

Nghiên cứu xử lý nước thải dây chuyền sản xuất nitromas bằng hệ quang fenton kết hợp vi tảo *Chlorella vulgaris*

Vũ Thị Vui¹, Nguyễn Hà Trung¹, Lê Thùy Dương¹, Trần Thị Trang², Phạm Sơn Tùng^{1*}

¹Viện Công nghệ mới/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên.

*Email: sontung231@gmail.com

Nhận bài: 26/4/2023; Hoàn thiện: 20/6/2023; Chấp nhận đăng: 28/6/2023; Xuất bản: 25/10/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.90.2023.102-109>

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, nước thải từ dây chuyền sản xuất Nitromas được xử lý bằng hệ Quang fenton để loại bỏ các chất hữu cơ khó phân hủy. Nước thải sau xử lý được sử dụng để nuôi vi tảo *Chlorella vulgaris*, đồng thời loại bỏ chất nitrat. Sau quá trình UV/Fenton với các tỷ lệ khác nhau trong 120 phút, hiệu quả xử lý DNT đạt 89,11%, COD đạt 81,40% tại điều kiện $C_{DNT}^0 = 10,00$ mg/L, pH=3, đèn UV $\lambda=254$ nm công suất 6W, nồng độ Fe^{2+} 10 mM, tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 30$. Nước thải sau xử lý AOPs được cho vào bình chứa vi tảo để tạo nồng độ Nitrat lần lượt 270 mg/L, 160 mg/L, 90 mg/L và 60 mg/L. Kết quả cho thấy, sau 14 ngày vi tảo sinh trưởng tốt nhất trong môi trường nước thải nồng độ 160 mg/L với hiệu quả xử lý Nitrat đạt tối đa 41,04%. Kết quả thí nghiệm cho thấy, công nghệ UV/Fenton có thể kết hợp với vi tảo *Chlorella vulgaris* để xử lý nước thải chứa các thành phần hữu cơ khó phân hủy và thành phần nitro.

Từ khoá: Nitromas; UV/Fenton; *Chlorella vulgaris*.

1. MỞ ĐẦU

Trong quá trình sản xuất vật liệu nổ và sửa chữa đạn dược quốc phòng phát sinh một lượng không nhỏ nước thải chứa các thành phần thuốc phóng, thuốc nổ như: Các dẫn xuất nitro của toluen, dẫn xuất nitro của phenol, các dẫn xuất của nitramin,... Đây là các chất khó phân hủy và độc hại với môi trường. Mặt khác trong nước thải, ngoài các thành phần thuốc phóng, thuốc nổ còn chứa hàm lượng lớn amoni, nitrit và nitrat gây ô nhiễm môi trường. Các công nghệ xử lý trước đây như hấp phụ, điện hóa không phân hủy triệt để các hợp chất hữu cơ khó phân hủy. Nitromas là nguyên liệu sản xuất thuốc phóng 2 gốc. Nước thải từ dây chuyền sản xuất nitromas có chỉ số COD, nitrat, tổng Nito cao hơn Quy chuẩn cho phép nhiều lần. Trong nước thải, có chứa các thành phần hữu cơ khó phân hủy có hàm lượng cao như Dinitrotoluen (DNT), NG, DBP,... Để xử lý nước thải Nitromas, phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính được sử dụng nhưng có chi phí lớn, phát sinh than hoạt tính sau sử dụng là chất thải nguy hại cần xử lý. Từ đó, cần nghiên cứu ứng dụng công nghệ xử lý nước thải phát sinh từ dây chuyền sản xuất Nitromas phù hợp.

Để xử lý các thành phần hữu cơ khó phân hủy trong nước thải công nghiệp, công nghệ oxy hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Process - AOPs) đang được sử dụng khá phổ biến. AOPs là quá trình sử dụng gốc hydroxyl OH^\bullet , có tính oxy hóa mạnh (thế oxy hóa khử $E^\circ = 2,8$ V) để oxy hóa các chất ô nhiễm ở nhiệt độ và áp suất môi trường. Mặc dù thời gian tồn tại của các gốc OH^\bullet là rất ngắn (cỡ 10^{-9} giây), nhưng các gốc OH^\bullet có thể oxy hóa các chất hữu cơ với hằng số tốc độ phản ứng lớn, từ 106 đến 109 $L.mol^{-1}.s^{-1}$. Do đó, các quá trình AOPs được xem như là nhóm các phương pháp xử lý rất hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ bền (POPs) khó hoặc không bị phân hủy sinh học ở trong nước thành CO_2 , H_2O , các chất hữu cơ ngắn mạch hơn, ít độc hơn và có thể phân hủy sinh học [6, 8]. Có thể kể ra một số phương pháp điển hình để hình thành gốc OH^\bullet như phản ứng Fenton, Oxy hóa điện hóa (EOP - electrochemical oxidation process), phản ứng peroxon, quang ozon (UV/ O_3), quang/Fenton,... Trong các phương pháp này thì Quang/Fenton có hiệu quả cao, để xử lý hiệu quả cần nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ H_2O_2 và Fe^{2+} phù hợp cho từng loại nước thải. Tuy nhiên, quá trình oxy hóa nâng cao không xử lý được các chất ô nhiễm như Amoni, Nitrat, các hợp chất photpho trong nước thải. Do đó, để xử lý triệt để được

