

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI KHẢ NĂNG HẤP PHỤ PHOSPHAT CỦA VẬT LIỆU HYDROXIT LỚP KÉP Zn-Al

NGUYỄN THỊ THU HẰNG ⁽¹⁾, PHƯƠNG THẢO ⁽²⁾, NGUYỄN THỊ NĂNG ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phú dưỡng là một hiện tượng ô nhiễm trong đó nước thải không qua xử lý và phân bón từ nông nghiệp được cho là những nguồn chính gây ra hiện tượng phú dưỡng sông, hồ và biển. Các hoạt động của con người đã làm tăng đáng kể tốc độ chất dinh dưỡng xâm nhập vào hệ sinh thái trong những thập kỷ qua. Ngày nay phú dưỡng đã trở thành một nguy cơ ô nhiễm trên diện rộng cần được kiểm soát đối với cả nguồn ô nhiễm điểm và không điểm. Hơn nữa, phospho thường được coi là thủ phạm chính trong các trường hợp phú dưỡng ở các hồ bị ô nhiễm nguồn điểm do xả nước thải. Việc loại bỏ phosphat khỏi nước thải đã được nghiên cứu rộng rãi trong nhiều thập kỷ, trong đó hấp phụ là một trong những công nghệ hiệu quả và kinh tế nhất. Việc phát triển chất hấp phụ chi phí thấp, có dung lượng hấp phụ cao trong xử lý nước thải đã được nghiên cứu trong những năm gần đây [1, 2].

Vật liệu hydroxit lớp kép (LDH), được gọi là đất sét anion, và các sản phẩm nung của chúng đã được nghiên cứu rộng rãi như chất xúc tác, chất hấp phụ, phụ gia polyme và chất làm chậm quá trình cháy. Công thức chung của LDHs có thể được biểu thị bằng $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][A^n]_{x/n} \cdot yH_2O$, trong đó M^{2+} và M^{3+} là các cation kim loại hóa trị II và III ở vị trí bát diện của các lớp giống brucit tạo ra điện tích dương lớn và A^n là anion lớp đối xen phủ cân bằng điện tích dương trên các lớp, x là tỷ số nguyên tử ($M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$). Với điện tích bề mặt tương đối lớn, bề mặt lỗ xốp và khả năng trao đổi anion cao, các vị trí hấp phụ chọn lọc [1, 2, 5]. Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phosphat của vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Hóa chất phân tích phosphat: KH_2PO_4 99,5%, HCl 37% (Merck), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 99%, NH_4VO_3 99% (Sigma-Aldrich).

Hóa chất tổng hợp hydroxit lớp kép: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99%, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 99%, $NaOH$ 99%, Na_2CO_3 99,8% (Merck).

Các hóa chất khác: $NaCl$ 99%, $NaNO_3$ 99%, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 99%, $K_2Cr_2O_7$ 99,8%, H_2SO_4 95-97%,... (Trung Quốc).

2.2. Quy trình tổng hợp hydroxit lớp kép LDH Zn-Al

Hydroxit lớp kép Zn-Al được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ và $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ theo tỷ lệ mol của $Zn^{2+}:Al^{3+}$ là 2:1. Dung dịch $NaOH$ và Na_2CO_3 nồng độ 0,1 M được nhỏ đồng thời vào hỗn hợp dung dịch

muối Zn^{2+} và Al^{3+} trong điều kiện pH bằng 10. Trong quá trình nhỏ từ từ dung dịch NaOH và Na_2CO_3 , dung dịch được khuấy đều liên tục. Kết tủa sau đó được ủ trong 18 giờ ở nhiệt độ $60^\circ C$, được lọc và rửa bằng nước khử ion và etanol tới khi pH là trung tính. Vật liệu LDH sau khi được tạo thành, sấy khô ở $90^\circ C$ hoặc nung ở các nhiệt độ khác nhau: 200, 400, 600, $800^\circ C$, tốc độ tăng nhiệt độ là 30 phút, thời gian nung 6 giờ [3, 4].

2.3. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu, nồng độ phosphat được xác định theo phương pháp đo phổ amonimolipdat-vanadat theo TCVN 6202:2008 ISO 6878:2004.

Các phương pháp phân tích hình thái bề mặt vật liệu và đặc trưng cấu trúc được sử dụng gồm: chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourie (FTIR).

