

## ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN TRÊN VẬT LIỆU NANO $\text{SiO}_2$ VỚI QUY MÔ PILOT

• Nguyễn Văn Hưng<sup>(\*)</sup>, Lê Thanh Tuyền<sup>(\*\*)</sup>,  
Nguyễn Ngọc Bích<sup>(\*)</sup>, Phan Trung Gang<sup>(\*)</sup>

### Tóm tắt

Một số yếu tố chính có ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ có trong nước thải chế biến thủy sản trên vật liệu nano  $\text{SiO}_2$  điều chế từ tro trấu (kích thước hạt khoảng 7 nm, diện tích bề mặt riêng 398,9  $\text{m}^2/\text{g}$ ) đã được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu  $\text{SiO}_2$  có khả năng xử lý tốt các hợp chất hữu cơ và chúng gần như bị loại bỏ hoàn toàn bởi vật liệu này ở các điều kiện thực nghiệm thích hợp (0,5 kg  $\text{SiO}_2$ /50 lít nước thải, khuấy trong 4 giờ). Ngoài ra, nghiên cứu cũng cho thấy nước thải sau khi được xử lý đã đạt đến mức A theo tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải.

*Từ khóa:* Nước thải, chế biến thủy sản, vật liệu  $\text{SiO}_2$ , hấp phụ, quy mô pilot.

### 1. Đặt vấn đề

Vùng Đồng bằng sông Cửu Long nói chung và tỉnh Đồng Tháp nói riêng được thiên nhiên ưu ái, có nhiều điều kiện thuận lợi để phát triển nghề nuôi trồng thủy sản, từ đó giúp cho ngành công nghiệp chế biến thủy sản (CBTS) phát triển mạnh, mang lại nhiều lợi ích về kinh tế cho vùng, đóng góp một phần vào GDP của cả nước. Bên cạnh những lợi ích to lớn đạt được về kinh tế - xã hội, ngành công nghiệp này cũng phát sinh nhiều vấn đề về ô nhiễm môi trường cần được giải quyết.

Nước thải CBTS có độ ô nhiễm cao, chứa lượng lớn các chất rắn lơ lửng, nitơ, photpho, các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là các chất hữu cơ khó bị phân hủy [1]. Để xử lý nước thải CBTS người ta có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp cơ học, sinh học, hóa lý... và mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm riêng [5]. Xu thế tổng hợp các loại vật liệu từ nguồn nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có ở địa phương nhưng mang lại hiệu quả cao trong xử lý nước thải đang được quan tâm nghiên cứu.

Trong bài viết này, chúng tôi thông báo một số kết quả chính về đánh giá khả năng xử lý nước thải CBTS trên vật liệu  $\text{SiO}_2$  được điều chế từ nguồn phế phẩm tro trấu với quy mô pilot.

### 2. Nội dung nghiên cứu

#### 2.1. Thực nghiệm

##### - Điều chế bột nano $\text{SiO}_2$ :

+ Nguyên liệu và hóa chất:

Nguyên liệu tro trấu được lấy tại làng nghề

sản xuất gạch ngói thuộc địa bàn thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp. Tro trấu có thành phần theo khối lượng gồm:  $\text{SiO}_2$  (85,40%);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,25%);  $\text{CaO}$  (0,83%);  $\text{MgO}$  (0,65%);  $\text{K}_2\text{O}$  (1,53%);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,15%) và các chất khác (9,19%) [3]. Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm gồm:  $\text{NaOH}$  và  $\text{HCl}$  (Xilong - Trung Quốc) và polyethylen glycol (PEG-20000, Merck - Đức).