các chất gây ô nhiễm trong nước thải các nhà khoa học đã kết hợp công nghệ AOPs với xử lý sinh học. Trong các nghiên cứu kết hợp AOPs và xử lý sinh học, nghiên cứu kết hợp AOPs và vi tảo là hướng nghiên cứu mới đang được quan tâm trên thế giới.

Việc sử dụng công nghệ AOPs kết hợp vi tảo đã được nghiên cứu trên thế giới nhằm xử lý nước thải hiệu quả, loại bỏ các chất ô nhiễm, tiết kiệm chi phí xử lý. Trong đó, tập trung hướng sử dụng vi tảo để hấp thụ các chất ô nhiễm như amoniac ($\text{NH}_3\text{-N}$), nitrat, tổng nitơ (TN) và tổng photpho (TP) trong nước thải sau quá trình AOPs. Đã có các nghiên cứu kết hợp công nghệ AOPs và vi tảo để xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy. Như nghiên cứu xử lý nước thải từ công nghiệp thuộc da [3], nước thải chứa thành phần thuốc kháng sinh [4],... Việc loại bỏ như vậy có thể xảy ra thông qua hai cách khác nhau: chuyển đổi sinh học hoặc hấp thụ sinh học. Các nghiên cứu này đều sử dụng quá trình AOPs là quá trình tiền xử lý trước khi xử lý bằng vi tảo. Theo các kết quả này, chất lượng của nước thải cải thiện nhiều hơn sau khi xử lý kết hợp (AOPs và vi tảo). Nói cách khác, vi tảo được chứng minh là có hiệu quả trong việc xử lý nước thải kết hợp công nghệ AOP. Thực tế này đã được chứng thực bởi Gan và cộng sự (2014), người không quan sát thấy hiệu quả loại bỏ COD, TP, TN và $\text{NH}_3\text{-N}$ sau quá trình ozon. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý đã được cải thiện đáng kể sau khi bổ sung với vi tảo [9]. Hướng nghiên cứu AOPs kết hợp vi tảo đang là hướng đi mới, hứa hẹn là công nghệ có thể mang lại nhiều giá trị, giải quyết nhiều mục đích cùng lúc. Cụ thể, công nghệ AOPs kết hợp vi tảo có khả năng xử lý hiệu quả hơn nước thải, tốn kém ít hóa chất, năng lượng cho quá trình AOPs. Ngoài ra, vi tảo có khả năng hấp thụ các chất ô nhiễm trong nước thải để tạo sinh khối, từ đó chiết suất nhiên liệu sinh học. Việc kết hợp AOPs và vi tảo đạt được mục đích vừa xử lý hiệu quả các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải, vừa biến nguồn các chất hữu cơ, dinh dưỡng có trong nước thải thành dinh dưỡng nuôi vi tảo để từ đó chiết suất nhiên liệu sinh học phục vụ cho mục đích sản xuất năng lượng sạch.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

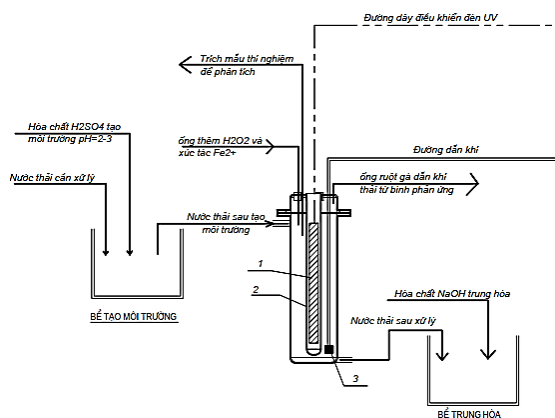
Nước thải phát sinh từ dây chuyền sản xuất Nitromas được nhóm nghiên cứu thu thập, lấy mẫu tại nhà máy hóa chất Z195/TCCNQP để tiến hành thí nghiệm.

