

Xử lý hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải thủy sản bằng xúc tác quang TiO_2 biến tính

- **Lưu Cẩm Lộc**

Viện Công nghệ Hóa học–Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

- **Nguyễn Trí**

- **Nguyễn Thị Thùy Vân**

- **Hoàng Tiến Cường**

Viện Công nghệ Hóa học–Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

- **Hồ Linh Đa**

- **Hoàng Chí Phú**

- **Hà Cẩm Anh**

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 01 năm 2017, nhận đăng ngày 30 tháng 10 năm 2017)

TÓM TẮT

Bằng các phương pháp cơ học, hóa lý kết hợp sinh học trong hệ thống xử lý nước thải hiện tại của nhà máy chế biến thủy hải sản, phần lớn các chỉ tiêu của nước thải đều đạt chuẩn của nước thải loại B theo QCVN 11-MT:2015/BTNMT, tuy nhiên xét theo tiêu chuẩn nước thải loại A (COD <75 mg/L) chỉ tiêu COD tại một số thời điểm chưa đạt chuẩn thải (chỉ tiêu COD nước thải nhà máy 20–120 mg/L). Trong bài báo này để xử lý sâu các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải thủy sản nhằm thu nước thải đạt tiêu chuẩn loại A, có thể tái sử dụng, nước thải sau xử lý sinh học được tiếp tục nghiên cứu xử lý bằng phản ứng quang xúc tác TiO_2 biến

Từ khóa: nước thải thủy sản, chất hữu cơ khó phân hủy, quang xúc tác TiO_2 , biến tính.

MỞ ĐẦU

Với lợi thế là một nước có diện tích biển rộng 3.448.000 km², đường bờ biển dài 3260 km, Việt Nam có các điều kiện thuận lợi để phát triển ngành nuôi trồng, đánh bắt và chế biến thủy hải sản. Theo báo cáo của Hiệp hội chế biến và xuất khẩu thủy sản Việt Nam năm 2015 [1], mặc dù thói quen người Việt Nam là sử dụng thủy sản tươi sống trong bữa ăn hằng ngày nhưng nhu cầu tiêu thụ thủy sản đã qua chế biến không ngừng

tính Fe và N. Điều kiện phản ứng quang phân hủy nước thải thủy sản tối ưu đã được xác định: nhiệt độ 25 °C, hàm lượng oxy hòa tan 7,6 mg/L và pH = 7, hàm lượng xúc tác tối là 1,25 g/L. Ở điều kiện tối ưu sau 12 giờ xử lý, hiệu quả suy giảm COD trong mẫu nước thải xử lý bằng xúc tác TiO_2 biến tính Fe và N lần lượt là 41,1 và 64,3 %; COD trong nước sau xử lý đạt tương ứng 49,3 và 29,9 mg/L, chất lượng nước thải sau xử lý đạt loại A theo tiêu chuẩn QCVN 11-MT:2015/BTNMT và có thể tái sử dụng theo tiêu chuẩn QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Bên cạnh đó, mối quan hệ các đặc trưng lý hóa và hoạt tính của các xúc tác trong xử lý nước thải thủy sản cũng đã được làm sáng tỏ.

tăng lên. Bên cạnh đó, việc xuất khẩu đi các thị trường ngoài nước cũng tăng trưởng rất mạnh, đến năm 2015, giá trị xuất khẩu đạt 6,57 tỷ USD. Do đó trong những năm gần đây, ngành chế biến thủy sản phát triển cả về quy mô lẫn số lượng cơ sở chế biến nhằm nhanh chóng đáp ứng nhu cầu của thị trường trong và ngoài nước. Song song với sự đi lên của ngành là các hệ lụy về môi trường mà đặc biệt là khi ngành chế biến thủy sản thải ra một lượng khá lớn nước thải ô nhiễm.