+ Thực nghiệm điều chế  $\text{SiO}_2$ :

Tro trấu sau khi thu về được sàng qua rây (kích thước lỗ rây 2 mm) và sấy đến khô. Lấy 100,0 g tro trấu cho vào cốc 2 lít đã chứa sẵn 1,0 lít dung dịch  $\text{NaOH}$  6,0 M, khuấy trộn đều và gia nhiệt hỗn hợp phản ứng trong 4 giờ ở  $100^\circ\text{C}$ . Hỗn hợp sau khi kiểm hóa được để nguội và lọc lấy phần dung dịch. Hút 100 ml dung dịch lọc rồi pha loãng với 100 ml nước cất, cho tiếp 30 g PEG vào và khuấy trộn đều đến khi PEG tan hết. Tiếp tục nhỏ từ từ vào dung dịch hỗn hợp đến hết 180 ml dung dịch  $\text{HCl}$  4,0 M, thu được kết tủa. Làm già kết tủa ở nhiệt độ phòng trong 18 giờ và sau đó tiến hành lọc, rửa vài lần bằng nước cất và ethanol. Cuối cùng, sấy khô kết tủa ở  $100^\circ\text{C}$  qua đêm và nung ở  $550^\circ\text{C}$  trong 2 giờ, thu được sản phẩm  $\text{SiO}_2$ .

- Thực nghiệm xử lý nước thải CBTS:

Nước thải chế biến thủy sản được lấy từ Công ty Trách nhiệm hữu hạn Hùng Cá, tại Khu Công nghiệp Bình Thành, huyện Thanh Bình, tỉnh Đồng Tháp. Nguồn nước thải được lấy trực tiếp từ bể điều hòa sau khi qua bể lọc thô trong hệ thống xử lý nước thải của Công ty này mà chưa qua bất kỳ công đoạn xử lý nào. Mô hình xử lý nước thải chế biến thủy sản được đưa ra ở Hình 1.

(\*) Trường Đại học Đồng Tháp.

(\*\*) Học viên cao học, Trường Đại học Đồng Tháp.



**Chú thích hình ảnh:**

1. Hệ thống khuấy trộn;
2. Nguồn cấp nước thải;
3. Bể xử lý nước thải;
4. Van xả nước thải;
5. Hệ thống màng lọc;
6. Bể chứa nước thải sau khi xử lý.

**Hình 1. Mô hình xử lý nước thải chế biến thủy sản**

Đầu tiên, vật liệu SiO<sub>2</sub> có lượng xác định được cho vào bể xử lý nước thải số 3 (có dung tích 120 lít). Tiếp đến, dẫn 50 lít nước thải chế biến thủy sản từ nguồn cấp nước thải số 2 vào bể xử lý nước thải số 3. Bật công tắc cho hệ thống khuấy trộn số 1 hoạt động và tiến hành khuấy trộn mạnh hỗn hợp phản ứng trong bể xử lý số 3 trong khoảng thời gian thích hợp để đảm bảo đạt đến trạng thái cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Nước thải sau khi xử lý thông qua van xả số 4 được dẫn qua màng lọc số 5 và đưa vào bể chứa số 6. Hiệu suất của quá trình xử lý nước thải CBTS được xác định dựa vào việc so sánh chỉ số COD trước và sau khi xử lý thông qua biểu thức:

$$H(\%) = \frac{COD_0 - COD}{COD_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: H là hiệu suất xử lý; COD<sub>0</sub> và COD là nhu cầu oxi hóa học của nước thải CBTS trước và sau phản ứng.

Đồng thời, sau khi tìm được những điều kiện thích hợp cho quy trình xử lý thì nước thải đầu ra theo quy trình này được xác định một số chỉ tiêu về chất lượng nước và so sánh với các chỉ tiêu của nước thải đầu vào cũng như với quy chuẩn về chất lượng nước sạch nhằm đánh giá tính hiệu quả của quy trình xử lý. Các chỉ tiêu phân tích chất lượng nước được xác định theo các phương pháp chuẩn xét nghiệm nước và nước thải (SMEWW- 2012) [6].