2.4. Tính toán kết quả

Tải trọng hấp phụ được tính theo phương trình:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \text{ (mg/g)} \quad (1)$$

Trong đó:

q_e : tải trọng hấp phụ (mg/g);

C_o : nồng độ dung dịch trước khi hấp phụ (mg/L);

C_e : nồng độ dung dịch sau khi hấp phụ (mg/L);

V : thể tích dung dịch hấp phụ (L);

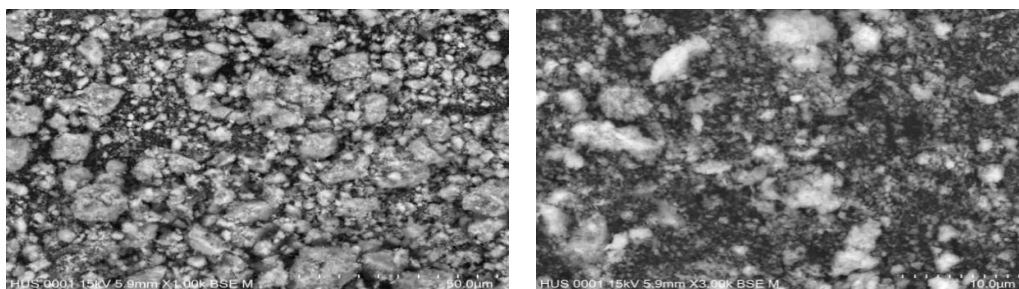
m : khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Hình ảnh bề mặt và đặc trưng cấu trúc của vật liệu LDH Zn-Al

3.1.1. Hình ảnh vật liệu hydroxit lớp kép LDH Zn-Al

Hình ảnh bề mặt vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét thể hiện trên (hình 1).

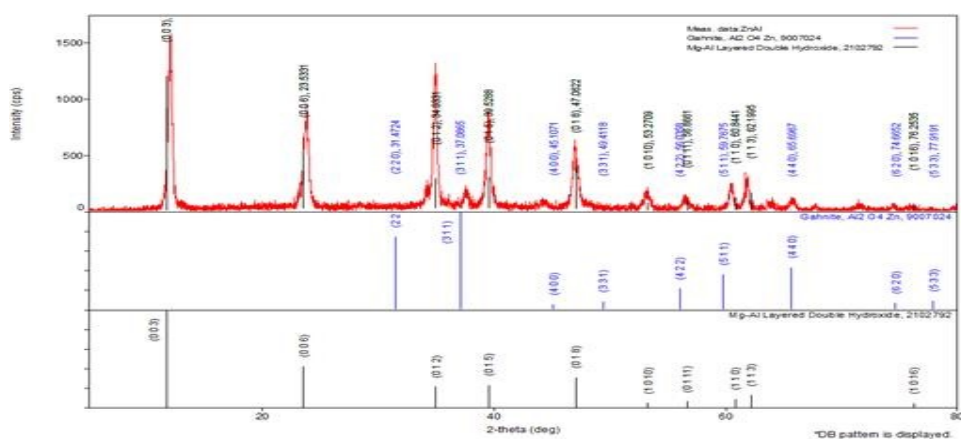


Hình 1. Hình ảnh bề mặt vật liệu LDH Zn-Al thông qua kính hiển vi điện tử quét

Từ hình ảnh thu được cho thấy hình thái của LDH dạng phiến, kích thước hạt không đồng đều, bề mặt vật liệu tạo thành gồ ghề chứng tỏ vật liệu LDH có cấu trúc khá xốp, có tác dụng nâng cao diện tích bề mặt riêng.

3.1.2. Giải đồ nhiễu xạ Ronghen

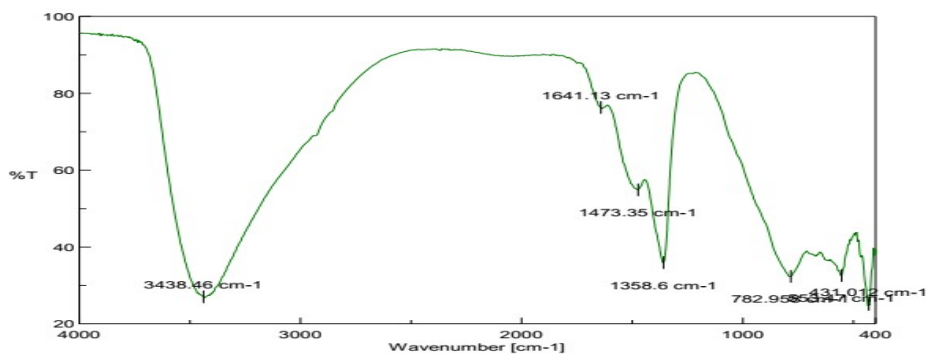
Kết quả phổ XRD (hình 2) thể hiện rất rõ sự tương đồng của vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al tổng hợp được với kết quả đã được công bố [1, 2, 4]. Tương ứng với các pic đối xứng sắc nét đặc trưng được gán tại các vị trí (003), (006); cùng với các pic không đối xứng và kém sắc nét hơn được chỉ ra tại các vị trí (012), (015), (018), (110) và (113), có thể khẳng định hydroxit lớp kép Zn-Al đã được tổng hợp thành công.