Trong nước thải thủy sản chứa chủ yếu là protein, chất béo và các chất rắn lơ lửng. Các chất này khi thải vào môi trường sẽ làm tổn hại môi trường sống của các loài thủy sinh tự nhiên, gây suy giảm nồng độ oxygen trong nước. Các chất ô nhiễm có thể được xử lý bằng các phương pháp thông dụng như hấp thụ, lắng, lọc, màng,... [2] và xử lý sinh học. Mặc dù chi phí xử lý cao và có thể sinh ra các chất ô nhiễm thứ cấp có hại, các phương pháp này vẫn không loại bỏ được triệt để các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước mà đặc biệt là chất béo (rất khó bị phân hủy bởi vi sinh vật), do đó nước thải ra chưa đạt chuẩn thải loại A theo QCVN 11-MT:2015/BTNMT. Nhằm giải quyết vấn đề này, hiện nay các nước đang nghiên cứu một giải pháp có nhiều triển vọng và hiệu quả trong xử lý nước là quá trình oxygen hóa nâng cao (AOPs). AOPs bao gồm nhiều phương pháp và các hướng đi khác nhau [3], phổ biến như: xử lý bằng O_3 , H_2O_2 ; quá trình Fenton;... trong đó quang xúc tác TiO_2 là hướng phát triển rộng mở và đầy tiềm năng. Sau lần đầu được ứng dụng trong việc xử lý nước vào năm 1972–1977 [4, 5], đến nay đã có rất nhiều nghiên cứu liên quan đến lĩnh vực này. Chất bán dẫn TiO_2 có khả năng xúc tác cho quá trình oxygen hóa các phân tử chất hữu cơ khó phân hủy thành các phân tử nhỏ hơn. Mặc dù có nhiều ưu điểm, tuy nhiên TiO_2 chỉ có thể hoạt động dưới vùng ánh sáng hẹp của tia tử ngoại [2]. Theo các tác giả [6-9], việc biến tính TiO_2 có thể làm tăng hoạt tính của xúc tác và mở rộng vùng ánh sáng làm việc sang vùng khả kiến. Kế thừa những thành quả đó, trong công trình này, TiO_2 biến tính Fe và N được chế tạo và khảo sát hoạt tính khi xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải thủy sản thực nhằm làm sáng tỏ mối quan hệ giữa các đặc trưng lý hóa và hiệu quả xử lý của chúng.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp tổng hợp xúc tác

Xúc tác TiO_2 biến tính N được điều chế bằng phương pháp sol-gel theo quy trình sau: Cho 15

mL tiền chất titanium tetraisopropoxide (TTIP-Sigma Aldrich) vào cốc chứa sẵn 250 mL ethanol. Sau đó chỉnh pH dung dịch bằng HNO_3 sao cho $pH = 3-4$ và khuấy tạo thành dung dịch trong suốt trong 10 phút. Tiếp tục cho từ từ 10 mL nước cất và khuấy trong vòng 2 giờ. Dung dịch sau đó được già hòa ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ để tạo gel. Tiếp theo, để khô ở nhiệt độ phòng và sau đó sấy lần lượt ở 80 và 100 °C trong 2 giờ cho mỗi nhiệt độ, thu được $Ti(OH)_4$. Trộn bột bán thành phẩm với urê theo tỉ lệ khối lượng 1:1, đun nóng chảy, trộn đều hỗn hợp trong 1 giờ. Sau đó nung có cấp dòng không khí ở nhiệt độ 400 °C trong 1 giờ, tốc độ gia nhiệt 15 °C/phút, bột màu trắng thu được là TiO_2 biến tính N, ký hiệu: Ti-N.

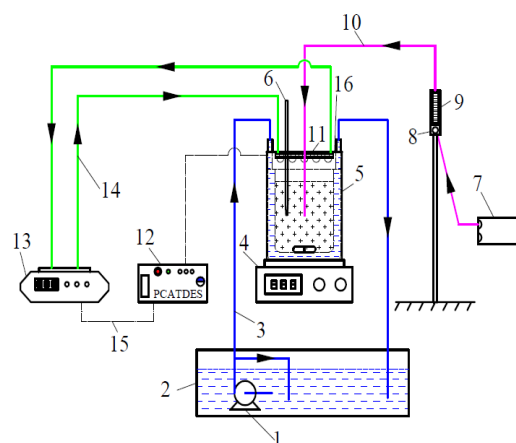
Tiến hành điều chế tương tự đối với xúc tác TiO_2 -Fe, thay 10 mL nước bằng dung dịch nước có chứa 0,0397 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Dung dịch gel được già hòa ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ để tạo gel. Tiếp theo, để khô ở nhiệt độ phòng và sau đó sấy lần lượt ở 80 và 100 °C trong 2 giờ cho mỗi nhiệt độ. Sau cùng, mẫu được nung ở nhiệt độ 450 °C trong 2 giờ có cấp không khí, bột màu vàng thu được là TiO_2 biến tính Fe (0,1 % mol), ký hiệu: Ti-Fe.