**- Các phương pháp phân tích:**

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu SiO<sub>2</sub> được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker, với tia CuK<sub>α</sub> có λ = 0,154056 nm, góc quét 2θ từ 10 đến 70°, tốc độ quét 0,03°/s. Ảnh

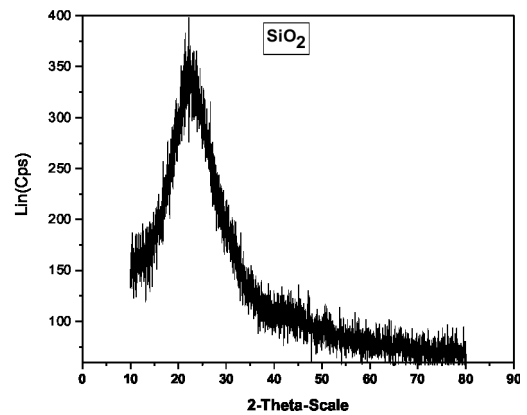
TEM được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua JEM1010 (JEOL-Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng cách chụp BET trên thiết bị Quantachrome NovaWin (Mỹ).

**2.2. Kết quả và thảo luận**

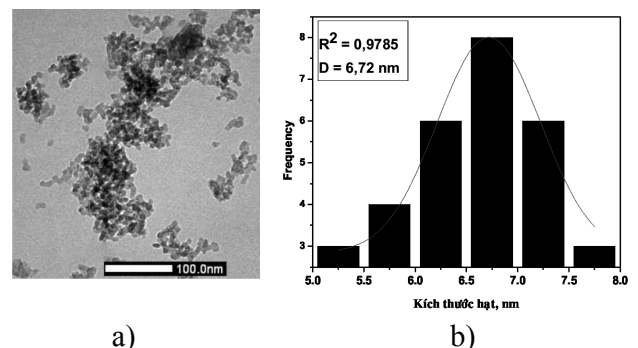
**2.2.1. Một số tính chất cơ bản của vật liệu SiO<sub>2</sub>**

Các yếu tố chính có ảnh hưởng đến quá trình điều chế vật liệu SiO<sub>2</sub> từ tro trấu đã được khảo sát và luận giải chi tiết ở hai công trình nghiên cứu [3], [4] của chúng tôi. Với quy trình điều chế SiO<sub>2</sub> theo mục 2.1 ở trên thì hiệu suất chiết tách SiO<sub>2</sub> đạt khoảng 99,5% và chúng tôi xin thông báo một số tính chất quan trọng của SiO<sub>2</sub> được điều chế ở những điều kiện thích hợp đã được khảo sát như sau:

Giản đồ XRD của mẫu SiO<sub>2</sub> được đưa ra ở Hình 2 và phổ XRD ở Hình 2 cho thấy, mẫu SiO<sub>2</sub> xuất hiện một pic rộng với tâm của pic ứng với góc 2θ khoảng 22,75° khá cao ứng với pha bán tinh thể SiO<sub>2</sub> [2]. Bên cạnh đó, do đường nền phổ bị nhiễu nên có lẫn một ít pha vô định hình.



**Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu SiO<sub>2</sub>**



**Hình 3. Ảnh TEM (a) và biểu đồ phân bố kích thước hạt (b) của mẫu SiO<sub>2</sub>**

Ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt

của mẫu SiO<sub>2</sub> được đưa ra ở Hình 3. Từ ảnh TEM (Hình 3-a) cho thấy, mẫu SiO<sub>2</sub> điều chế với sự hỗ trợ của PEG có các hạt ở dạng vi tinh thể phân bố tương đối đồng đều và có kích thước khoảng 7 nm (Hình 3-b). Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho vật liệu SiO<sub>2</sub> tách từ tro trấu có đặc tính hấp phụ tốt để ứng dụng xử lý nước thải.

Kết quả TEM của mẫu SiO<sub>2</sub> cũng phù hợp khi chúng tôi tiến hành chụp BET. Giá trị diện tích bề mặt riêng BET và bán kính mao quản BJH của mẫu này có giá trị tương ứng là 398,9 m<sup>2</sup>/g và 7,06 Å. Kết quả này chứng tỏ vật liệu SiO<sub>2</sub> điều chế được có diện tích bề mặt riêng khá lớn và vật liệu SiO<sub>2</sub> thuộc loại vật liệu mao quản trung bình.