Hình 2. Giải đồ XRD của hydroxit lớp kép Zn-Al

3.1.3. Phổ hồng ngoại FTIR

Phổ hồng ngoại FTIR được thực hiện cho mẫu vật liệu hydroxit lớp kép Zn-Al. Trên phổ của LDH Zn-Al được thể hiện ở (hình 3) xuất hiện dải hấp phụ ở vị trí $553,47\text{ cm}^{-1}$; $782,95\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các liên kết của các kim loại và oxy liên kết M-O. Các phổ dao động từ $1358,60\text{ cm}^{-1}$ đến $1641,13\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng dao động của nhóm CO_3^{2-} . Vùng $3438,46\text{ cm}^{-1}$ vùng đặc trưng cho nhóm OH^- trong cấu trúc LDH.

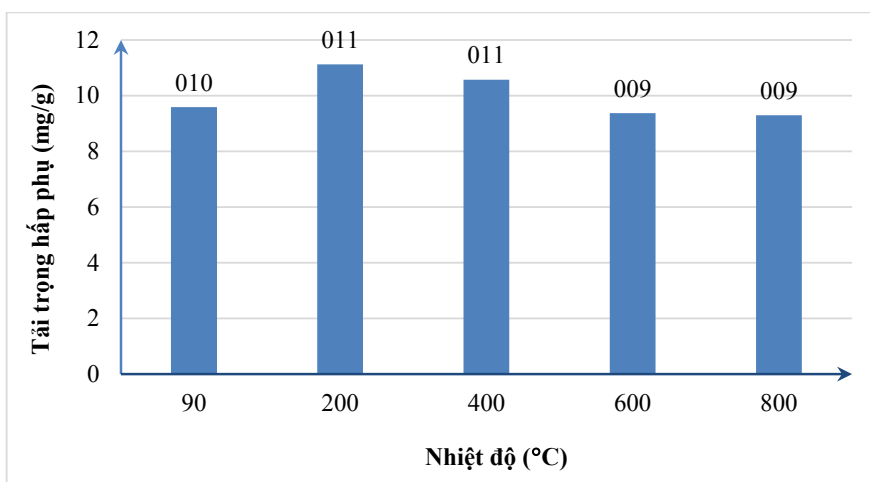


Hình 3. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu LDH Zn-Al

3.2. Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu LDH Zn-Al

3.2.1. Ảnh hưởng nhiệt độ nung

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu LDH Zn-Al. Tiến hành hấp phụ 0,2 g vật liệu LDH được nung ở các điều kiện nhiệt độ 90°C, 200°C, 400°C, 600°C và 800°C với 50 mL dung dịch chuẩn phosphat 50 mg/L. Kết quả được thể hiện như trên (hình 4). Tải trọng hấp phụ phosphat lớn nhất (11,12 mg/g) được quan sát khi vật liệu được nung ở 200°C. Khả năng hấp phụ cao hơn 1,16 lần so với vật liệu chưa nung ở 90°C. Ngoài nhiệt độ này, khả năng hấp phụ của vật liệu giảm nhẹ ở nhiệt độ 400°C, giảm mạnh sau khi nung ở 600 đến 800°C.