Nghiên cứu tính chất hoá lý

Các xúc tác sau khi điều chế được nghiên cứu các tính chất lý hóa bằng các phương pháp như trình bày ở công trình [9].

Khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính quang của các xúc tác trong xử lý mẫu nước thải nhà máy chế biến thủy sản (sau khi qua xử lý sinh học, $COD > 80$ mg/L) được khảo sát ở vùng ánh sáng có $\lambda = 365$ nm với hàm lượng xúc tác khác nhau. Hệ phản ứng được nêu ở hình 1. Phản ứng tiến hành theo mẻ với dung tích xử lý là 250 mL ở điều kiện phản ứng đã được tối ưu trên nước thải thủy sản mô hình [10], như sau: tốc độ khuấy: 250 vòng/phút, nhiệt độ xử lý 25 °C, pH dung dịch ban đầu 7 và hàm lượng oxy hòa tan 7,6 mg/L.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động hệ thống phản ứng. 1-Bơm tuần hoàn; 2-Bể nước giải nhiệt; 3-Đường ống cấp nước giải nhiệt; 4-Máy khuấy; 5-Bình phản ứng; 6-Nhiệt kế; 7-Máy bơm không khí; 8-Van; 9-Lưu lượng kế; 10-Ống dẫn khí; 11-Cụm đèn; 12-Bộ phận điều khiển đèn có kết nối máy tính; 13-Cụm giải nhiệt cho bộ đèn; 14-Đường ống dẫn chất giải nhiệt; 15-Dây điện kết nối; 16-Vị trí lấy mẫu

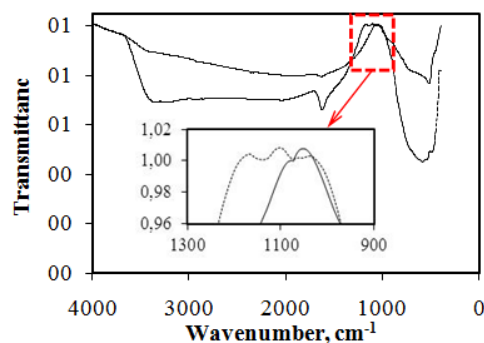
Giá trị COD của các mẫu nước trước và sau phản ứng được phân tích bằng phương pháp bicrommate theo tiêu chuẩn ISO 6060:1989/TCVN 6491:1999.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất lý – hóa của các xúc tác

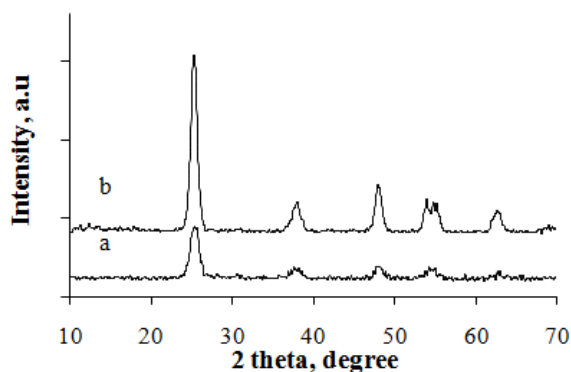
Phổ hồng ngoại (IR) của cả hai xúc tác Ti-N và Ti-Fe (Hình 2) có sự xuất hiện các đỉnh hấp thụ ở vùng bước sóng 540 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết kim loại-oxygen (Ti-O hoặc Fe-O) và liên kết kim loại-oxygen-kim loại (Ti-O-Ti). Bên cạnh đó cả hai phổ cũng có đỉnh thể hiện dao động O-H tại khoảng bước sóng 1630 cm^{-1} . Riêng ở phổ IR của

xúc tác Ti-N có các đỉnh hấp thụ nhẹ ở 1100 cm^{-1} gây ra bởi dao động của Ti-N [11]. Ngoài ra kết quả cũng cho thấy lượng nhóm -OH liên kết trên bề mặt $\text{TiO}_2\text{-N}$ nhiều hơn so với xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ thể hiện qua cường độ đỉnh hấp thụ ở bước sóng khoảng 3350 cm^{-1} [12].