### 2.2.2. Đánh giá khả năng xử lý nước thải CBTS trên vật liệu SiO<sub>2</sub>

#### a) Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, tiến hành cho 0,5 kg bột SiO<sub>2</sub> vào trong 50 lít nước thải CBTS ở bể số 3 (Hình 1) và khuấy trộn huyền phù SiO<sub>2</sub> trong các khoảng thời gian khác nhau: 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ và 6 giờ. Hiệu suất loại bỏ các hợp chất hữu cơ có trong nước thải CBTS được trình bày trong Bảng 1. Kết quả ở Bảng 1 cho thấy, khi tăng dần thời gian hấp phụ từ 2 đến 4 giờ hiệu suất loại bỏ các hợp chất hữu cơ tăng dần. Nguyên nhân khi kéo dài thời gian khuấy đã làm tăng lượng chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt vật liệu SiO<sub>2</sub>. Sau đó, nếu tiếp tục kéo dài thời gian khuấy lớn hơn 4 giờ hiệu suất loại bỏ thay đổi không đáng kể. Điều này do quá trình hấp phụ các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS trên bề mặt các hạt SiO<sub>2</sub> gần như đã đạt đến trạng thái cân bằng.

**Bảng 1. Hiệu suất loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS trên bột SiO<sub>2</sub> theo các khoảng thời gian hấp phụ khác nhau**

Thời gian hấp phụ (giờ)	2	3	4	5	6
Giá trị COD <sub>0</sub> ban đầu (mgO <sub>2</sub> /l)	1058	1058	1058	1058	1058
Giá trị COD sau khi xử lý (mgO <sub>2</sub> /l)	198,7	112,8	66,1	63,4	80,7
Hiệu suất xử lý (%)	81,22	89,34	93,75	94,01	92,37

#### b) Ảnh hưởng của lượng bột SiO<sub>2</sub>

Để đánh giá sự ảnh hưởng trên, bột SiO<sub>2</sub> cho vào 50 lít nước thải CBTS trong bể phản ứng số 3 (Hình 1) được thay đổi ở các lượng khác nhau:

0,2; 0,3; 0,4; 0,5 và 0,6 kg. Hiệu suất loại bỏ các hợp chất hữu cơ có trong nước thải CBTS (Bảng 2) cho thấy, ban đầu khi tăng dần lượng bột SiO<sub>2</sub> từ 0,2 đến 0,5 kg hiệu suất loại bỏ các hợp chất hữu cơ tăng dần. Điều này dễ hiểu khi tăng dần lượng bột SiO<sub>2</sub> ở nồng độ thích hợp sẽ làm tăng lượng chất hữu cơ hấp phụ trên bề mặt của nó. Tuy nhiên, sau đó nếu tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ SiO<sub>2</sub> lớn hơn 0,5 kg thì hiệu suất loại bỏ giảm. Nguyên nhân có thể SiO<sub>2</sub> ở nồng độ cao trong dung dịch đã ngăn cản quá trình di chuyển các hợp chất hữu cơ đến bề mặt các hạt SiO<sub>2</sub>, từ đó làm giảm hiệu quả hấp phụ.

**Bảng 2. Hiệu suất loại bỏ các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS (H%) trên bột SiO<sub>2</sub> theo lượng bột SiO<sub>2</sub> khác nhau**

Lượng bột SiO <sub>2</sub> (kg)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Giá trị COD <sub>0</sub> ban đầu (mgO <sub>2</sub> /l)	1058	1058	1058	1058	1058
Giá trị COD sau khi xử lý (mgO <sub>2</sub> /l)	414,9	324,4	184,6	62,5	27,8
Hiệu suất xử lý, (%)	60,78	69,34	82,55	94,09	97,37

**Bảng 3. Kết quả phân tích chất lượng nước thải CBTS trước và sau khi xử lý**

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Nước thải trước khi xử lý	Nước thải sau khi xử lý	So sánh với QCVN 11 MT: 2015/ BTNMT (Cấp A)
1	pH	-	6,34	7,4	6-9
2	BOD <sub>5</sub>	mg/l	622	38	30
3	COD	mg/l	1058	62,5	75
4	Amoni (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> tính theo N)	mg/l	124,41	8,7	10
5	Tổng Nitơ	mg/l	133,54	26,8	30
6	Tổng photpho	mg/l	29,22	1,7	10
7	Clo dư	mg/l	0,17	0,28	1
8	Tổng chất rắn lơ lửng (TSS)	mg/l	343	20,3	50
9	Tổng dầu, mỡ động thực vật	mg/l	30,125	8,9	10

