60	20	266.6	32.51	0.121943	0.018672	-0.67737	0.677368
90	20	266.6	69.30	0.259921	0.012652	0.105919	-0.10592
120	20	266.6	104.15	0.39066	0.052251	2.494571	-2.49457
150	20	266.6	117.69	0.441448	0.075326	2.338212	-2.33821

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN **HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

Số: 180 F/QĐ-HVKHCN

Hà Nội, ngày 02 tháng 4 năm 2022

QUYẾT ĐỊNH Về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ

GIÁM ĐỐC HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Căn cứ Quyết định số 2051/QĐ-VHL ngày 29/12/2014 của Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam về việc ban hành Quy chế tổ chức và hoạt động của Học viện Khoa học và Công nghệ;

Căn cứ Thông tư số 15/2014/TT-BGDĐT ngày 15/5/2014 của Bộ trưởng Bộ Giáo dục và Đào tạo ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 775/QĐ-HVKHCN ngày 21/11/2016 của Giám đốc Học viên Khoa học và Công nghệ ban hành Quy chế đào tạo trình độ thạc sĩ;

Căn cứ Quyết định số 1982/QĐ-HVKHCN ngày 07/12/2020 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận học viên cao học trúng tuyển đợt 2 năm 2020;

Căn cứ Quyết định số 391/QĐ-HVKHCN ngày 04/04/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc công nhận đề tài và cử người hướng dẫn luận văn thac sĩ;

Xét đề nghị của Trưởng khoa Công nghệ môi trường, Trưởng phòng Đào tạo.

QUYẾT ĐỊNH:

Điều 1. Thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ cho học viên Trần Phúc Tân với đề tài: "Nghiên cứu xử lý Amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phu dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính".

Chuyên ngành : Kỹ thuật môi trường, Mã số: 8 52 03 20

Danh sách thành viên Hội đồng đánh giá luận văn kèm theo Quyết định này.

Điều 2. Hội đồng có trách nhiệm đánh giá luận văn thạc sĩ theo đúng quy chế hiện hành của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Học viện Khoa học và Công nghệ. Quyết định này có hiệu lực trong thời hạn tối đa 60 ngày làm việc kể từ ngày ký.

Hội đồng tự giải thể sau khi hoàn thành nhiệm vụ.

Điều 3. Trưởng phòng Tổ chức – Hành chính và Truyền thông, Trưởng phòng Đào tạo, Trưởng phòng Kế toán, Trưởng khoa Công nghệ môi trường, các thành viên có tên trong danh sách Hội đồng và học viên cao học có tên tại Điều 1 chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này./.

Noi nhân:

Như Điều 3;
Lưu hồ sơ học viên;
Lưu: VT, ĐT, HK.14.



DANH SÁCH HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Học (Kêm theo Quyết định số/805 /QĐ-HVKHCN ngày 02 /M /2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ)

KH Cho luận văn của học viên: Trần Phúc Tân

Tên để tại: "Nghiên cứu xử lý Amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính".

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Tuấn Minh, Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN

ТТ	Họ và tên, học hàm, học vị	Chuyên ngành	Cơ quan công tác	Trách nhiệm trong Hội đồng
1.	PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh	Kỹ thuật môi trường	Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Chủ tịch
2.	PGS.TS. Lưu Thế Anh	Địa lý tài nguyên và môi trường	Viện Tài nguyên và môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội	Phản biện 1
3.	TS. Võ Thành Phong	Hoá hữu cơ, hoá vật liệu	Vụ Khoa học công nghệ, Ban Tuyên giáo Trung Ương	Phản biện 2
4.	TS. Nguyễn Thị Thu Trang	Kỹ thuật môi trường	Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên- Thư ký
5.	TS. Đặng Thị Thơm	Kỹ thuật môi trường	Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KHCNVN	Ủy viên

Hội đồng gồm 05 thành viên./.

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Hà Nội, ngày tháng năm 2022

BIÊN BẢN HỌP HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Thực hiện Quyết định số 1805/QĐ-HVKHCN ngày 02/11/2022 của Giám đốc Học viện Khoa học và Công nghệ về việc thành lập Hội đồng đánh giá luận văn thạc sĩ của học viên Trần Phúc Tân

Tên đề tài: "Nghiên cứu xử lý Amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính".