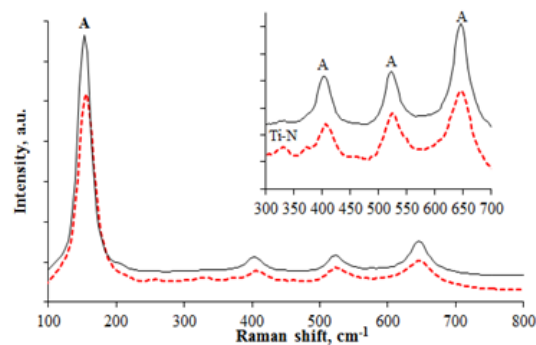


Hình 2. Phổ IR của xúc tác Ti-N (nét đứt) và Ti-Fe (nét liền)

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 3) của cả 2 xúc tác Ti-N và Ti-Fe có các đỉnh đặc trưng cho pha anatase ở các góc nhiễu xạ $2\theta = 25,3^\circ; 38,0^\circ; 48,0^\circ; 53,9^\circ; 54,8^\circ$ và $62,6^\circ$. Ngoài ra không thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho pha rutile ($2\theta = 26,9^\circ; 35,7^\circ; 40,8^\circ; 53,7^\circ; 55,8^\circ; 63,5^\circ$) [13], kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Ranjit [14], xúc tác $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ có sự chuyển pha từ anatase sang rutile khi nồng độ Fe biến tính lớn hơn 0,1 %mol. Cường độ các đỉnh ở xúc tác Ti-Fe đều lớn hơn, điều này chứng tỏ mức độ tinh thể ở xúc tác này cao hơn xúc tác Ti-N.



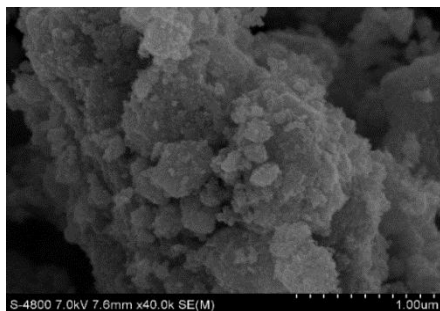
Hình 3. Giản đồ XRD của xúc tác Ti-N (a) và Ti-Fe (b)



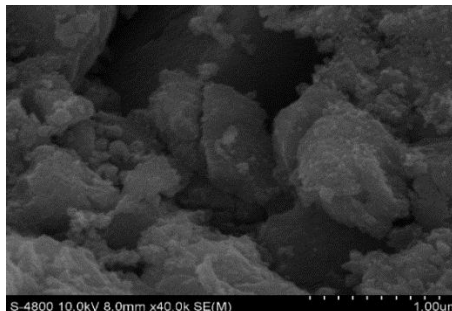
Hình 4. Phổ Raman của xúc tác Ti-N (nét đứt) và Ti-Fe (nét liền)

Phổ Raman của các xúc tác (Hình 4) cho thấy có 4 đỉnh: 153, 405, 527 và 646 cm^{-1} đặc trưng pha anatase. Trong đó, dao động kéo dãn đối xứng của liên kết O-Ti-O trong TiO_2 được thể hiện qua đỉnh tại 153 và 646 cm^{-1} . Hai đỉnh còn lại 405 cm^{-1} , 527 cm^{-1} tương ứng dao động uốn của liên kết O-Ti-O và dao động uốn bất đối xứng của liên kết O-Ti-O. Phổ Raman của xúc

tác $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ không có đỉnh dao động nào đặc trưng cho Fe_3O_4 điều đó chứng tỏ Fe tồn tại dạng ion trong cấu trúc [15]. Đối với đỉnh 330 cm^{-1} trên phổ của Ti-N là do dao động của liên kết giữa Ti và N [16]. Như vậy, cả 2 xúc tác TiO_2 biến tính đều chế bằng phương pháp sol-gel đều giàu pha anatase [9].