Các hóa chất khác như dung dịch hydrogen peroxide 30% và Ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) được mua từ Merck và Sigma-Aldrich (Mỹ).

2.2. Phương pháp và kỹ thuật nghiên cứu sử dụng

2.2.1. Mô hình thí nghiệm UV/Fenton

Mô hình thí nghiệm nghiên cứu hiệu quả của quá trình UV-Fenton được mô tả trong hình 1, được chế tạo dựa trên tham khảo thiết kế trong nghiên cứu của Nguyễn Văn Hoàng và cộng sự [2].



Hình 1. Mô hình thí nghiệm phương pháp UV/Fenton:
1 - Đèn UV; 2 - Ống thạch anh; 3 - Đầu phân phối khí.

Bình phản ứng dung tích 2 lít được chế tạo từ vật liệu Inox 316. Ở đáy bình được lắp đặt phân phối không khí tốc độ 1 lít/phút. Ở trong bình, tại vị trí chính giữa có 01 đèn UV bước sóng 254 nm, công suất 6 W. Tiến hành thí nghiệm, nước thải cần xử lý được điều chỉnh pH theo yêu cầu, sau đó, được bổ sung vào bình phản ứng. Mỗi lần thí nghiệm với 01 lít nước thải. Khi đã thêm đủ nước thải vào bình phản ứng, tiến hành bổ sung hóa chất H_2O_2 và Fe^{2+} theo tỷ lệ nghiên cứu. Sau thời gian phản ứng, tiến hành dẫn nước thải sau xử lý vào bình thủy tinh để trung hòa nước thải đạt pH = 7. Hệ thống có tích hợp kiểm soát được nhiệt độ và theo dõi pH thay đổi trong quá trình phản ứng.

2.2.2. Mô hình thí nghiệm vi tảo

Nguồn vi tảo *Chlorella vulgaris* được nuôi cấy trong môi trường BG-11 (Blue - Green Medium) [1]. Bình 1000 ml sau thời gian nuôi cấy nhất định được bổ sung nước thải sau xử lý AOPs với các tỷ lệ (thể tích nước thải/thể tích dung dịch có vi tảo) để đạt các nồng độ nitrat lần lượt 270 mg/L, 160 mg/L, 90 mg/L và 60 mg/L. Tiến hành nuôi sinh trưởng dưới ánh sáng 60 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ (không bổ sung thêm dinh dưỡng), chu kỳ sáng 16 giờ sáng/8 giờ tối, cấp bởi đèn LED phòng, tốc độ sục khí 0,2 lít/phút. Thí nghiệm được tiến hành song song với bình đối chứng (không bổ sung nước thải) trong 14 ngày.



Hình 2. Bình nuôi tảo dung tích 1L trong phòng thí nghiệm.

Ghi chú: ĐC-Bình đối chứng, B1-nồng độ Nitrat 270 mg/L, B2-nồng độ Nitrat 160 mg/L, B3-nồng độ Nitrat 90 mg/L, B4-nồng độ Nitrat 60 mg/L.

2.3. Phương pháp chuẩn bị mẫu

2.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến hiệu quả xử lý

Thí nghiệm được tiến hành trong cùng điều kiện $C^{\circ}_{DNT} = 10,00$ mg/L, pH = 3, $C_{Fe^{2+}} = 10$ mM, $\lambda = 254$ nm, công suất 15 W, thay đổi tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} lần lượt bằng 20, 30, 40. Mẫu được lấy tại các thời điểm 10, 15, 30, 60, 90 và 120 phút để phân tích chỉ tiêu COD, DNT.

2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ sắt đến hiệu quả xử lý

Thí nghiệm được tiến hành tương tự như 2.3.1 với cùng điều kiện $C^{\circ}_{DNT} = 10,00$ mg/L, pH = 3, tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} bằng 30, $\lambda = 254$ nm, công suất 6 W, thay đổi nồng độ $C_{Fe^{2+}}$ lần lượt 13,0 mM, 10,0 mM, 7,0 mM.

2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý

Thí nghiệm được tiến hành tương tự như 2.3.1 với cùng điều kiện $C^{\circ}_{DNT} = 10,00$ mg/L, pH = 3, tỉ lệ H_2O_2/Fe^{2+} bằng 30, $\lambda = 254$ nm, công suất 6 W, thay đổi pH lần lượt bằng 3; 3,5.