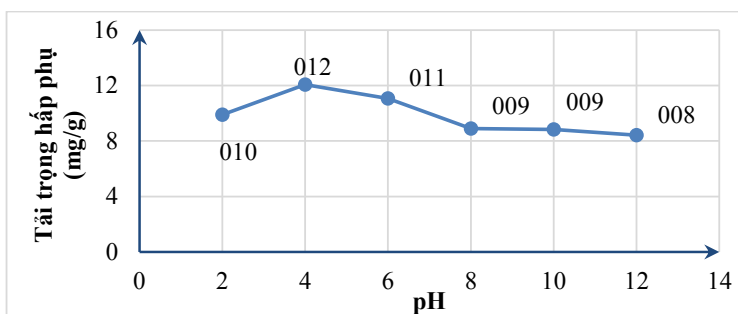
Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới khả năng hấp phụ của vật liệu LDH Zn-Al

Điều này được lý giải là do các vật liệu LDHs khi bị phân hủy bằng nhiệt sẽ trải qua quá trình bù nước tự phát và tái tạo cấu trúc khi chúng được thêm vào môi trường nước. Sự kết hợp anion xảy ra đồng thời trong quá trình này làm tăng khả năng trao đổi anion của hợp chất. Giảm đồ XRD chỉ ra rằng pha LDH hoàn toàn biến mất và được thay thế bằng pha của các oxit kim loại sau khi nung ở 200°C trong 6 giờ (hình 5). Kết quả phù hợp với dữ liệu phân tích, trong đó giai đoạn đầu tiên đã được quan sát khi nhiệt độ tăng lên 200°C là sự mất khối lượng. Sự chuyển đổi pha này rõ ràng là nguyên nhân dẫn đến sự gia tăng đáng kể sự hấp phụ phosphat bởi vật liệu LDH được nung vì ba lý do sau: (1) diện tích bề mặt cao hơn thu được trong các hạt nung, (2) các ion cản trở chủ yếu là CO_3^{2-} được giải phóng từ tiền chất, tạo ra các vị trí hoạt động hơn cho sự hấp phụ phosphat và (3) sự kết hợp phosphat xảy ra trong quá trình tái tạo LDHs. Tuy nhiên khi nung ở nhiệt độ cao hơn không khiến cải thiện hơn khả năng hấp phụ phosphat. Điều này có thể được giải thích do hỗn hợp ZnO và ZnAlO_4 loại spinel được tạo thành trong điều kiện nhiệt độ cao thay vì giai đoạn bền trong giai đoạn đầu, chỉ có thể tái tạo lại trong các điều kiện thích hợp. Theo tài liệu tham khảo [4] khi tăng nhiệt độ nung diện tích bề mặt giảm do đó khi nhiệt độ nung vượt quá 300°C, điều này sẽ làm suy yếu sự hấp phụ bề mặt.

Kết quả cho thấy tải trọng hấp phụ của vật liệu LDH Zn-Al-200 cao nhất (11,26 mg/g) tại khoảng thời gian là 240 phút.

3.2.3. Ảnh hưởng của pH

pH của một dung dịch nói chung đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng hóa lý ở bề mặt phân cách nước - rắn. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ phosphat được nghiên cứu với 0,2 g vật liệu LDH Zn-Al-200 hấp phụ 50 mL dung dịch chuẩn phosphat 50 mg/L ứng với các giá trị pH thay đổi: 2, 4, 6, 8, 10 và 12. Kết quả được thể hiện trong (hình 7).