A) Ti-N

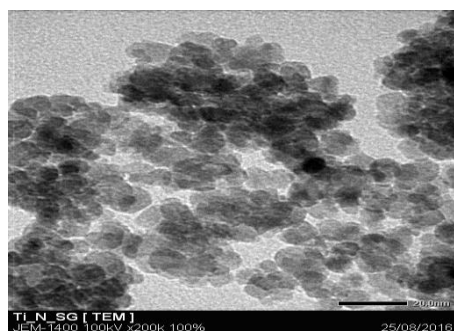


B) Ti-Fe

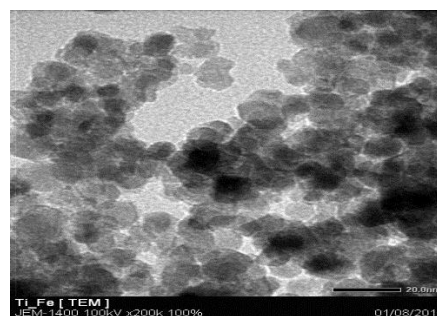
Hình 5. Ảnh SEM của các xúc tác

Ảnh kính hiển vi quét điện tử SEM (Hình 5) cho thấy trên bề mặt của xúc tác TiO_2 biến tính N, các hạt có kích thước nhỏ và đồng đều hơn. Kết quả này phù hợp với hình ảnh thể hiện qua ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Hình

6), các hạt Ti-N nhỏ hơn (6–10 nm) các hạt Ti-Fe (9–14 nm); diện tích bề mặt riêng của các xúc tác (Bảng 1), xúc tác Ti-Fe có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn xúc tác Ti-N 1,26 lần.



a) Ti-N



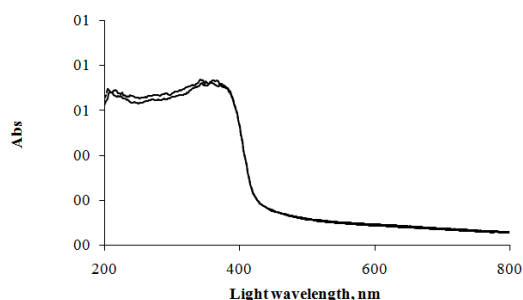
b) Ti-Fe

Hình 6. Ảnh TEM của các xúc tác

Bảng 1. Tỷ lệ pha anatase/rutile (A/R), kích thước tinh thể (d), diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), bước sóng hấp thụ (λ) và năng lượng vùng cấm (E_g) của các xúc tác

Đại lượng	Xúc tác	
	Ti-N	Ti-Fe
A/R	100	100
d, nm	6,75	9,22
S_{BET} , m^2/g	114,1	90,5
λ , nm	432	432
E_g , eV	2,87	2,87

Kết quả ở Hình 7 cho thấy cả hai xúc tác này có cùng bước sóng ánh sáng hấp thu cực đại khoảng 360 nm, cho thấy có sự chuyển dịch bước sóng ánh sáng hấp thu từ vùng tử ngoại (UV) sang vùng khả kiến do sự giảm độ chênh lệch năng lượng vùng hóa trị so với vùng dẫn (Bảng 1). Kết quả này làm sáng tỏ khả năng ứng dụng của các xúc tác đối với ánh sáng mặt trời.



Hình 7. Phổ UV-vis của xúc tác Ti-N (nét đứt) và Ti-Fe (nét liền)

Tính chất nước thải

Các thông số chất lượng nước thải thủy sản thực đã qua xử lý sinh học được phân tích và so sánh với các quy chuẩn nước thải ra môi trường (QCVN 11-MT:2015/ BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước thải chế biến thủy sản) và quy chuẩn nước thải tái sử dụng (QCVN 08-

MT:2015/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước mặt) được nêu ở Bảng 2.

Kết quả cho thấy, sau các quá trình xử lý sinh học, mặc dù nước thải đa phần đã đạt các chỉ tiêu nước thải loại B và nước thải có thể tái sử dụng loại B₂, tuy nhiên, giá trị COD - một chỉ tiêu có ý nghĩa quan trọng - có mức dao động khá lớn. Chỉ tiêu này có mối liên hệ mật thiết với các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước. Các hợp chất này khi thải ra môi trường sẽ làm suy giảm nồng độ oxygen hòa tan, thay đổi môi trường sống của các loài thủy sinh. Hơn nữa, khi được tích lũy trong nước, nó có thể gây hại đến con người qua sinh hoạt và chuỗi thức ăn. Vì vậy, xử lý sâu COD là một yêu cầu mang tính cấp bách và thiết thực khi mà lượng nước thải ra môi trường ngày càng tăng. Trong khi xử lý bằng phương pháp sinh học không thể giải quyết được yêu cầu đặt ra thì phương pháp xử lý oxy hóa nâng cao lại là một trong những phương pháp mang lại hiệu quả cao, mở ra một hướng đi mới cho vấn đề nan giải giảm sâu chỉ số COD cũng như phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ bền vững nhằm cải thiện chất lượng nước thải, bảo vệ môi trường và con người.

Bảng 2. Các thông số chất lượng nước thải từ nhà máy chế biến thủy sản

Thông số	Đơn vị	Sau xử lý sinh học	QCVN 11-MT:2015/ BTNMT		QCVN 08-MT:2015/BTNMT	
			Loại B	Loại A	Loại B ₂ *	Loại B ₁ **
TSS	mg/L	30 – 95	100	50	100	50
COD	mg/L	40 – 120	150	75	50	30
BOD ₅	mg/L	10 – 50	50	30	25	15
Tổng nitơ	mg/L	15 – 30	60	30	15,95	10,95
Tổng photpho	mg/L	2 – 4	20	10	0,5	0,3
Tổng dầu, mỡ ĐTV	mg/L	KPH	20	10	1	1
N-NH ₄ ⁺	mg/L	5 – 20	20	10	0,9	0,9
Coliforms	MPN/100mL	10 – 10 ⁵	5x10 ³	3x10 ³	10 ⁴	7,5.10 ³
Cl ⁻	mg/L	KPH	2	1	-	350
pH	-	6,5 – 7,5	5,5 – 9	6 – 9	5,5 – 9	5,5 – 9
n-LDA	µg/L	51 – 100	-	-	-	-

*) Dùng cho giao thông thủy hoặc các mục đích sử dụng khác có yêu cầu chất lượng nước tương đương;

**) Dùng cho mục đích tưới tiêu hoặc các mục đích sử dụng khác có yêu cầu chất lượng nước tương đương;

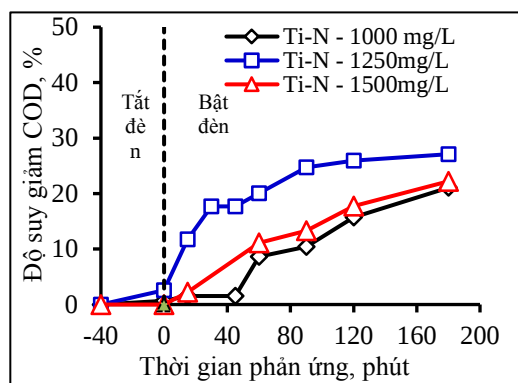
n.d.: Không phát hiện.

Hiệu quả xử lý nước thải thủy sản của các xúc tác

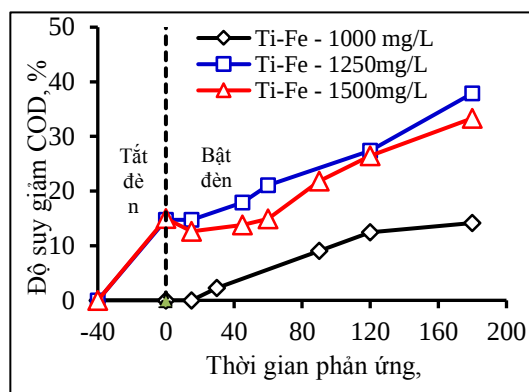
Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ và quang phân cho thấy rằng COD của mẫu nước trong quá trình quang phân giảm nhẹ, sau 60 phút COD mẫu nước giảm từ 90,5 mg/L xuống đến 87,8 mg/L (độ suy giảm chỉ đạt 3 %), điều này chứng

tỏ các hợp chất hữu cơ còn tồn tại trong nước thải (sau xử lý bằng phương pháp sinh học) rất khó phân hủy dưới bức xạ UV.

Hiệu quả xử lý nước thải thủy sản trên xúc tác Ti-N và Ti-Fe với hàm lượng xúc tác khác nhau được trình bày ở Hình 8.



A) Xúc tác Ti-N

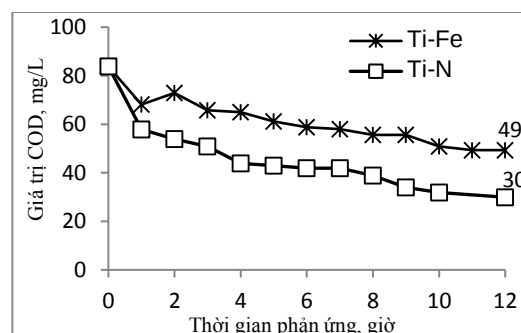


B) Xúc tác Ti-Fe

Hình 8. Độ suy giảm COD trong mẫu nước thải theo thời gian xử lý trong quá trình quang xúc tác trên Ti-N và Ti-Fe ứng với hàm lượng xúc tác khác nhau ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ và $\text{DO} = 7,6 \text{ mg/L}$)

Nồng độ xúc tác là một yếu tố quan trọng đối với xúc tác quang dị thể. Kết quả khảo sát cho thấy hàm lượng xúc tác tối ưu đối với cả hai loại Ti-N và Ti-Fe là 1250 mg/L. Khi tăng nồng độ xúc tác, độ suy giảm COD tăng. Điều này có liên quan đến điều kiện phản ứng mà tại đó diện tích bề mặt được chiếu sáng tăng lên tỉ lệ với nồng độ xúc tác, qua đó tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên khi nồng độ vượt ngưỡng tối ưu, các hạt xúc tác dư sẽ tăng độ đục, cản trở sự chiếu sáng hoạt hóa dẫn đến hiệu suất phản ứng kém. Ở xúc tác Ti-N, độ suy giảm COD giảm rõ rệt so với Ti-Fe khi nồng độ ở mức 1500 mg/L. Có thể giải thích thông qua tính chất hóa lý của hai loại xúc tác: Ti-N có độ xộp lớn hơn, đồng nghĩa với cùng một nồng độ, các hạt xúc tác Ti-N nhiều hơn Ti-Fe một lượng đáng kể. Từ đó hiệu ứng cản quang thể hiện càng rõ nét.

Nhờ tác dụng của phản ứng quang xúc tác, có thể thấy sự suy giảm một cách rõ rệt giá trị COD của mẫu nước thải thủy sản thực ở cả hai xúc tác (Hình 9).



Hình 9. Giá trị COD trong mẫu nước thải trong suốt 12 giờ xử lý bằng xúc tác Ti-N và Ti-Fe ($C_{\text{xt}} = 1,25 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ và $\text{DO} = 7,6 \text{ mg/L}$)

Hiệu quả xử lý tăng khi kéo dài thời gian phản ứng. Trong đó, hiệu quả suy giảm COD của xúc tác Ti-N cao hơn nhiều so với xúc tác Ti-Fe. Sau 3 giờ phản ứng giá trị COD trong mẫu nước xử lý bằng xúc tác Ti-N đã đạt tiêu chuẩn tái sử dụng ($\text{COD} < 50 \text{ mg/L}$) trong khi xúc tác Ti-Fe cần thời gian xử lý là 11 giờ để thu được cùng kết quả. Điều này có thể được giải thích là do xúc tác Ti-N có kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn và số lượng nhóm -OH liên kết trên bề mặt nhiều hơn (như đã trình bày ở trên). Hơn

nữa, chất lượng nước thải sau 12 giờ xử lý đều có thể tái sử dụng theo nhiều mục đích khác nhau (QCVN 08-MT:2015/BTNMT).

KẾT LUẬN

Các xúc tác biến tính TiO_2 đã được điều chế thành công bằng phương pháp sol-gel đạt kích thước hạt nanomet, có năng lượng vùng cấm thấp, làm tăng hoạt tính dưới ánh sáng UV-A và khả năng sử dụng ánh sáng mặt trời. Cả hai xúc

tác đều có thể xử lý hiệu quả hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải thủy sản, giá trị COD sau xử lý đạt tiêu chuẩn thải cột A (QCVN 11:2008/ BTNMT) và có thể tái sử dụng. Hiệu quả xử lý COD của xúc tác Ti-N vượt trội hơn hẳn so với xúc tác Ti-Fe. Hướng tiếp theo, hoạt tính các xúc tác sẽ được tiến hành khảo sát với vùng ánh sáng khả kiến hoặc ánh sáng mặt trời để hướng đến ứng dụng 2 xúc tác này vào thực tiễn.

Degradation of recalcitrant organic pollutants in seafood wastewater by modified TiO_2 photocatalysts

- **Luu Cam Loc**^{1,2}
- **Ho Linh Da**²
- **Hoang Chi Phu**²
- **Nguyen Tri**¹
- **Nguyen Thi Thuy Van**¹
- **Hoang Tien Cuong**¹
- **Ha Cam Anh**²

¹Institute of Chemical Technology, VAST

²University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

In seafood processing plants, industrial waste water discharge reached virtually the level B (QCVN 11-MT:2015/BTNMT) after using mechanical, physicochemical and biological wastewater treatment methods. However, their COD values ($\text{COD} = 20\text{--}120\text{ mg/L}$) were not qualified for allowable concentration of discharge requirement - level A ($\text{COD} \leq 75\text{ mg/L}$) in many cases. In this paper, bio-treated seafood wastewater was continually treated by TiO_2 photocatalyst modified by doping Fe and N to degrade recalcitrant organic pollutants to obtain the A level water which can be reused. TiO_2 modified by doping Fe and N were prepared and investigated the physico-chemical properties. The results showed that modified TiO_2 had a lower

band gap and more photoactivity than pure TiO_2 . Beside that, at the reaction conditions: reaction temperature 25°C , dissolved oxygen concentration 7.6 mg/L and $\text{pH} = 7$, the optimal concentration of catalysts was determined (1.25 g/L). After 12 hours of treatment, COD removal efficiency on $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ and $\text{TiO}_2\text{-N}$ catalysts attained 41.1% and 64.3% , respectively, and their COD values reached 49.3 and 29.9 mg/L , correspondingly. After treatment, the quality of waste water discharge met the level A (QCVN 11-MT:2015/BTNMT) and became a safety source for reusing (QCVN 08-MT:2015/BTNMT). In addition, the relationship between the characterization of modified TiO_2 and their activity was characterized.

Keywords: seafood wastewater, recalcitrant organic pollutants, modified TiO_2 photocatalyst

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. <http://vasep.com.vn/1192/OneContent/tong-quan-nganh.htm>.
- [2]. M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44, 2997–3027 (2010).
- [3]. A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment International*, 75, 33–51 (2015).
- [4]. S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 303–304 (1977).
- [5]. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37–38 (1972).
- [6]. H. Li, J. Li, Y. Huo, Highly active TiO₂-N photocatalysts prepared by treating TiO₂ precursors in NH₃/ethanol fluid under supercritical conditions, *J. Phys. Chem. B*, 110, 1559–1565 (2006).
- [7]. Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, S. Miyagishi, Synthesis of visible-light active TiO₂ photocatalyst with Pt-modification: Role of TiO₂ substrate for high photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 117–121 (2008).
- [8]. Y.A. Shaban, S.U.M. Khan, Visible light active carbon modified n-TiO₂ for efficient hydrogen production by photoelectrochemical splitting of water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1118–1126 (2008).
- [9]. L.C. Loc, N.Q. Tuan, H.S. Thoang, N. Tri, Characterization of the thin layer photocatalysts TiO₂ and V₂O₅ and Fe₂O₃ doped TiO₂ prepared by the sol–gel method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 1–12 (2013).
- [10]. Đ.T.T. Lộc, Nghiên cứu xử lý nước thải thủy sản bằng xúc tác quang TiO₂, Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM (2016).
- [11]. G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5301–5309 (2010).
- [12]. M. Cernea, C. Valsangiacom, R. Trusca, F. Vasiliu, Synthesis of iron-doped anatase - TiO₂ powders by a particulate sol-gel route, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9, 2648–2652 (2007).
- [13]. Y. Masuda, K. Kato, Synthesis and phase transformation of TiO₂ nano-crystals in aqueous solutions, *Journal of the Ceramic of Japan*, 117, 373–376 (2009).
- [14]. K.T. Ranjit, B. Viswanathan, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 79–84 (1997).
- [15]. J.I. Peña-Flores, A.F. Palomec-Garfias, C. Márquez-Beltrán, E. Sánchez-Mora, E. Gómez-Barojas, F. Pérez-Rodríguez, Fe effect on the optical properties of TiO₂:Fe₂O₃ nanostructured composites supported on SiO₂ microsphere assemblies, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014).
- [16]. Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity, *J. Phys. Chem. C*, 111, 6976–6982 (2007).