Với những điều kiện thích hợp đã khảo sát bên trên (lượng bột SiO<sub>2</sub> 0,5 kg và thời gian hấp phụ là 4 giờ), chúng tôi tiến hành phân tích các chỉ tiêu của nước thải CBTS theo quy chuẩn kỹ thuật

quốc gia về nước thải CBTS (QCVN 11-MT:2015/BTNMT) [7]. Kết quả phân tích chất lượng nước thải CBTS trước và sau khi xử lý được trình bày ở Bảng 3. Từ Bảng 3 cho thấy, nước thải CBTS sau khi xử lý, giá trị các chỉ tiêu phân tích chất lượng nước đều trở về gần hoặc thấp hơn giới hạn cho phép (cấp A).

### 3. Kết luận

Đã đánh giá được khả năng xử lý nước thải

CBTS trên vật liệu SiO<sub>2</sub> được điều chế từ tro trấu (có kích thước hạt khoảng 7 nm, diện tích bề mặt riêng 398,9 m<sup>2</sup>/g). Kết quả nghiên cứu cho thấy, thời gian thích hợp cho quá trình hấp phụ xử lý là 4 giờ, lượng bột SiO<sub>2</sub> khoảng 0,5 kg/50 lít nước thải CBTS. Đồng thời, nghiên cứu còn cho thấy các giá trị về chất lượng nước thải CBTS sau khi được xử lý đã đạt ở mức A theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải CBTS (QCVN 11-MT:2015/BTNMT)/.

### Tài liệu tham khảo

- [1]. Lê Văn Cát (2003), “Xử lý nước thải thủy sản: Một số kinh nghiệm xây dựng và vận hành hệ thống trong thực tiễn”, *Hội nghị Hóa học toàn quốc lần IV*, 10 - 2003, tr. 86 - 91.
- [2]. Chauhan A., Chauhan P. (2014), “Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology”, *Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5 (5), 1000212 (an open access journal).
- [3]. Nguyễn Văn Hưng, Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghị (2016), “Điều chế vật liệu nano SiO<sub>2</sub> từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa để hấp phụ xanh metylen”, *Tạp chí Hóa học*, 54 (5e1,2), tr. 83-87.
- [4]. Nguyễn Văn Hưng, Lê Thanh Tuyền, Nguyễn Ngọc Bích (2017), “Điều chế các hạt nano SiO<sub>2</sub> từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa có mặt polyethylene glycol để hấp phụ xanh metylen”, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam*, 6 (3), tr. 66-71.
- [5]. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2002), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.
- [6]. Rice W., Rodger B. B., Andrew D. E., Lenore S. C. (2012), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, USA.
- [7]. Tổng cục Môi trường (2015), *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải chế biến thủy sản* (QCVN 11-MT:2015/BTNMT), Bộ Tài nguyên và Môi trường, Hà Nội.

## EVALUATING THE TREATMENT CAPACITY OF SEAFOOD PROCESSING ON SiO<sub>2</sub> NANOMATERIAL WITH PILOT SCALE

### Summary

Some main factors affect the adsorption process of organic compounds in wastewater of fish processing industry on SiO<sub>2</sub> material made from rice husk ash (particle size about 7 nm, specific surface area 398.9 m<sup>2</sup>/g) were investigated. The research results show that organic compounds in aquatic wastewater are nearly removed on this material under appropriate conditions (0.5 kg SiO<sub>2</sub>/50 liters wastewaters, stirred for 4 hours). In addition, the study also shows that the wastewater after treatment has reached level A, subject to national technical standards on wastewater.

Keywords: Wastewater, fish processing, SiO<sub>2</sub> material, adsorption, pilot scale.

Ngày nhận bài: 11/01/2018; Ngày nhận lại: 01/02/2018; Ngày duyệt đăng: 10/4/2018.