2.3.4. Khảo sát hiệu quả xử lý nitrat sau phản ứng AOPs bằng vi tảo *Chlorella vulgaris*

Nước thải sau phản ứng AOPs tại thí nghiệm 2.3.1 với tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 30$ được trung hòa pH = 7 và pha loãng với để đạt nồng độ nitrat lần lượt là 270 mg/L, 160 mg/L, 90 mg/L và 60 mg/L. Sau đó, được bổ sung vi tảo *Chlorella Vulgaris* để đạt nồng độ OD ban đầu là 0,2. Các bình vi tảo được sục khí và cấp ánh sáng liên tục theo điều kiện môi trường tối ưu trong 14 ngày. Tiến hành đo chỉ số OD và nồng độ nitrat hàng ngày.

2.4. Phương pháp phân tích chất lượng nước thải

Mật độ quang của hỗn hợp tảo trong nước thải được đo tại bước sóng 680 nm trên máy đo quang phổ UV-VIS 2450 Shimadzu (Nhật Bản)

Nước thải chứa vi tảo được lấy mẫu 2 ngày/lần, mỗi lần 30 ml, ly tâm 3000 vòng/phút trong 10 phút sau đó được lọc bằng giấy lọc 0,45 µm. Dịch thu được sau lọc được dùng để phân tích các chỉ số COD, Nitrat.

Nước thải được lấy mẫu, bảo quản theo quy chuẩn Việt Nam hiện hành theo Thông tư TT10/2021-BTNMT. Trong đó, phân tích các chỉ tiêu chủ yếu theo các phương pháp sau:

Phương pháp phân tích COD: SMEWW 5220C:2017;

Phương pháp phân tích nitrat: TCVN 6180:1996;

Phương pháp đo pH: TCVN 6492:2011;

Phương pháp đo TSS: TCVN 6625:2000;

Phương pháp phân tích DNT: phương pháp HPLC.

2.5. Phương pháp đánh giá

- Hiệu quả được đánh giá thông qua nồng độ COD và nồng độ nitrat trong mẫu thí nghiệm. Công thức tính hiệu suất phản ứng như sau:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Trong đó: H là hiệu suất xử lý; C₀ và C_t là nồng độ của COD, nitrat tại thời điểm ban đầu và thời điểm t, mg/L.

- Quan sát diễn biến nồng độ DNT trong nước thải trong quá trình phản ứng với công thức:

$$k = - \ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right)$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích thành phần của nước thải từ dây truyền sản xuất nitromas

Thành phần của nước thải từ dây truyền sản xuất nitromas có đặc điểm là màu trắng đục. Từ kết quả phân tích 06 mẫu nước thải thu thập được, thành phần và một số thông số chính được phân tích như sau. Từ kết quả phân tích chất lượng nước thải nitromas có thể nhận thấy nồng độ COD, BOD₅ (20 °C), DNT, nồng độ tổng nito cao hơn nhiều lần giới hạn của cho phép theo các quy chuẩn Việt Nam hiện hành.

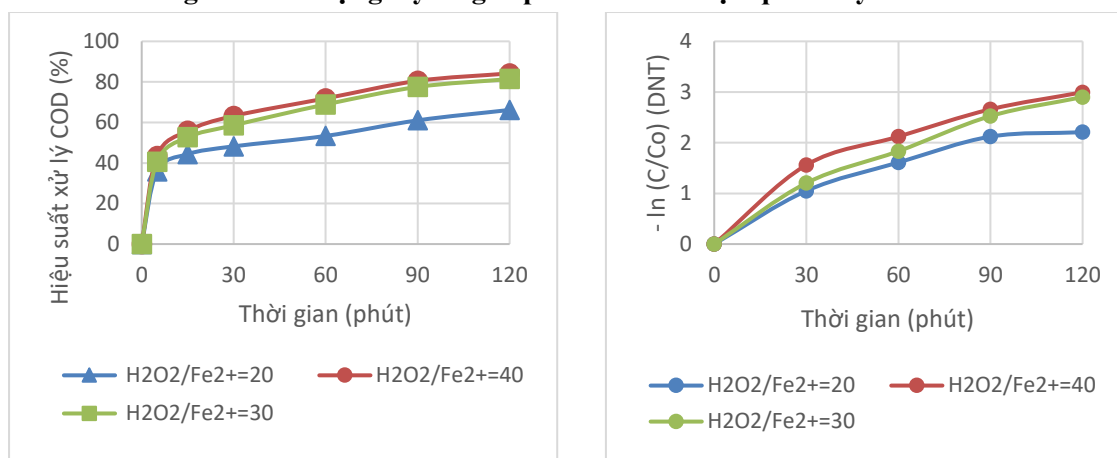
Bảng 1. Đặc tính hóa lý của nước thải từ dây truyền sản xuất nitromas.