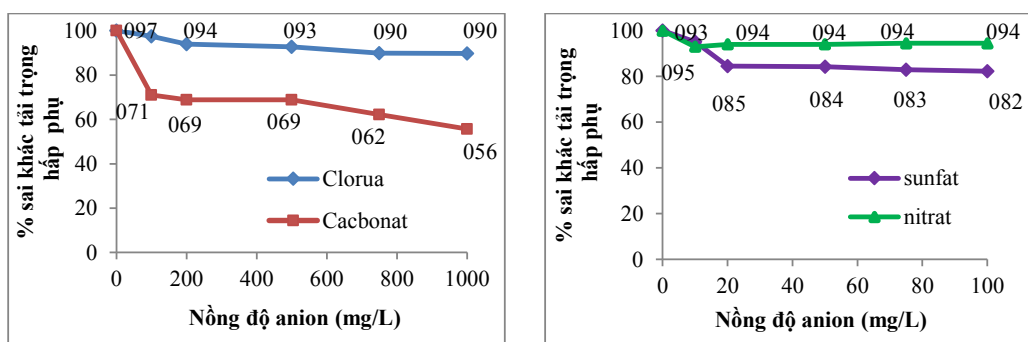


Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của LDH Zn-Al-200

Từ kết quả cho thấy vật liệu có dung lượng hấp phụ tốt nhất tại khoảng pH bằng 4. Nguyên nhân là do môi trường có tính axit ảnh hưởng bất lợi đến sự hấp phụ phosphat của LDH Zn-Al-200, ở pH của dung dịch < 3 vật liệu LDH không bền. Trong khoảng $4 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ bề mặt vật liệu sẽ tích điện dương, cũng tại khoảng pH này ion phosphat tồn tại chủ yếu ở dạng H_2PO_4^- và HPO_4^{2-} nên có lợi cho sự hấp phụ. Ngược lại khi $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ bề mặt vật liệu tích điện âm không thuận lợi để hấp phụ anion như phosphat (theo một số nghiên cứu trước, pH_{pzc} của vật liệu LDH Zn-Al xác định được là 7,96). Ngoài ra trong môi trường kiềm còn có sự cạnh tranh hấp phụ của OH^- nên khả năng hấp phụ của vật liệu giảm đi.

3.2.4. Ảnh hưởng của các anion cạnh tranh

Trong nước luôn tồn tại một số anion như Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- và SO_4^{2-} . Sự cạnh tranh của các ion này trong quá trình hấp phụ phosphat cũng có thể là một trong những nguyên nhân làm giảm hiệu suất hấp phụ phosphat của vật liệu LDH. Tiến hành thiết kế dãy thí nghiệm, mỗi thí nghiệm cân 0,2 g vật liệu hấp phụ trong 50 mL dung dịch chuẩn phosphat 50 mg/L tương ứng với các khoảng nồng độ các ion được nghiên cứu như sau: Cl^- , CO_3^{2-} lần lượt là 100, 200, 500, 750, 1000 (mg/L); SO_4^{2-} , NO_3^- lần lượt là 10, 20, 50, 75, 100 (mg/L). Trong khoảng nồng độ khảo sát, clorua và nitrat gần như không cạnh tranh hấp phụ với ion phosphat do lực tương tác giữa các ion Cl^- , NO_3^- với LDH yếu (anion 3- mạnh hơn anion 1-) dẫn đến Cl^- , NO_3^- không cạnh tranh, sunphat bắt đầu ảnh hưởng đáng kể khi có mặt với nồng độ > 20 mg/L, cacbonat là ion gây cản trở lớn nhất. Mức độ ảnh hưởng của các ion đến khả năng hấp phụ của vật liệu LDH Zn-Al-200 lần lượt như sau $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$. Kết quả được thể hiện (hình 8).



Hình 8. Đồ thị biểu diễn mức độ ảnh hưởng của anion Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- và SO_4^{2-}

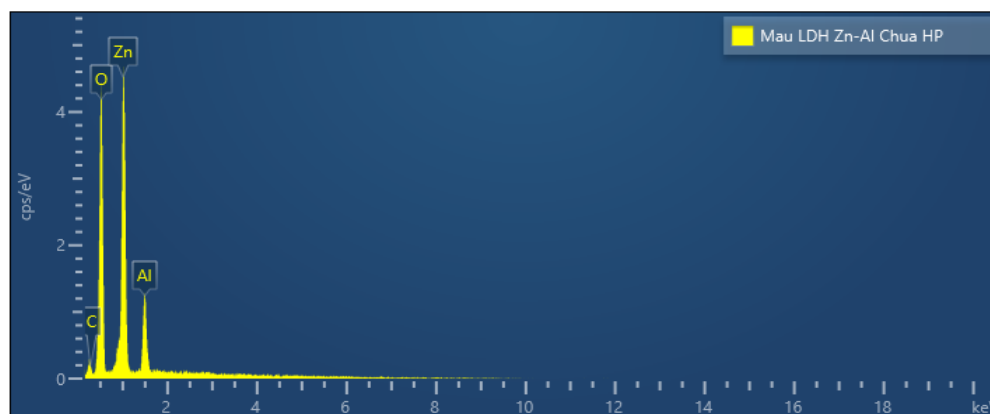
3.2.5. Khảo sát với mẫu thực

Để đánh giá hiệu suất xử lý phosphat của vật liệu LDH. Tiến hành hấp phụ 1,0 gam vật liệu LDH Zn-Al-200 với 100 mL mẫu nước thải biogas, lắc trong 240 phút. Số liệu phân tích các chỉ tiêu hóa lý mẫu nước thải biogas thể hiện trong bảng 1 cho thấy, nguồn nước thải có hàm lượng COD, phosphat cao hơn so với giới hạn cho phép theo QCVN 62-MT:2016/BTNMT nước thải chăn nuôi. Kết quả nồng độ phosphat sau xử lý là 18,10 mg/L hiệu suất đạt 83,81%. Như vậy có thể thấy hiệu suất xử lý phosphat ngoài việc phụ thuộc vào khối lượng vật liệu là bao nhiêu, thể tích mẫu đem hấp phụ, thì các anion cạnh tranh, pH, các hợp chất hữu cơ trong mẫu cũng có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu suất xử lý của vật liệu, phù hợp với kết quả khảo sát.

