

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN TRÊN CHẤT QUANG XÚC TÁC N, W-TiO₂/BENTONIT

• Nguyễn Văn Hưng^(*), Lê Vũ Phong^(**),
Nguyễn Hữu Nghị^(**), Bùi Thị Minh Nguyệt^(*)

Tóm tắt

Vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit được điều chế bằng phương pháp trộn ướt hỗn hợp bột khô N, W-TiO₂ trong huyền phù bentonit, và tính chất của vật liệu được xác định bởi các phương pháp XRD, TEM và BET. Ảnh hưởng của thời gian và lượng chất xúc tác đến quá trình phân hủy quang các hợp chất hữu cơ có trong nước thải chế biến thủy sản cũng được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu điều chế được có kích thước hạt khoảng 3,5 nm, diện tích bề mặt riêng khoảng 71,82 m²/g và có khả năng xử lý tốt nước thải chế biến thủy sản. Với lượng chất xúc tác 150 g/100 L nước thải và thời gian phân hủy khoảng 6 giờ thì nước thải sau quá trình xử lý đã đạt được mức A theo tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải.

Từ khóa: Titan dioxide, bentonit, phân hủy quang, chế biến thủy sản, quy mô pilot.

1. Đặt vấn đề

Quá trình quang xúc tác (QXT) dựa trên chất bán dẫn là quá trình oxi hóa nâng cao nhờ ánh sáng và trong vài năm trở lại đây được xem là quá trình có tầm quan trọng trong lĩnh vực xử lý nước và nước thải [2]. Quá trình này có nhiều ưu việt như: sự phân hủy các chất hữu cơ có thể đạt đến mức vô cơ hóa hoàn toàn, không sinh ra bùn hoặc bã thải và có thể sử dụng chất xúc tác không độc và rẻ tiền [5]. Trong nhiều chất bán dẫn có khả năng QXT như: TiO₂, WO₃, Fe₂O₃, ZnO, ZnS... TiO₂ được chứng minh là phù hợp nhất cho các ứng dụng rộng rãi trong xử lý môi trường do nó có hoạt tính QXT cao, trở về mặt hóa học và giá thành thấp [3]. Tuy nhiên, TiO₂ ở dạng nguyên chất có năng lượng vùng cấm khá lớn (~ 3,2 eV), chỉ bị kích thích bởi nguồn ánh sáng tử ngoại gần và do đó hạn chế khả năng tận dụng nguồn ánh sáng dồi dào từ mặt trời [7]. Vì vậy, kỹ thuật biến tính TiO₂ bằng cách pha tạp vào mạng tinh thể của nó bởi các ion khác nhau đang được nhiều nhà khoa học tập trung nghiên cứu [8].

Gần đây, việc pha tạp đồng thời vào mạng tinh thể TiO₂ bởi các ion phi kim - kim loại đang được quan tâm nghiên cứu nhằm khắc phục những hạn chế trên các dòng vật liệu TiO₂ pha tạp đơn và mở rộng phạm vi ứng dụng của nó. Chẳng

hạn, Kubacka A. và các cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu N, W-TiO₂ bằng phương pháp vi nhũ tương [4]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, N và W đã giúp ổn định cấu trúc pha anatase, khi tăng dần nồng độ W(VI) kích thước hạt trung bình giảm mạnh, diện tích bề mặt riêng và độ hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy tăng lên đáng kể. Mẫu N, W-TiO₂ ở điều kiện tối ưu có tốc độ phân hủy toluen và styren nhanh hơn năm lần so với mẫu TiO₂ nguyên chất.

Vật liệu TiO₂ ở dạng hạt thường có hoạt tính QXT cao nhưng có nhược điểm là khó thu hồi chúng trong công đoạn sau khi xử lý nước. Để khắc phục hạn chế này, nhiều phương pháp tổng hợp mới đã được đề xuất, trong đó phổ biến nhất là cố định TiO₂ trên các pha nền khác nhau như: bentonit, polime, thủy tinh, nền thép, carbon... Vật liệu bentonit do tính sẵn có, rẻ tiền, đặc biệt là có một số đặc tính quan trọng như có cấu trúc lớp, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng hấp phụ cao, giúp nó trở thành chất hỗ trợ và phân tán chất xúc tác tuyệt vời.

Trong công trình này, chúng tôi thông báo một số kết quả về đánh giá khả năng phân hủy QXT các hợp chất hữu cơ trong nước thải chế biến thủy sản (CBTS) trên vật liệu TiO₂ được pha tạp đồng thời bởi N và W trên nền bentonit (N, W-TiO₂/Bentonit) dưới nguồn ánh sáng mặt trời trên quy mô thí nghiệm ở dạng pilot.

^(*) Trường Đại học Đồng Tháp.

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

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

- Vật liệu và hóa chất:

Vật liệu và hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm gồm: Bentonit (Bình Thuận, Việt Nam), TiOSO_4 (Sigma), urê (Merck), $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (Merck) và NaOH (Merck) đều ở dạng tinh khiết và không cần chế hóa bổ sung.

- Tổng hợp vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit

+ Bước 1: tạo dung dịch huyền phù sét

Cho 10,0 g bentonit vào cốc đã chứa sẵn 150 ml nước cất, khuấy trộn đều và sau đó để sét trương nở qua đêm.

+ Bước 2: điều chế bột khô N, W-TiO₂

Hòa tan hỗn hợp gồm: 0,75 g urê, 31,0 mg muối W(VI), và 4,0 g TiOSO_4 vào trong 110 ml nước cất. Tiếp tục nhỏ chậm vào dung dịch hỗn hợp đến hết 40 ml dung dịch NaOH 1,0 M. Khuấy trộn huyền phù trong 3 giờ, sau đó để lắng và làm già kết tủa trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành lọc, rửa kết tủa vài lần bằng nước cất và ethanol đến khi không còn phát hiện ion SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch BaCl_2 1,0 M). Sản phẩm sau khi rửa được sấy khô ở 105°C trong 24 giờ, thu được bột khô N, W-TiO₂.

+ Bước 3: điều chế vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit:

Cho 1,0 g bột khô N, W-TiO₂ thu được ở bước 2 vào các cốc huyền phù sét đã được tạo ra ở bước 1 và khuấy trộn mạnh hỗn hợp trong 6 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành sấy khô, nghiền mịn và sau đó nung bột hỗn hợp trong 2 giờ ở 500°C (tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút), thu được vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit.

- Thực nghiệm đánh giá khả năng QXT xử lý nước thải CBTS:

Nước thải CBTS 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 CBTS được đưa ra ở Hình 1.



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 CBTS

Đầu tiên, vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit có lượng xác định được cho vào bể xử lý nước thải số 3 (có dung tích 120 L). Tiếp đến, dẫn 100 L nước thải CBTS từ nguồn cấp nước thải số 2 vào bể xử lý nước thải số 3. Sau đó, di chuyển toàn bộ hệ thống ra nơi có sự chiếu xạ tốt từ nguồn ánh sáng mặt trời (bắt đầu chiếu xạ từ lúc 9 giờ sáng và có độ rơi dao động trong khoảng 800 đến 1.000 klx), bật công tắc cho hệ thống khuấy trộn số 1 hoạt động và tiến hành khuấy trộn mạnh hỗn hợp phản ứng trong khoảng thời gian thích hợp để đảm bảo đạt được hiệu suất phân hủy tối ưu. 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; COD₀ 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:

Giải đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu vật liệu

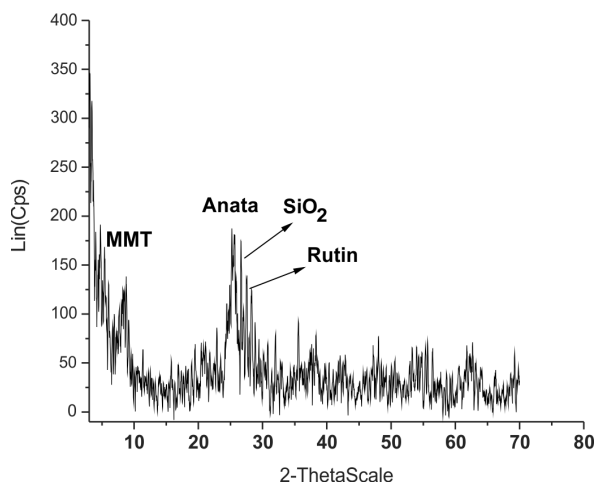
N, W-TiO₂/Bentonit được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker, với tia CuK_α có λ = 0,154056 nm, góc quét 2θ từ 0 đến 70°, tốc độ quét 0,03°/s. Kích thước hạt trung bình được tính dựa vào pic đặc trưng của pha anata (101) trên giản đồ XRD theo phương trình Debye Scherrer [8].

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 N, W-TiO₂/Bentonit

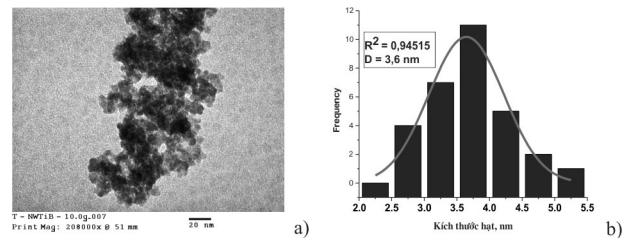
Kết quả phổ XRD ở Hình 2 cho thấy, vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit tồn tại ở các pha: montmorillonit (góc 2θ ~ 9,6°), SiO₂ (góc 2θ ~ 26,6°), anata (góc 2θ ~ 25,3°) và rutin (góc 2θ ~ 27,5°), trong đó montmorillonit và SiO₂ là đặc trưng của bentonit còn anata và rutin là đặc trưng của TiO₂. Tính toán từ phổ XRD và công thức Debye-Scherrer cho thấy vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit có kích thước hạt trung bình khoảng 3,5 nm.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu N, W-TiO₂/Bentonit

Kết quả tính toán kích thước hạt trung bình của vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit dựa trên phổ XRD cũng phù hợp với kết quả chụp TEM. Ảnh TEM và biểu đồ phân bố kích thước hạt của mẫu N, W-TiO₂/Bentonit được đưa ra ở Hình 3. Từ ảnh TEM ở Hình 3-a nhận thấy, vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit có các hạt phân bố tương đối đồng đều và dựa vào hàm

phân bố từ ảnh TEM xác định được kích thước hạt trung bình của vật liệu khoảng 3,6 nm (Hình 3-b).



Hình 3. Ảnh TEM (hình a) và biểu đồ phân bố kích thước hạt (hình b) của vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit

Từ kết quả chụp BET của vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit xác định được diện tích bề mặt riêng của vật này khoảng 71,82 m²/g. Như vậy, từ các kết quả ở trên cho thấy vật liệu điều chế được có kích thước hạt bé và diện tích bề mặt riêng tương đối lớn, thích hợp để thăm dò khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ có trong nước thải CBTS.

2.2.2. Đánh giá khả năng xử lý nước thải CBTS trên vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit

a) Ảnh hưởng của thời gian chiếu sáng

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu sáng đến hiệu suất phân hủy quang xúc tác trên vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit, tiến hành cho 150 g vật liệu này vào trong 100 L nước thải CBTS ở bể số 3 (Hình 1) và khuấy trộn hỗn hợp phản ứng trong điều kiện chiếu xạ bởi ánh sáng mặt trời ở các khoảng thời gian khác nhau: 2 giờ, 4 giờ, 6 giờ và 8 giờ. Hiệu suất phân hủy quang 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 chiếu sáng từ 2 đến 6 giờ hiệu suất phân hủy quang các hợp chất hữu cơ tăng mạnh từ 54,25% đến 93,55%. Sau đó, nếu tiếp tục kéo dài thời gian chiếu sáng lớn hơn 6 giờ hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ thay đổi không đáng kể. Điều này do quá trình phân hủy quang đến thời điểm 6 giờ thì các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS bị phân hủy sắp hết nên dù có kéo dài thời gian chiếu sáng hơn nữa thì hiệu suất phân hủy quang cũng sẽ thay đổi không đáng kể. Do đó, chúng tôi nhận thấy khoảng thời gian thích hợp cho quá trình phân hủy quang là 6 giờ.

Bảng 1. Hiệu suất phân hủy quang các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS trên bột N, W-TiO₂/Bentonit theo các khoảng thời gian chiếu xạ khác nhau

Thời gian chiếu xạ (giờ)	2	4	6	8
Giá trị COD ₀ của nước thải (mg/L)	1058	1058	1058	1058
Giá trị COD của nước thải (mg/L)	484,0	231,0	68,2	55,5
Hiệu suất phân hủy quang, (%)	54,25	78,17	93,55	94,75

b) Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit đến hiệu suất phân hủy quang, tiến hành chiếu sáng trong 6 giờ hỗn hợp phản ứng trong bể phản ứng số 3 (Hình 1) gồm: nước thải CBTS (100 L) và vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit ở các khối lượng khác nhau: 100; 125; 150; 175 và 200 g.

Bảng 2. Hiệu suất phân hủy quang các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS trên vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit theo lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit khác nhau

Lượng vật liệu N, W-TiO ₂ /Bentonit (g)	100	125	150	175	200
Giá trị COD ₀ của nước thải (mg/L)	1058	1058	1058	1058	1058
Giá trị COD của nước thải (mg/L)	304,1	167,9	64,0	76,4	103,0
Hiệu suất phân hủy quang (%)	71,26	84,13	93,95	92,78	90,26

Hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS (Bảng 2) cho thấy, khi tăng dần lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit từ 100 đến 150 g hiệu suất phân hủy quang tăng và đạt giá trị cực đại ở mẫu có lượng N, W-TiO₂/Bentonit 150 g (H = 93,95%). Điều này dễ hiểu khi tăng dần lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit ở nồng độ thích hợp sẽ làm tăng các tâm xúc tác hấp phụ chất hữu cơ trên bề mặt của nó, dẫn đến làm tăng hiệu suất phân hủy. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit lớn hơn 150 g hiệu suất phân hủy quang có xu hướng giảm. Nguyên nhân có thể do ở nồng độ cao của vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit trong dung dịch đã ngăn cản quá trình di

chuyển các hợp chất hữu cơ đến bề mặt các hạt N, W-TiO₂/Bentonit, đồng thời tăng sự che chắn ánh sáng giữa các hạt với nhau từ đó làm giảm hiệu quả hấp phụ [1].

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	7,13	6-9
2	BOD ₅	mg/l	622	39	30
3	COD	mg/l	1058	64	75
4	Amoni (NH ₄ ⁺ tính theo N)	mg/l	124,41	2,41	10
5	Tổng Nitơ	mg/l	133,54	7,90	30
6	Tổng photpho	mg/l	29,22	4,50	10
7	Clo dư	mg/l	0,17	0,35	1
8	Tổng chất rắn lơ lửng (TSS)	mg/l	343	< 4	50
9	Tổng dầu, mỡ động thực vật	mg/l	30,125	< 0,3	10

Với những điều kiện thích hợp đã khảo sát bên trên (lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit 150 g và thời gian chiếu xạ là 6 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) [6]. 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 thấp hơn giới hạn mức thải cho phép (cấp A).

3. Kết luận

Vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit điều chế được với kích thước hạt khoảng 3,5 nm và diện tích bề mặt riêng 71,82 m²/g đã cho thấy khả năng phân hủy tốt các hợp chất hữu cơ trong nước thải CBTS. Điều kiện thích hợp cho quá trình xử lý là chiếu sáng hỗn hợp phản ứng trong 6 giờ, lượng vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit khoảng 150 g/50 L 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). Kết quả này cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu N, W-TiO₂/Bentonit trong ứng dụng xử lý nước thải CBTS nói riêng và nguồn nước thải ô nhiễm nói chung./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004), "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, (32), p. 33-177.
- [2]. Gaya U. I., Abdullah A. H. (2008), "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (9), p. 1-12.
- [3]. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. (1995), "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, (95), p. 69-96.
- [4]. Kubacka A., Belén B. B., Colón G., Marcos Fernández-García (2010), "Doping level effect on sunlight-driven W, N-co-doped TiO₂-anatase photo-catalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, (93), p. 274-281.
- [5]. Mills A., Richard H. D., Worsley D. (1993), "Water purification by semiconductor photocatalysis", *Chem. Sos. Revs.*, (22), p. 417-425.
- [6]. 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.
- [7]. Xu J., Ao Y., Fu D., Yuan C. (2010), "A simple route to synthesize highly crystalline N-doped TiO₂ particles under low temperature", *Journal of Crystal Growth*, (310), p. 4319-4324.
- [8]. Xu L., Tang C. Q., Qian J., Huang Z. B. (2010), "Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO₂", *Applied Surface Science*, (256), p. 2668-2671.

INVESTIGATING THE CAPACITY OF SEAFOOD PROCESSING WASTEWATER TREATMENT ON N, W-CODOPED TiO₂/BENTONIT PHOTOCATALYST

Summary

Nanosized N, W-codoped TiO₂/Bentonite materials were prepared by the wet agitation method of mixing N, W-TiO₂ with bentonite, and were characterized by XRD, TEM and BET methods. The effects of time and amount of catalyst on the photodegradation process of organic compounds presented in fish processing industry were also investigated. The results showed that the obtained material had an average particle size of about 3.5 nm, specific surface area about 71.82 m²g⁻¹ and good capacity for treating wastewaters of fish processing industry. With the amount of catalyst about 150 grams per 100 liters of wastewater and the decomposition time about 6 hours, wastewater after treatment has reached level A, subject to national technical standards on wastewater.

Keywords: Titanium dioxide, bentonite, photodegradation, fish processing, pilot scale.

Ngày nhận bài: 11/01/2018; Ngày nhận lại: 12/02/2018; Ngày duyệt đăng: 04/5/2018.