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị	QCVN40:2011/BTNMT (B)
1	pH	-	7,0-7,4	5,5-9,0
2	BOD ₅ (20°C)	mg/L	468-495	50
3	COD	mg/L	1398-1440	150
4	TSS	mg/L	65,7-95,6	100
5	Amoni (NH ₄ ⁺)(tính theo N)	mg/L	0,039-1,562	10
6	Nitrat (tính theo N)	mg/L	1469-1545	-
7	Nitrit (tính theo N)	mg/L	3,05-3,90	-
8	Tổng nito (tính theo N)	mg/L	1479-1568	40
8	Dinitrotoluen (DNT)	mg/L	5,5-10,0	3,0 (*)

Ghi chú: - QCVN 40:2011/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp;

(*) TCVN/QS 658:2012: Nhà máy, xí nghiệp, cơ sở thuốc phóng – yêu cầu về bảo vệ môi trường và phương pháp xác định.

3.2. Ảnh hưởng của liều lượng Hydrogen peroxide đến hiệu quả xử lý

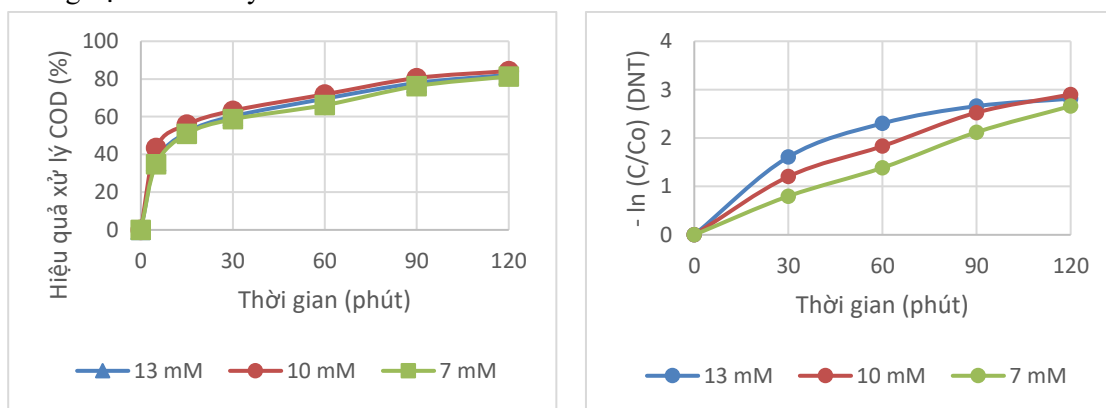


Hình 3. Ảnh hưởng của liều lượng Hydrogen peroxide đến hiệu quả xử lý.

Hình 3 mô tả hiệu quả xử lý nước thải thông qua việc giảm nồng độ COD và nồng độ DNT. Từ kết quả thu được sau 120 phút, tại nồng độ $C_{Fe^{2+}} = 10$ mM, hiệu quả xử lý khi tại tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 30$ và 40 gần như tương đương nhau, trong khi hiệu quả xử lý tại tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ thấp hơn rõ rệt. Như vậy, nồng độ H_2O_2 ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nước thải, tuy nhiên, khi sử dụng nhiều H_2O_2 không mang lại hiệu quả xử lý tốt hơn trong thời gian thử nghiệm. Nguyên nhân của hiện tượng này là do khi ở nồng độ cao, phân tử H_2O_2 phản ứng với các gốc OH^\bullet tạo thành tạo ra các gốc tự do có thể oxy hóa thấp hơn, do đó làm giảm hiệu quả phân hủy các chất hữu cơ trong nước thải [2]. Từ kết quả nghiên cứu này, lựa chọn tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+} = 30$ để tiến hành các thí nghiệm khảo sát tiếp theo.

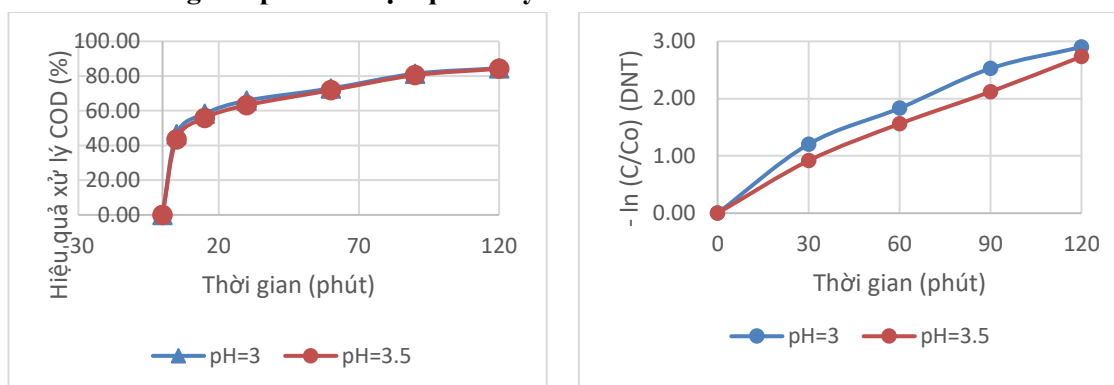
3.3. Ảnh hưởng của nồng độ sắt đến hiệu quả xử lý

Hình 4 mô tả hiệu quả xử lý nước thải từ dây truyền sản xuất nitromas sau 120 phút tại tỷ lệ $H_2O_2/Fe^{2+}=30$ ở các nồng độ ion Fe^{2+} khác nhau. Từ kết quả thu được có thể thấy rằng, hiệu quả xử lý cao nhất khi sử dụng 10 mM Fe^{2+} . Trong khi đó, tại nồng độ 13 mM Fe^{2+} , mức độ xử lý thấp hơn. Nguyên nhân là do khi bắt đầu quá trình, độ đục của dung dịch bị ảnh hưởng bởi nồng độ sắt. Khi sử dụng một lượng sắt sunfat cao hơn heptahydrat sẽ làm tăng độ đục, gây cản trở sự phát quang của đèn UV. Tuy nhiên, sau 120 phút, hiệu quả xử lý khi sử dụng nồng độ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ gần như tương đương. Do đó, nồng độ sắt ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng đặc biệt là trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý. Từ kết quả nghiên cứu lựa chọn nồng độ 10 mM Fe^{2+} là nồng độ tối ưu xử lý nước thải.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ sắt đến hiệu quả xử lý.

3.4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý

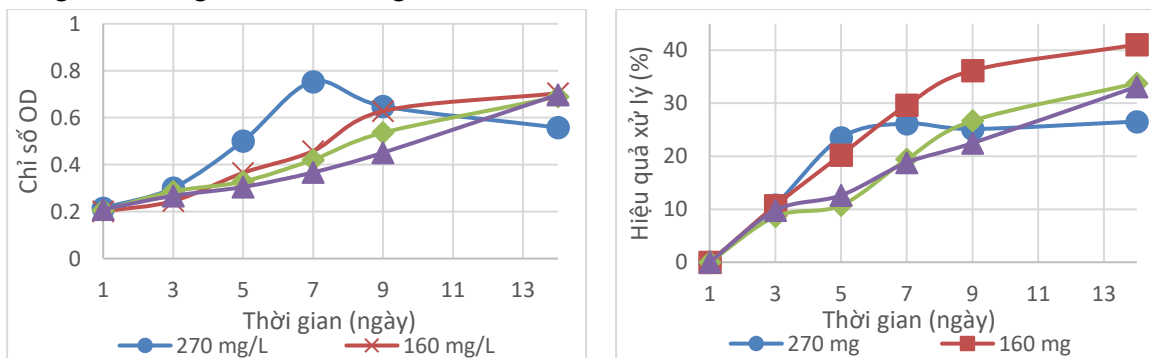


Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý.

Hình 5 mô tả hiệu quả xử lý nước thải thông qua việc giảm nồng độ COD ở pH = 3,5 và pH = 3,0. Từ kết quả thu được có thể thấy rằng hiệu quả xử lý ở pH = 3,0 cao hơn so với pH = 3,5. Lý do cho hiện tượng này là ở pH = 3,0, tốc độ tạo ra ion Fe^{2+} từ ion Fe^{3+} cao hơn, dẫn đến gia tăng sản xuất gốc tự do hydroxyl. Tuy nhiên, sau 120 phút, hiệu quả xử lý ở cả hai giá trị pH gần như tương đương. Do đó, giá trị pH ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng đặc biệt là trong giai đoạn đầu của quá trình xử lý. Lựa chọn pH=3 là điều kiện tối ưu của phản ứng.

3.5. Quá trình sinh trưởng của vi tảo *Chlorella vulgaris* trong môi trường sau xử lý AOPs

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ nitrat đối với sự phát triển của vi tảo và khả năng xử lý nitrat, vi tảo *Chlorella vulgaris* được nuôi cấy trong môi trường BG-11 chứa nitrat ở các nồng độ 60, 90, 160 và 270 mg/L (nguồn nitrat được bổ sung dưới dạng $NaNO_3$). Quá trình sinh trưởng của vi tảo được thể hiện ở hình 6. Từ kết quả thu được có thể thấy rằng trong giai đoạn 7 ngày đầu tiên, sự tăng trưởng của vi tảo đạt cao nhất tại môi trường có nồng độ NO_3^- (tính theo N) = 270 mg/L. Tuy nhiên, trong giai đoạn tiếp theo, mật độ quang của vi tảo trong môi trường này giảm dần. Điều này cho thấy, trong môi trường có nồng độ 270 mg/L NO_3^- , vi tảo sinh trưởng tốt nhất trong 7 ngày, sau đó khi nguồn dinh dưỡng cạn kiệt, vi tảo chuyển sang pha cân bằng và suy vong. Đối với các môi trường 160 mg/L, 90 mg/L và 60 mg/L NO_3^- , mật độ quang tăng chậm trong 7 ngày đầu nhưng vẫn tiếp tục tăng trong giai đoạn 7 ngày tiếp theo. Năm 2015, Hossien và cộng sự đã khảo sát ảnh hưởng của nitrat nồng độ cao đến sự sinh trưởng của *Chlorella vulgaris* và cho thấy ở nồng độ NO_3^- ban đầu là 2.400 mg/L thì vi tảo sinh trưởng tối đa sau 6 ngày [5]. Mặc dù trong nghiên cứu này chỉ tiến hành khảo sát nồng độ nitrat từ 60-270 mg/L, tuy nhiên đã cho thấy sự tương đồng về quá trình sinh trưởng của vi tảo *Chlorella vulgaris* trong môi trường chứa nitrat là nguồn Nitơ.



Hình 6. Quá trình sinh trưởng và hiệu quả xử lý Nitrat của vi tảo *Chlorella vulgaris* trong môi trường nước thải sau AOPs.

3.6. Hiệu quả xử lý nitrat trong nước thải sau xử lý AOPs bằng vi tảo *Chlorella vulgaris*

Hình 6 mô tả hiệu quả xử lý nitrat trong 14 ngày. Kết quả cho thấy, trong giai đoạn 5 ngày đầu tiên, hiệu quả xử lý nitrat của vi tảo trong môi trường chứa 270 mg/L NO_3^- là cao nhất (25,51%) tuy nhiên những ngày sau đó hiệu quả xử lý tăng không đáng kể. Hiệu quả xử lý trong môi trường chứa 160 mg/L NO_3^- vượt lên cao nhất sau 7 ngày (29,64%) và tiếp tục tăng tới ngày 14 (41,05%). Trong các môi trường chứa 90 mg/L và 60 mg/L NO_3^- hiệu quả xử lý nitrat trong các ngày đầu không cao, tuy nhiên sau 14 ngày, nồng độ nitrat trong các môi trường này giảm rõ rệt và cao hơn môi trường chứa 270 mg/L NO_3^- . Hiệu quả xử lý nitrat của vi tảo trong các môi trường phù hợp sự thay đổi của mật độ vi tảo được thể hiện qua chỉ số mật độ quang.

Như vậy, trong 5 ngày đầu, việc tăng nồng độ nitrat trong nước thải từ 60 - 270 mg/L cũng cho thấy sự tăng hiệu quả xử lý nitrat của vi tảo từ 10,74% lên 23,51%. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Jeanfils khi tăng nồng độ nitrat ban đầu từ 124 mg/L đến 1798 mg/L đã làm tăng tốc độ hấp thụ nitrat của *Chlorella vulgaris* từ 0,45 lên 0,95 $\mu\text{g/h}$ trên 10^6 tế bào [7] và Hossien (2015) khi tăng nồng độ nitrat ban đầu từ 1094 lên 3000 mg/L thì hiệu quả xử lý nitrat cũng tăng từ 137 - 358 mg/L [5]. Tuy nhiên từ ngày thứ 7, hiệu quả xử lý của vi tảo trong môi trường có nồng độ 160 mg/L lại cao hơn trong khi môi trường có nồng độ nitrat 270 mg/L lại chững lại, dấu hiệu này có thể do tới ngày thứ 7, khi sinh khối tảo đạt đỉnh thì nguồn dinh dưỡng trong nước thải đã cạn nên tảo đi vào pha suy vong, làm giảm hiệu quả xử lý nitrat. Do đó, cần thêm những nghiên cứu đánh giá sâu hơn về mô hình xử lý nitrat trong nước thải nitromas bằng vi tảo ở quy mô lớn hơn.

4. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu này có thể thấy rằng, phương pháp UV/Fenton hiệu quả trong xử lý nước thải nitromas với khả năng loại bỏ DNT đạt 89,11%, COD đạt 81,40% tại điều kiện nồng độ Fe^{2+} 10 mM, tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=30$. Nước thải sau xử lý AOPs có thể sử dụng để nuôi dưỡng vi tảo sinh trưởng tốt, đồng thời xử lý được nitrat trong nước thải đạt đến 41,05% với nồng độ nitrat đầu vào là 160 mg/L. Điều này cho thấy, có thể kết hợp công nghệ AOPs và vi tảo để xử lý nước thải, vừa giúp tiết kiệm chi phí xử lý vừa giúp nuôi vi tảo để phục vụ cho các mục đích khác.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài nghiên cứu khoa học định hướng cho cán bộ trẻ năm 2022: Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải dyes chuyên sản xuất Nitromas bằng công nghệ oxy hóa tiên tiến (Sono-photo-fenton) kết hợp vi tảo (*Chlorella vulgaris*).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Hải Yến, "Nghiên cứu khả năng loại bỏ các hợp chất của nitơ và photpho trong nước thải đô thị bằng *Chlorella SP* trong hệ phản ứng mở", Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, (2020).
- [2]. Nguyễn Văn Huồng, "Nghiên cứu xử lý TNT trong nước bằng hệ UV-fenton". Journal of Military Science and Technology, (82): p. 98-104, (2022).
- [3]. Néstor A. Urbina-Suarez, Fiderman Machuca-Martínez, and Andrés F. Barajas-Solano, "Advanced Oxidation Processes and Biotechnological Alternatives for the Treatment of Tannery Wastewater". Molecules. **26**(11), (2021).
- [4]. Mairely Alfonso, Yordanka Cruz, and Fabiana Fonseca, "Combination of Advanced Oxidation Processes and Microalgae Aiming at Recalcitrant Wastewater Treatment and Algal Biomass Production: a Review". Environmental Processes. **8**: p. 1-27, (2021).
- [5]. Mahboobeh Taziki, Hossein Ahmadzadeh, and Marcia Murry-Ewers, "Growth of *Chlorella vulgaris* in High Concentrations of Nitrate and Nitrite for Wastewater Treatment". Current Biotechnology. **4**: p. 441-447, (2016).
- [6]. Simon Parsons, "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment". IWA Publishing, (2005).
- [7]. J. Jeanfils, M. F. Canisius, and N. Burlion, "Effect of high nitrate concentrations on growth and nitrate uptake by free-living and immobilized *Chlorella vulgaris* cells". Journal of Applied

- Phycology. 5(3): p. 369-374, (1993).
- [8]. C. P. Huang, Chengdi Dong, and Zhonghung Tang, "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment". Waste Management. 13(5): p. 361-377, (1993).
- [9]. Ke Gan, et al., "Application of ozonated piggery wastewater for cultivation of oil-rich *Chlorella pyrenoidosa*". Bioresource technology. 171C: p. 285-290, (2014).

ABSTRACT

Treatment of wastewater from nitromas production line using UV-Fenton process combined with micro algae *Chlorella vulgaris*

*In this study, wastewater from the Nitromas production line was treated with a UV/Fenton system to remove organic recalcitrant contaminants. Wastewater after treatment is used to grow the microalgae *Chlorella vulgaris* while removing nitrate nutrients. After UV/Fenton process with different ratios for 120 minutes, COD removal efficiency and Dinitrotoluen (DNT) removal efficiency reached 81,40% and 89,11%, respectively, at $C_{O(DNT)} = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, UV lamp $\lambda = 254 \text{ nm}$ power 6W by using Fe^{2+} with concentration of $10,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ and the ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 30$. Wastewater after AOPs treatment was put into microalgae container to create nitrate concentrations of 270 mg/L, 160 mg/L, and 90 mg/L và 60 mg/L, respectively. The results showed that, after 14 days of microalgae growing well in wastewater with $C_{\text{NO}_3} = 160 \text{ mg/L}$, with a nitrate removal efficiency of 41,01%. Experimental results show that UV/Fenton can be combined with microalgae *Chlorella Vulgaris* to treat wastewater containing persistent organic components.*

Keywords: Nitromas; UV/Fenton; *Chlorella vulgaris*.