Bảng 1. Kết quả phân tích các chỉ tiêu hóa lý đối với mẫu nước thải Biogas

Chỉ tiêu	pH	COD	PO_4^{3-}	NO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}
Kết quả (mg/L)	~7	322,40	111,76	167,48	120,39	153,10	31,63

Dưới đây là kết quả phân tích EDX của vật liệu trước và sau khi hấp phụ phosphat (hình 9 và hình 10).

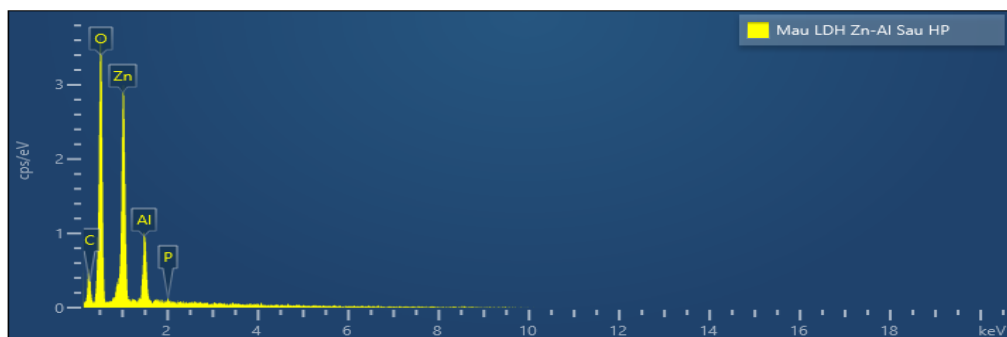


Hình 9. Giải đồ EDX biểu diễn thành phần của vật liệu LDHs trước khi hấp phụ

Bảng 2. Kết quả (%) khối lượng các nguyên tố có trong mẫu LDH trước khi hấp phụ

Nguyên tố	C	O	Zn	Al
(%) Khối lượng	8,52	40,88	43,27	7,33

Như vậy phân tích EDX đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố Zn, Al, C và O trong mẫu.



Hình 9. Giản đồ EDX biểu diễn thành phần của vật liệu LDHs sau khi hấp phụ

Bảng 3. Kết quả (%) khối lượng của các nguyên tố trong mẫu LDH sau khi hấp phụ

Nguyên tố	C	O	Zn	Al	P
(%) Khối lượng	17,02	43,10	33,48	6,16	0,24

Phân tích EDX đã xác định được sự có mặt của các nguyên tố C, O, Zn, Al, P sau hấp phụ. Chứng tỏ sự trao đổi anion phosphat đã được diễn ra. Từ kết quả phân tích nguyên tố cũng cho thấy tỷ lệ Zn:Al $\approx$ 2,26 gần bằng với tỷ lệ hỗn hợp kim loại ban đầu.

Kết quả ban đầu khảo sát, tải trọng hấp phụ cực đại ($Q_{\max}$) của vật liệu LDH Zn-Al so sánh với $Q_{\max}$ của một số vật liệu khác dùng để loại bỏ phosphat thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. $Q_{\max}$ của một số vật liệu đã được nghiên cứu để loại bỏ phosphat

Vật liệu hấp phụ được tổng hợp	$Q_{\max}$ (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Từ vụn sắt oxit	8,21	[6]
Từ quặng goethite	27,00	[7]
Từ alginate/goethite	37,30	[7]
Biến đổi từ lingocellulosic	2,31	[8]
Xử lý sợi gỗ bằng sắt clorua	3,00	[9]
Xử lý sợi gỗ bằng CMC/Fe	4,30	[10]
Fe-Mn oxit dạng hợp kim	33,20	[11]
LDH Zn-Al-200	78,74	

Từ bảng 4 cho thấy tải trọng hấp phụ của vật LDH Zn-Al là cao nhất 78,74 mg/g. Cao hơn gấp từ 2,11 đến 34,09 lần so với một số loại vật liệu khác. Do đó vật liệu LDH Zn-Al là vật liệu tiềm năng để ứng dụng trong thực tiễn xử lý phosphat.