Ngành/Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

Hôm nay, ngày 18/11/2022 Hội đồng đã họp tại Phòng 1707 nhà A28 Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội vào lúc 9h00, Hội đồng gồm 05 thành viên:

TT	Họ và tên	Chức danh
1.	PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh	Chủ tịch Hội đồng
2.	PGS.TS. Lưu Thế Anh	Phản biện 1
3.	TS. Võ Thành Phong	Phản biện 2
4.	TS. Đặng Thị Thơm	Uỷ viên Hội đồng
5.	TS. Nguyễn Thị Thu Trang	Thư ký Hội đồng

Thành viên vắng mặt: 0

NỘI DUNG LÀM VIỆC

- 1. Đại diện cơ sở đào tạo đọc quyết định thành lập Hội đồng đánh giá luận văn
- 2. Chủ tịch Hội đồng, điều khiển phiên họp
- 3. Thư ký HĐ, đọc lí lịch khoa học và bảng điểm của học viên
- 4. Học viên trình bày luận văn trước Hội đồng
- 5. Phản biện 1, PGS.TS. Lưu Thế Anh đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi *Nhận xét chung:*

- Tình trạng các bãi chôn lấp thiếu hợp vệ sinh và quá tải ở Việt nam trong những năm qua đã phát sinh lượng nước rỉ rác có thể sinh ra rất đáng lưu ý. Gây ra vấn đề ô nhiễm nước rỉ rác và tiềm ẩn các hệ luỵ nguy hại cho đời sống con người và môi trường. Vì vậy đề tài luận văn "Nghiên cứu xử lý Amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính" của học viên Trần Phúc Tân lựa chọn nghiên cứu có tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

- Luận văn của học viên cao học không trùng lặp với các công trình khoa học, luận văn đã công bố trong và ngoài nước.

- Luận văn đã tham khảo 50 tài liệu, trong đó gồm có 03 tài liệu tiếng Việt và 47 tài liệu tiếng Anh. Nhìn chung, các tài liệu được trích dẫn đầy đủ và rõ ràng trong các nội dung của luận văn.

- Nội dung nghiên cứu của luận văn phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành đào tạo, mã số 8520302.

- Luận văn đã sử dụng các phương pháp gồm: Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm nồng độ các chất; phương pháp thực nghiệm biến tính vật liệu (xỉ lò cao và xỉ thép); phương pháp thực nghiệm cột hấp phụ bằng vật liệu biến tính; phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp xảc định cấp vật liệu biến tính; phương pháp tác giả đã vận dụng là phù hợp, đảm bảo độ tinh cập và tính hiện đại để thực hiện được các nội dung nghiên cứu của luận văn đặt ra.

- Kết quả nghiên cứu của luận án:

+ Luận văn đã thử nghiệm xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác sau công đoạn xử lý bậc 2 bằng hệ lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính ở dải công suất từ 2,5-20 mL/phút.

+ Đã tính toán và xác định được các thông số của hệ hấp phụ cột ở dải công suất từ 2,5 0 20 mL/phút xử lý hấp phụ amoni và COD bằng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính.

Các kết quả nghiên cứu của luận văn làm phong phú và bổ sung dữ liệu về kết quả nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước thải bằng vật liệu biến tính. Đồng thời, cung cấp cơ sở cho việc định hướng ứng dụng cột lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính trong xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác nói riêng và nước thải giàu hữu cơ nói chung.

Một số hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

Về mặt hình thức:

- Phần mở đầu: Các mục nên đánh số thứ tự và bổ sung mục các kết quả đạt được của luận văn.

- Chương 1: Nên xem xét bổ sung phần tổng quan các công trình nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam liên quan đến xử lý rỉ rác và việc ứng dụng các vật liệu hấp phụ trong xử lý amoni và COD trong nước thải.

- Chương 2: Lược bỏ mục tiêu nghiên cứu ở mục 2.2 vì trùng với phần mở đầu. Các nội dung trong mục 2.4 và 2.5 nên gộp lại thành mục "Phương pháp nghiên cứu", trong đó sắp xếp lại các phương pháp theo thứ tự đảm bảo tính logic và hợp lý hơn.

- Chương 3: Nên trình bày rõ hơn quá trình thực nghiệm biến tính vật liệu từ xỉ lò cao và xỉ thép để ra kết quả. Các kết quả thực nghiệm hấp phụ amoni và COD bằng các vật liệu ở các điều kiện thực nghiệm khác nhau cần phải có luận giải

thêm và trình bày hiệu quả xử lý cũng như việc xác định các điều kiện tối ưu. Đồng thời nên có bẳng so sánh ưu điểm và nhược điểm cũng như hiệu quả của xử lý amoni và COD bằng vật liệu biến tính xỉ lò cao và xỉ thép so với các phương pháp và vật liệu khác.

- Về dung lượng, luận văn được trình bày trong 41 trong (không kể TLTK và phụ lục). Như vậy, dung lượng hơi ít so với một luận văn thác sĩ.

- Rà soát một số lỗi chính tả, bổ sung TLTK tiếng Việt.

Kết luận chung:

Các nội dung nghiên cứu và kết quả đã đạt được cảu luận văn đáp ứng yêu cầu đối với một luận văn thạc sĩ. Luận văn hoàn toàn có thể đưa ra bảo vệ trước Hội đồng để nhận học vị thạc sĩ.

6. Phản biện 2, TS. Võ Thành Phong đọc bản nhận xét luận văn, đặt câu hỏi

Nhận xét chung:

- Luận văn có ý nghĩa khoa học và thực tiến.

- Đề tài luận văn không trùng lặp với các công trình đã công bố trong và ngoài nước. Luận văn trình bày rõ ràng, trích dẫn TLTK đầy đủ.

 Nội dung luận văn phù hợp với tên đề tài, chuyên ngành Kỹ thuật môi trường và mã số đào tạo. Luận văn đáp ứng được yêu cầu của một luận văn thạc sĩ.

- Tác giả đã sử dụng phương pháp xác định diên tích bề mặt riêng (BET), phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM), phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR có độ tin cậy và phù hợp với các nội dung nghiên cứu. Nồng độ amoni được xác định bằng phương pháp trắc phổ theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6170-1:1996. Nồng độ COD được xác định bằng phương pháp xác định nhu cầu oxi hoá học theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6491:1999.

- Kết quả nghiên cứu của luận văn:

+ Đã nghiên cứu hấp phụ amoni và COD trong nước rỉ rác sau công đoạn xử lý bậc 2 bằng hệ lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính ở dải công suất từ 2,5 đến 20 mL/phút (0,15-1,2 L/h).

+ Đã nghiên cứu, tính toán, xác định các chỉ số trong mô hình hấp phụ cột ở dải công suất từ 2,5 đến 20 mL/phút đối với xử lý amoni và COD sử dụng xỉ lò cao và thép biến tính.

- Nội dung của luận văn có thể viết thành bài báo để gửi đăng trên tạp chí chuyên ngành trong nước.

Một số hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

- Sửa lại các lỗi chính tả

- Tổng quan cần bổ sung thêm một số công trình nghiên cứu ở Việt Nam về xỉ thép trong xử lý môi trường.

- Đưa phần mô tả chi tiết về quy trình biến tính xỉ lò cao (trang 16), đoạn "Mẫu xỉ lò cao sau khi biến tính với axit $HNO_3 3M...$ nồng độ COD từ 400 - 500 mg/L" vào phần thực nghiệm để luận giải cho việc lựa chọn quy trình biến tính vật liệu dựa trên tham khảo các tài liệu trước.

VACO **CVIÊN** HOCY



IG NGH

- Kết quả đo phổ FT-IR của vật liệu A-BFS3 và MS20 (trang 30) cho thấy xuất hiện liên kết OH trong các vật liệu này, tác giả cần giải thích nguyên nhân rõ hơn.

- Trong luận văn có tham khảo một số thông số của "Vật liệu compozit tổng hợp". Tác giả cần viết cụ thể hơn là vật liệu compozit vô cơ hay hữu cơ, trên nền polyme nào. Tương tự, khi tham khảo "Zeolite Úc" và "Zeolite Thổ Nhĩ Kỳ" cũng cần nói rõ Zeolite có các thông số cơ bản như thế nào (diện tích bề mặt riêng, độ xốp,...)

Câu hỏi:

Hai vật liệu biến tính từ xỉ thép là MS20 và A-BFS3 có diện tích bề mặt riêng rất thấp, thể tích lỗ xốp rất bé nhưng dung lượng hấp phụ tương đối lớn, gần bằng Zeolite (trang 35), giải thích vì sao?

Kết luận chung:

Với nội dung nghiên cứu của luận văn, phương pháp sử dụng phù hợp, số liệu logic, kết quả thu được có tính thực tiễn. Luận văn xứng đáng được đưa ra Hội đồng chấm luận văn để công nhận học vị Thạc sĩ cho học viên Trần Phúc Tân.

7. Các thành viên HĐ và những người tham dự nêu câu hỏi (các ý kiến trùng với ý kiến của phản biện đã được lược bỏ)

TS. Đặng Thị Thơm

Tiêu đề không có xỉ lò cao, cần luận giải thêm tại sao sử dụng vật liệu xỉ lò cao A-BFS3.

Thống nhất thuật ngữ amonium, amoni

Phương pháp nghiên cứu: chuyển các quy trình phân tích NH_4^+ , COD sang phần phụ lục.

Việt hoá thuật ngữ "Stripping"

Luận giải phương pháp biến tính

Biện luận: tại sao mỗi vật liệu chỉ xử lý 1 đối tượng (amoni hoặc COD).

TS. Nguyễn Thị Thu Trang

Rà soát lại các lỗi chính tả.

Viết lại các thuật ngữ cho đúng thuật ngữ chuyên ngành, ví dụ "hình thái đột phá" thành "đường cong thoát".

Làm rõ quy trình biến tính vật liệu là kế thừa hay là kết quả nghiên cứu của luận văn. Nếu là kết quả nghiên cứu của luận văn cần xác định các điều kiện biến tính tối ưu.

Giải thích vai trò của HNO3, NaOH trong quá trình biến tính vật liệu.

Nêu cách xác định độ rỗng của vật liệu.

PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh

Cần viết lại ý nghĩa của luận văn, luận giải tận dụng chất thải trong xử lý môi trường: tuần hoàn chất thải.

Tăng tính bình luận cho logic với các giá trị tìm ra trong luận văn.

Chỉnh sửa các lỗi về kỹ thuật, đơn vị.

8. Học viên trả lời câu hỏi:

1. Stripping là gì: Phương pháp thổi khí

2. Xác định độ rỗng bằng sử dụng nước cất

3. Tại sao nước thải đậm đặc lại sử dụng vật liệu có diện tích bề mặt riêng thấp: tận dụng vật liệu thải, công đoạn xử lý bậc 3 (sau stripping)

4. Khi biến tính bằng NaOH nhằm tạo gốc OH để làm tăng khả năng hấp phụ COD

5. Biến tính bằng HNO_3 nhằm hoà tan một số tạp chất trên bề mặt xỉ, nhờ đó làm tăng độ rỗng bề mặt.

9. Hội đồng họp kín và cho điểm

- Hội đồng bầu ban kiểm phiếu gồm 3 thành viên:

Trưởng ban: PGS.TS. Lưu Thế Anh

Ủy viên: TS. Võ Thành Phong

Ủy viên: TS. Nguyễn Thị Thu Trang

- Kết quả kiểm phiếu như sau:

Số phiếu phát ra: 5

Số phiếu thu về: 5

Tổng số điểm: 42,9

Điểm trung bình: 8,6

Điểm thưởng công trình công bố: 0

Tổng điểm đánh giá luận văn và thưởng công trình công bố: 8,6

- Kết luận của Hội đồng:

+ Luận văn đáp ứng đầy đủ nội dung của luận văn thạc sĩ.

 + Luận văn không trùng lặp về nội dung và tên đề tài với các công bố trước đó

10. Chủ tịch Hội đồng, công bố kết quả, yêu cầu học viên chỉnh sửa luận văn với các nội dung sau:

Hình thức:

Chỉnh sửa theo form mẫu

Bố cục chưa cân đối, cần chỉnh sửa lại

Bổ sung tổng quan về xỉ lò cao

Kết quả thảo luận: Cần tăng tính biện luận, đưa cơ sở khoa học.

Chương 3: Cần so sánh, đối chiếu với các phương pháp khác nhau.

Bổ sung TLTK bằng tiếng việt của các phương pháp khác nhau.

Kết luận về các điểm tối ưu từ đó đề xuất mô hình.

Một số lỗi chính tả, thuật ngữ cần rà soát lại Luận giải thêm các nội dung kế thừa (phương pháp chế tạo) Kết luận: kết luận lại theo các nội dung chỉnh sửa. Kiến nghị: bổ sung quy trình tuần hoàn vật chất.

Buổi họp đã kết thúc vào 11 giờ 00 phút ngày 18/11/2022

Hà Nội, ngày 18 tháng 11 năm 2022

THƯ KÝ HỘI ĐỒNG

INN

TS. Nguyễn Thị Thu Trang

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO KT. GIAM ĐỐC AOC VARIO GIÁM ĐỐC HOC VIÊN HOA HOC V Nguyễn Thị Trung

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT PHẢN BIỆN LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người phản biện: Lưu Thế Anh Học vị, học vị: Phó Giáo sư, Tiến sĩ Chuyên ngành: Địa lý Tài nguyên và Môi trường

Cơ quan công tác: Viện Tài nguyên và Môi trường, ĐHQGHN

Họ và tên học viên cao học: Trần Phúc Tân

Tên đề tài luận văn nhận xét: Nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính.

Chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học, vật liệu, luyện kim và môi trường; mã số: 85203

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn:

Nước thải rỉ rác là nước loại nước thải được sinh ra trong quá trình chôn lấp rác thải. Chúng được hình thành do sự rò rỉ nước mưa thấm vào trong bãi rác và từ quá trình phân hủy các thành phần hữu cơ lẫn trong rác thải. Do vậy, nước rỉ rác chứa nhiều thành phần phức tạp với mức độ, độc hại cao. Trong nước rỉ rác chứa nhiều các chất ô nhiễm với nồng độ rất cao như nito, amoniac, sunfua, kim loại nặng, các vi trùng, vi khuẩn, BOD, COD,... Các chất này khi thải ra môi trường sẽ gây ô nhiễm nghiêm trọng. Tình trạng các bãi chôn lấp thiếu hợp vệ sinh và quá tải ở Việt Nam trong những năm qua đã phát sinh lượng nước rỉ rác có thể sinh ra rất đáng lưu ý, Gây ra vấn đề ô nhiễm nước rỉ rác và tiềm ẩn các hệ lụy nguy hại cho đời sống con người và môi trường. Vì vậy, đề tài luận văn "*Nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính*" của học viên Trần Phúc Tân lựa chọn nghiên cứu có tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

Theo sự hiểu biết của người đọc, luận văn của học viên cao học không trùng lặp với các công trình khoa học, luận văn đã công bố trong và ngoài nước.

Luận văn đã tham khảo 50 tài liệu, trong đó gồm có 03 tài liệu tiếng Việt và 47 tài liệu tiếng Anh. Nhìn chung, các tài liệu được trích dẫn đầy đủ và rõ ràng trong các nội dung của luận văn.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu, cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo

Nội dung nghiên cứu của luận văn phù hợp với tên đề tài và chuyên ngành đào tạo: Kỹ thuật, hóa học, vật liệu, luyện kim và môi trường; mã số: 8520302

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Luận văn đã sử dụng các phương pháp gồm: Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm nồng đô các chất; phương pháp thực nghiệm biến tính vật liệu (xỉ lò cao và xỉ thép); phương pháp thực nghiệm cột hấp phụ bằng vật liệu biến tính; phương pháp xác định tính chất vật lý của vật liệu biến tính; phương pháp xử lý số liệu. Các phương pháp tác giả đã vận dụng là phù hợp, đảm bảo độ tin cậy và tính hiện đại để thực hiện được các nội dung nghiên cứu của luận văn đặt ra.

5. Kết quả đạt được của luận văn:

- Luận văn đã thử nghiệm xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác sau công đoạn xử lý bậc 2 bằng hệ lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính ở dải công suất từ 2,5-20 mL/phút.

- Đã tính toán và xác định được các thông số của hệ hấp phụ cột ở dải công suất từ 2,5-20. mL/phút xử lý hấp phụ amoni và COD bằng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính.

Các kết quả nghiên cứu của luận văn làm phong phú và bổ sung dữ thêm kết quả nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước thải bằng vật liệu biến tính. Đồng thời, cung cấp cơ sở cho việc

định hướng ứng dụng cột lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính trong xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác nói riêng và nước thải giàu hữu cơ nói riêng.

6. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

- Phần mở đầu: Các mục nên đánh số thứ tự và bổ sung mục các kết quả đạt được của luận văn.

- Chương 1: Nên xem xét bổ sung phần tổng quan các công trình nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam liên quan đến xử lý rỉ rác và việc ứng dụng các vật liệu hấp phụ trong xử lý amoni và COD trong nước thải.

- Chương 2: Lược bỏ mục tiêu nghiên cứu ở mục 2.2 vì trùng với phần mở đầu. Các nội dung trong mục 2.4 và 2.5 nên gộp lại thành mục "Phương pháp nghiên cứu", trong đó sắp xếp lại các phương pháp theo thứ tự đảm bảo tính logic và hợp lý hơn.

- Chương 3: Nên trình bày rõ hơn quá trình thực nghiệm biến tính vật liệu từ xỉ lò cao và xỉ thép để ra kết quả. Các kết quả thực nghiệm hấp phụ amoni và COD bằng các vật liệu ở các điều kiện thực nghiệm khác nhau cần phải có luận giải thêm và trình bày hiệu quả xử lý cũng như việc xác định các điều kiện tối ưu. Đồng thời, nên có bảng so sánh ưu điểm và nhược điểm cũng như hiệu quả của xử lý amoni và COD bằng vật liệu biến tính xỉ lò cao và xỉ thép so với các phương pháp và vật liệu khác.

- Về dung lượng, luận văn được trình bày trong 41 trang (không kể tài liệu tham khảo và phụ lục). Như vậy, dung lượng hơi ít so với một luận văn thạc sĩ.

- Rà soát một số lỗi chính tả, bổ sung tài liệu tham khảo tiếng Việt.

7. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành bài báo để gửi đăng trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không? Khong Val

Các kết quả nghiên cứu của đề tài luận văn đã công bố trên abài báo khoa học (01 bài đã đăng và 01 đã được chấp nhận đăng).

8. Kết luận:

Các nội dung nghiên cứu và kết quả đã đạt được của luận văn đáp ứng yêu cầu đối với một luận văn thạc sĩ chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học, vật liệu, luyện kim và môi trường; mã số: 8520302. Luận văn hoàn toàn có thể đựa ra bảo vệ trước Hội đồng để nhận học vị thạc sĩ./.

XÁC NHẬN CỦA CƠ QUAN CÔNG TÁC

Hà Nội, ngày 15⁻tháng 11 năm 2022 NGƯỜI ĐỌC PHẢN BIỆN

Lưu Thế Anh

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

BẢN NHẬN XÉT LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ và tên người nhận xét: Võ Thành Phong

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Chuyên ngành: Hóa học hữu cơ

Cơ quan công tác: Vụ Khoa học và Công nghệ, Ban Tuyên giáo Trung ương Họ và tên học viên: Trần Phúc Tân

Tên đề tài: "Nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính"

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường Mã số: 20812043

NỘI DUNG NHẬN XÉT

1. Tính cấp thiết, tính thời sự, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài luận văn: Xi thép là phế thải của ngành công nghiệp luyện gang thép, thải phẩm ở dạng hạt có đường kính 10 ÷ 200 mm. Đây là sản phẩm phụ của quá trình luyện quặng oxit sắt thành gang. Xỉ thép tại Việt Nam được xếp vào loại chất thải rắn với khối lượng phát thải tương đối lớn do sự phát triển gia tăng trong hoạt động sản xuất gang thép. Do đó, chi phí xử lý, vận chuyển cũng như diện tích xử lý cũng sẽ trở thành gánh nặng cho công tác bảo vệ môi trường. Các bãi chất thải rắn này chiếm diện tích rất lớn và có tác động lớn đến chất lượng môi trường do hàm lượng bụi, rỉ sét và kim loại nặng lớn. Vì vậy, đòi hỏi phải có các giải pháp để thúc đẩy việc xử lý, tái chế và sử dụng nhằm hạn chế việc tồn chứa gây tốn diện tích bãi chứa và ảnh hưởng đến môi trường. Hiện nay, việc tái chế, tái sử dụng xỉ thép đã được ứng dụng làm chất độn xi măng hoặc cốt liệu san lấp nền hay cốt liệu cho bê tông nhựa đường. Tuy nhiên tình hình ứng dụng thực tế lại không tận dụng được hết tính chất do các quy chuẩn và khoa học vật liệu.

Trong kỹ thuật xử lý nước thải bằng hấp phụ, việc lựa chọn vật liệu hấp phụ sẽ ưu tiên xét những tiêu chí về đặc tính kỹ thuật như độ xốp, diện tích bề mặt như than hoạt tính, hoặc có thành phần khoáng như đá ong và zeolite,... Xỉ thép với tính chất của các thành phần khoáng từ nhiều oxit kim loại rất có tiềm năng để tái sử dụng trở thành vật liệu hấp phụ.

Luận văn "Nghiên cứu xử lý amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính" có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Sự không trùng lặp của đề tài nghiên cứu so với các công trình khoa học, luận văn đã công bố ở trong và ngoài nước; tính trung thực, rõ ràng và đầy đủ trong trích dẫn tài liệu tham khảo:

- Đề tài luận văn không trùng lặp với các công trình đã công bố ở trong và ngoài nước.

- Luận văn trình bày rõ ràng, trích dẫn tài liệu tham khảo đầy đủ.

3. Sự phù hợp giữa tên đề tài với nội dung nghiên cứu cũng như với chuyên ngành và mã số đào tạo:

Nội dung luận văn phù hợp với tên đề tài, với chuyên ngành Kỹ thuật môi trường và với mã số đào tạo 20812043; Luận văn đáp ứng được yêu cầu của luận văn thạc sĩ.

4. Độ tin cậy và tính hiện đại của phương pháp nghiên cứu đã sử dụng để hoàn thành luận văn:

Tác giả đã sử dụng Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng (BET), Phương pháp hiển vi điện tử (SEM), Phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR có độ tin cậy và phù hợp với các nội dung nghiên cứu.

- Nồng độ amoni được xác định bằng phương pháp trác phổ thao tác bằng tay theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6179-1:1996.

NA.

- Nồng độ COD được xác định bằng Phương pháp xác định nhu cầu oxi hóa học , theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6491:1999

5. Kết quả nghiên cứu của luận văn:

- Đã nghiên cứu hấp phụ amoni và COD trong nước rỉ rác sau công đoạn xử lý bậc
 2 bằng hệ lọc sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính ở dải công suất từ 2,5 đến 20 mL/phút (0,15 1,2 L/h).
- Đã nghiên cứu, tính toán, xác định các chỉ số trong mô hình hấp phụ cột ở dải công suất từ 2,5 đến 20 mL/phút đối với xử lý amoni và COD sử dụng xỉ lò cao và xỉ thép biến tính

6. Những hạn chế, thiếu sót của luận văn về nội dung và hình thức:

- Cần sửa một số lỗi chính tả, - Tấp quan thêm một số cỹ trừ, M c & VN về xi thýp truy xử lý môi trừg - Đưa phần mô tả chi tiết về quy trình biến tính xỉ lò cao (trang 16), đoạn "Mẫu

- Đưa phần mô tả chi tiết về quy trình biến tính xỉ lò cao (trang 16), đoạn "Mẫu xỉ lò cao sau khi biến tính với axit HNO3 3M...nồng độ COD từ 400 – 500 mg/L"

vào phần thực nghiệm để luận giải cho việc lựa chọn quy trình biến tính vật liệu dựa trên tham khảo các tài liệu trước.

- Kết quả đo phổ FT-IR của vật liệu A-BFS3 và MS20 (trang 30) cho thấy xuất hiện liên kết OH trong các vật liệu này, tác giả cần giải thích nguyên nhân rõ hơn.

- Trong luận văn có tham khảo một số thông số của "Vật liệu compozit tổng hợp". Tác giả cần viết cụ thể hơn là vật liệu compozit vô cơ hay hữu cơ, trên nền polyme nào. Tương tự, khi tham khảo "Zeolite Úc" và "Zeolite Thổ Nhĩ Kỳ" cũng cần nói rõ zeolite có các thông số cơ bản như thế nào (diện tích bề mặt riêng, độ xốp,...)

* Câu hỏi thêm:

Hai vật liệu biến tính từ xỉ thép là MS20 và A-BFS3 có diện tích bề mặt riêng rất thấp, thể tích lỗ xốp rất bé nhưng dung lượng hấp phụ đột phá tương đối lớn, gần bằng Zeolite (trang 35), giải thích vì sao ?

7. Nếu tác giả chưa viết bài báo khoa học thì nội dung của luận văn có thể được viết thành các bài báo để gửi đăng trên trên tạp chí khoa học, sách chuyên ngành hoặc tuyển tập công trình hội nghị khoa học cấp quốc gia, quốc tế hay không?

Nội dung của luận văn có thể viết thành bài báo để gửi đăng trên tạp chí chuyên ngành trong nước

8. Kết luận chung

Với nội dung nghiên cứu của luận văn, phương pháp sử dụng phù hợp, số liệu logic, kết quả thu được có tính thực tiễn. Luận văn xứng đáng được đưa ra Hội đồng chấm luận văn để công nhận học vị Thạc sĩ cho học viên Trần Phúc Tân.



Hà Nội, ngày 15 tháng 11 năm 2022

.

Người phản biện

TS. Võ Thành Phong

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM HỌC VIÊN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA LUẬN VĂN THEO KẾT LUẬN CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ tên học viên: Trần Phúc Tân

Lớp: Cao học Kỹ thuật môi trường - 2020B

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu xử lý Amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính.

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Tuấn Minh

Ngày bảo vệ luận văn: 17/11/2022.

Căn cứ Biên bản họp Hội đồng đánh giá luận văn Thạc sĩ, học viên đã chỉnh sửa luận văn như sau:

TT	Nội dung	Nội dung
	yêu cầu chính sửa	đã chỉnh sửa
1	 Hình thức: Chỉnh sửa lại luận văn theo bố cục form mẫu. Rà soát, chỉnh sửa lại các thuật ngữ, lỗi chính tả. 	 Học viên đã tiếp thu chỉnh sửa lại luận văn theo form mẫu của học viện Các lỗi chính tả, thuật ngữ đã được rà soát chỉnh sửa
2	Bổ sung tổng quan về xỉ lò cao	Các nội dung tổng quan về xỉ lò cao và xỉ luyện thép đã được bổ sung tại trang 14 – 16 mục 1.3.1
3	Chỉnh sửa lại kết luận, tăng tính biện luận và kèm theo cơ sở khoa học Tập trung vào ưu điểm, từ đó đề xuất mô hình	Đã chỉnh sửa, bổ sung và nhấn mạnh vào các kết quả chính thu được từ nghiên cứu vào kết luận tại mục (5) trang 47
4	Bổ sung tài liệu tham khảo	Phương pháp phân tích amoni và COD đã

	bằng tiếng việt của các phương pháp	được bổ sung trích dẫn tại trang 29 và 31 Tài liệu tham khảo được bổ sung ở mục 41 và 42 phần Tài liệu tham khảo trang 51
5	Chương 3: Bổ sung so sánh, đối chiếu với các phương pháp khác	Hiệu quả của vật liệu A-BFS3 và MS20 đã được bổ sung vào bảng so sánh với các vật liệu khác trong bảng 3.4 và 3.6 kèm các luận giải ở trang 41 và trang 46
6	Luận giải chi tiết hơn về các nội dung kế thừa từ nghiên cứu trước đây.	Các nội dung kế thừa liên quan đến hai vật liệu A-BFS3 và MS20 đã được bổ sung vào Chương 2, mục 2.2.1.1 (trang 25) và mục 2.2.1.2 (trang 26)
7	Kiến nghị: Bổ sung quy trình tuần hoàn vật chất.	Đã bổ sung mô hình tuần hoàn vật chất đối với xỉ từ sản xuất thép trong xử lý nước thải tại hình 4.1 trang 48

Hà Nội, ngày I.g., tháng O.J. năm 202

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

NGƯỜI HƯỚNG DÃN

HỌC VIÊN

PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh

TS. Nguyễn Tuấn Minh

Trần Phúc Tân

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO JK KT. GIĂM ĐÙC JK PHÓ GIÁM ĐỐC

OC VÁ C HOC VIÊN HOC NG NG Nguyễn Thị Trung

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM HỌC VIỀN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

BẢN GIẢI TRÌNH CHỈNH SỬA LUẬN VĂN THEO KẾT LUẬN CỦA HỘI ĐỒNG ĐÁNH GIÁ LUẬN VĂN THẠC SĨ

Họ tên học viên: Trần Phúc Tân

Lớp: Cao học Kỹ thuật môi trường - 2020B

Tên đề tài luận văn: Nghiên cứu xử lý Amoni và COD trong nước rỉ rác bằng phương pháp hấp phụ dạng cột sử dụng xỉ thép biến tính.

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8520320

Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Tuấn Minh

Ngày bảo vệ luận văn: 17/11/2022.

Căn cứ Biên bản họp Hội đồng đánh giá luận văn Thạc sĩ, học viên đã chỉnh sửa luận văn như sau:

TT	Nội dung	Nội dung
	yêu cầu chỉnh sửa	đã chính sửa
1	 Hình thức: Chỉnh sửa lại luận văn theo bố cục form mẫu. Rà soát, chỉnh sửa lại các thuật ngữ, lỗi chính tả. 	 Học viên đã tiếp thu chỉnh sửa lại luận văn theo form mẫu của học viện Các lỗi chính tả, thuật ngữ đã được rà soát chỉnh sửa
2	Bổ sung tổng quan về xỉ lò cao	Các nội dung tổng quan về xỉ lò cao và xỉ luyện thép đã được bổ sung tại trang 14 – 16 mục 1.3.1
3	Chỉnh sửa lại kết luận, tăng tính biện luận và kèm theo cơ sở khoa học Tập trung vào ưu điểm, từ đó đề xuất mô hình	Đã chỉnh sửa, bổ sung và nhấn mạnh vào các kết quả chính thu được từ nghiên cứu vào kết luận tại mục (5) trang 47
4	Bổ sung tài liệu tham khảo	Phương pháp phân tích amoni và COD đã

	bằng tiếng việt của các phương pháp	được bổ sung trích dẫn tại trang 29 và 31 Tài liệu tham khảo được bổ sung ở mục 41 và 42 phần Tài liệu tham khảo trang 51
5	Chương 3: Bổ sung so sánh, đối chiếu với các phương pháp khác	Hiệu quả của vật liệu A-BFS3 và MS20 đã được bổ sung vào bảng so sánh với các vật liệu khác trong bảng 3.4 và 3.6 kèm các luận giải ở trang 41 và trang 46
6	Luận giải chi tiết hơn về các nội dung kế thừa từ nghiên cứu trước đây.	Các nội dung kế thừa liên quan đến hai vật liệu A-BFS3 và MS20 đã được bổ sung vào Chương 2, mục 2.2.1.1 (trang 25) và mục 2.2.1.2 (trang 26)
7	Kiến nghị: Bổ sung quy trình tuần hoàn vật chất.	Đã bổ sung mô hình tuần hoàn vật chất đối với xỉ từ sản xuất thép trong xử lý nước thải tại hình 4.1 trang 48

Hà Nội, ngày 0.9. tháng 0.1. năm 202^{2}

CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG

PGS.TS. Đỗ Văn Mạnh

NGƯỜI HƯỚNG DẪN

HỌC VIÊN

TS. Nguyễn Tuấn Minh

Trần Phúc Tân

XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO KT. GIAM PHÓ GIÁM ĐỐC OC VA 0 HOC VIÊN KHOA HOC VÀ IG NGHE

Nguyễn Thị Trung