4. KẾT LUẬN

- LDH Zn-Al được tổng hợp với tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ là 2:1. Vật liệu đã được nung ở các nhiệt độ khác nhau từ 200 đến 800°C.
- Vật liệu hấp phụ tốt nhất tại nhiệt độ nung là 200°C.
- Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 240 phút.
- Môi trường pH tốt nhất cho sự hấp phụ phosphat của vật liệu LDH Zn-Al-200 là khoảng 4.
- Mức độ ảnh hưởng của một số anion thường có trong nước thải lần lượt là $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$.
- Tải trọng hấp phụ cực đại đạt 78,74 mg/g cao hơn gấp từ 2,11 đến 34,09 lần so với một số loại vật liệu đã được nghiên cứu để loại bỏ phosphat trong nước thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. M. Seftel, R. G. Ciocarlan, B. Michielsen, V. Meynen, S. Mullens, P. Cool, *Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides*, Applied Clay Science, 2018, **165**:234-246.
2. Jiabin Zhou, Siliang Yang, Jiaguo Yu, Zhan Shu, *Novel hollow microspheres of hierarchical zinc-aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water*, Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**:1114-1121.
3. Sidra Iftekhhar, Mehmet Emin Küçük, Varsha Srivastava, Eveliina Repo, Mika Sillanpää, *Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: equilibrium, kinetic and thermodynamic*, Chemosphere, 2018, **209**:470-479.
4. Xiang Cheng, Xinrui Huang, Xingzu Wang, Bingqing Zhao, Aiyen Chen, Dezhi Sun, *Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides*, Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**:958-964.
5. L. Lundehøj, H. C. Jensen, L. Wybrandt, U. G. Nielsen, M. L. Christensen, *Layered double hydroxides for phosphorus recovery from acidified and non-acidified dewatered sludge*, Water Research, 2019, **153**:208-216.
6. Zeng L.; Li X.; Liu J., *Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings*, Water Res., 2004, **38**:1318-1326.
7. Hanna Siwek, Artur Bartkowiak and Małgorzata Włodarczyk, *Adsorption of Phosphates from aqueous solutions on alginate/Goethite hydrogel composite*, Water, MDPI, 27 March 2019.

8. Han J. S., Hur N., Choi B., Min, S. H., *Removal of phosphorus using chemically modified lignocellulosic materials*, In proceedings of the 6th inter regional conference on environment-water, "Land and water use planning and management", Albacete, Spain, 3-5 September 2003; pp. 1-11.
9. Eberhardt L. T., Min S. H., *Biosorbents prepared from wood particles treated with anionic polymer and iron salt: Effect of particle size on phosphate adsorption*, Bioresour. Technol., 2008, **99**:626-630.
10. Eberhardt L. T., Min S. H., Han J. S., *Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrus chloride*, Bioresour. Technol., 2006, **97**:2371-2376.
11. Zhang G., Liu H., Liu R., Qu J., *Removal of phosphate from water by Fe-Mn binary oxide adsorbent*, J. Colloid Interface Sci., 2009, **335**:168-174.

SUMMARY

STUDY ON SYNTHESIS AND DETERMINATION OF FACTORS AFFECTING PHOSPHATE ADSORPTION ON Zn-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDE MATERIAL

In this paper, a layered double hydroxide (LDH) materials with a Zn/Al molar ratio of 2:1 were synthesized successfully by co-precipitation method. Materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and field emission scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (FESEM/EDX). The effects of different calcined temperatures, initial phosphate concentrations, contact time, pH values and co-existing on phosphate adsorption were investigated from batch tests. Our results indicate that adsorption capacity of Zn-Al LDH is the best at calcined temperature of 200°C, the equilibrium time attained within 240 min and the optimal pH was approximately 4. The effect of common coexisting ions including chloride, carbonate, nitrate and sulphate on the simultaneous adsorption of phosphate was in the order of $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$.

Keywords: Phosphate, Zn-Al layered double hydroxide, adsorption, hydroxide lớp kép Zn-Al, hấp phụ.

Nhận bài ngày 12 tháng 9 năm 2021

Phản biện xong ngày 11 tháng 10 năm 2021

Hoàn thiện ngày 14 tháng 10 năm 2021

⁽¹⁾ Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội