

NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH CÁC DÒNG THẢI CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT CHITIN THEO PHƯƠNG PHÁP TRUYỀN THỐNG VÀ PHƯƠNG PHÁP CẢI TIẾN

Trần Nguyễn Văn Nhi⁽¹⁾, Lê Nguyễn Cát Tường⁽¹⁾,
Nguyễn Hoàng Phong⁽¹⁾, Nguyễn Tấn Phong⁽¹⁾,
⁽¹⁾Trường Đại học Bách Khoa (VNU_HCM)

Ngày nhận 08/11/2016; Chấp nhận đăng 19/01/2017; Email: ntphong@hcmut.edu.vn

Tóm tắt

Quá trình khử các thành phần phi chitin như protein, khoáng, chất màu, chất béo để sản xuất chitin từ phế liệu vỏ tôm có thể dùng phương pháp hóa học, sinh học hoặc sinh học kết hợp với hóa học. Mặc dù quá trình sản xuất chitin ở qui mô công nghiệp chủ yếu sử dụng phương pháp hóa học truyền thống nhưng tại công ty Vietnam food vẫn đang thực hiện song song một số qui trình cải tiến ứng dụng hóa - sinh. Nghiên cứu tiến hành so sánh tính chất của các dòng thải sản xuất chitin ở các công nghệ khác nhau theo các thông số pH, COD, TKN, TP, TSS, Ca. Kết quả cho thấy, quá trình hóa học truyền thống không tái sử dụng dòng thu hồi sẽ có mức ô nhiễm thấp. Và các quá trình khác như hóa học hay hóa – sinh cải tiến sẽ tồn tại lượng chất dinh dưỡng lớn và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nếu không tiến hành tận thu nguồn hữu cơ này.

Từ khóa: chitin, phế liệu vỏ tôm, hóa học, sinh học kết hợp với hóa học, nước thải.

Abstract

CHARACTERISTICS OF CHITIN PRODUCING WASTE STREAMS OF TRADITIONAL AND INNOVATIVE TECHNOLOGY

The removal of non-chitin components such as proteins, minerals, pigments, lipids to produce chitin from shrimp scraps can perform by means of chemical, biological or bio-chemical methods. Although the chitin production process on industrial scale mainly used chemical methods, some bio-chemical approaches have implemented in Vietnamfood Company. In the research, the comparison between different technologies conducted based on the characteristic of wastewater streams including pH, COD, TKN, TP, TSS, Ca. The outcome demonstrated that the chemical traditional process without any recycling effluents obtains lower pollutants. The other chemical or bio-chemical processes with recycling flows all possess remarkable nutrients and can be significantly damage the environment as a result.

1. Đặt vấn đề

Chế biến phế liệu thành các sản phẩm giá trị gia tăng là một lĩnh vực đang được quan tâm phát triển theo hướng nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên, sản xuất sản phẩm mới, ứng dụng sản xuất sạch hơn, hạn chế ô nhiễm môi trường nhằm góp phần phát triển bền vững sản xuất

công nghiệp. Ở Việt Nam, do sự phát triển nhanh của ngành công nghiệp chế biến thủy sản, mỗi năm hàng chục ngàn tấn phế liệu thủy sản được tạo ra. Riêng về phế liệu tôm, ước tính trên 100.000 tấn/năm với lượng chitin tinh khiết tương ứng trên 4.000 tấn [5].

Mặc dù tình hình sản xuất chitin khá lạc quan, công nghệ áp dụng ở Việt Nam đang còn ở trình độ hạn chế, các nghiên cứu về quy trình cải tiến phương thức sản xuất mới thực hiện ở quy mô thử nghiệm, chưa được chuyển giao nhiều ở quy mô công nghiệp. Các cơ sở sản xuất trong nước hiện nay chủ yếu theo phương pháp vô cơ hoá (khử khoáng bằng dung dịch HCl; deacetyl hoá và khử protein bằng dung dịch NaOH, khử màu bằng NaOCl hoặc các hợp chất có khả năng oxi hóa mạnh). Tuy nhiên, quá trình sản xuất này đã tạo ra những dòng thải mang bản chất acid và kiềm đậm đặc, ngoài ra trong nước thải còn có một lượng lớn chất hữu cơ (chủ yếu là protein), muối khoáng, sắc tố... gây ra ô nhiễm môi trường nghiêm trọng [4].

Với nhu cầu phát triển công nghiệp tại Việt Nam theo hướng bền vững và thân thiện với môi trường, việc tìm hiểu tính chất các dòng thải sản xuất chitin theo các công nghệ khác nhau để xử lý triệt để và hiệu quả là một vấn đề cấp thiết hiện nay. Vì vậy, đề tài “Nghiên cứu đặc tính các dòng thải của quá trình sản xuất chitin theo phương pháp truyền thống và phương pháp cải tiến” là nền tảng cho các nghiên cứu xử lý tiếp sau.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải của quá trình sản xuất chitin từ phế liệu vỏ tôm được lấy tại công ty Vietnamfood (VNF) – thành phố Cà Mau.

Mẫu được lấy theo các qui trình khác nhau được trình bày tại hình 1 [[2]]. Ở hình 1a, các dòng vào để rửa axit và xút hoàn toàn là nước. Tại hình 1b, dòng vào V2 và V3 là dòng hỗn hợp tái sử dụng từ các dòng thải axit, dòng vào V6 là dòng hỗn hợp tái sử dụng từ các dòng thải kiềm. Ở hình 1c, dòng vào V1 chính là dòng tái sử dụng từ nước rửa enzyme, dòng vào V3 và V4 là dòng hỗn hợp tái sử dụng từ các dòng thải axit, dòng vào V7 và V8 là dòng hỗn hợp tái sử dụng từ các dòng thải kiềm.

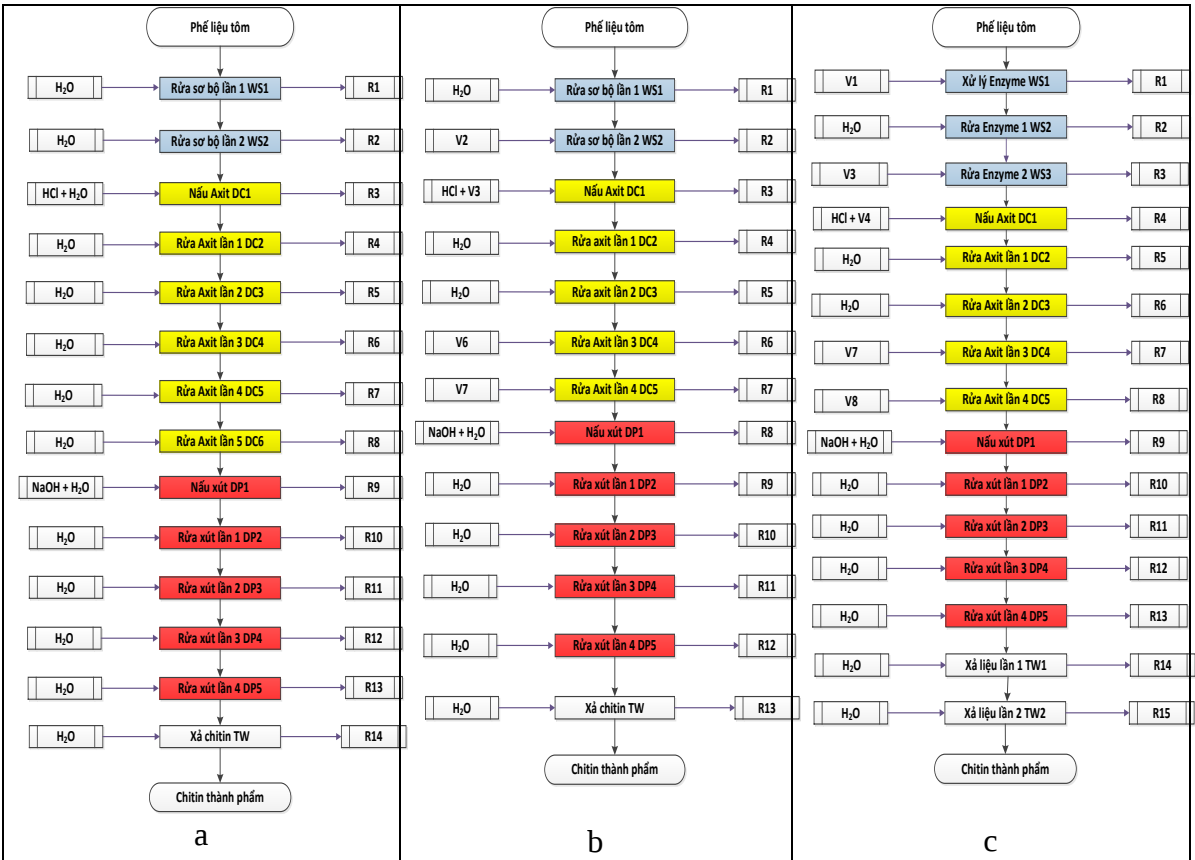
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp lấy mẫu và phân tích: Lấy mẫu: theo TCVN 5999:1995, Phương pháp đo pH: theo TCVN 6492:2011, Phân tích TSS: theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition 2012-2540D, Phân tích COD: theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition 1999-5220C, Phân tích hàm lượng TP: theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition 4500 PE, 1999, Phân tích TKN: theo AOAC 973.48-1995, Phân tích Ca^{2+} : theo TCVN 9176-2012

Phương pháp thực hiện các thí nghiệm: Phân tích tính chất các dòng thải sản xuất chitin qua các thông số pH, COD, TKN, TP, TSS, Canxi theo các qui trình công nghệ khác nhau. Mỗi mẫu phân tích lặp lại 3 lần và lấy giá trị trung bình.

2.3. *Thiết bị nghiên cứu:* Bếp nung Hach COD Reactor; Máy quang phổ UV-VIS (Lambda 11 Spectrometer), máy đo pH Mettler Toledo; Máy Kjeldahl.

2.4. *Hóa chất:* $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , H_3BO_3 , NaOH, H_2SO_4 , Metyl đỏ, Metyl xanh, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_4 , KH_2PO_4 , $\text{FeSO}_4.(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$; 1-10 phenaltrolin, Axit ascorbic, murexit, EDTA, $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$.



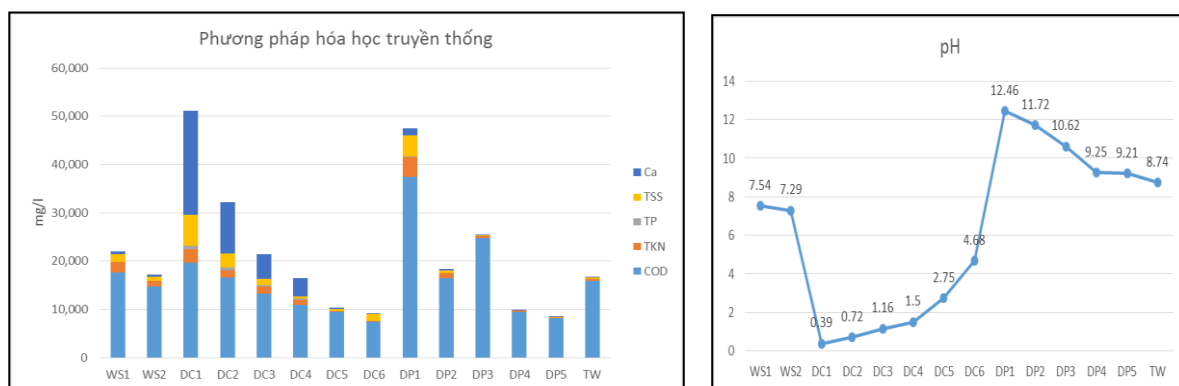
Hình 1. Các qui trình theo phương pháp hóa học truyền thống (a), phương pháp hóa học cải tiến có thu hồi (b), phương pháp hóa – sinh cải tiến có thu hồi (c) [[2]]

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích tính chất các dòng thải sản xuất chitin theo phương pháp hóa học truyền thống không thu hồi (mẫu 1)

Bảng 1. Kết quả phân tích các thông số dòng thải của mẫu 1

ST T	Quy trình sản xuất Chitin	Mã	pH	COD	TKN	TP	TSS	Ca
				(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
1	Rửa sơ bộ lần 1	WS1	7.54	17,633	2,198	59	1,610	461
2	Rửa sơ bộ lần 2	WS2	7.29	14,694	1,260	11	870	411
3	Nấu Axit	DC1	0.39	19,701	2,716	751	6,370	21,643
4	Rửa Axit lần 1	DC2	0.72	16,653	1,428	590	2,850	10,671
5	Rửa Axit lần 2	DC3	1.16	13,280	1,386	414	1,300	5,060
6	Rửa Axit lần 3	DC4	1.5	10,993	994	242	470	3,858
7	Rửa Axit lần 4	DC5	2.75	9,470	128	29	480	214
8	Rửa Axit lần 5	DC6	4.68	7,511	85	21	1,370	85
9	Nấu Xút	DP1	12.46	37,442	4,158	137	4,340	1,450
10	Rửa Xút lần 1	DP2	11.72	16,544	938	19	540	301
11	Rửa Xút lần 2	DP3	10.62	24,816	371	9	140	64
12	Rửa Xút lần 3	DP4	9.25	9,470	294	2	40	35
13	Rửa Xút lần 4	DP5	9.21	8,163	224	1	80	10
14	Xả chitin	TW	8.74	15,891	403	3	320	17
Trung bình			6.29	15,876	1,185	163	1,484	3,163



Hình 2. Tính chất các dòng thải của mẫu 1

Theo đồ thị hình 2: Hàm lượng hữu cơ tập trung chủ yếu ở các dòng nấu kiềm, nấu axit và dòng nước rửa đầu nên các thông số COD và TKN khá cao (bảng 1). Nếu muốn thu hồi protein thì nên tiến hành ở các dòng này. Canxi là khoáng chất có chủ yếu trong nước thải sản xuất chitin từ phế liệu tôm và được khử khoáng tại giai đoạn axit hóa nên Canxi cao nhất ở các dòng nấu và rửa axit. Giai đoạn này cũng loại phần lớn lượng photpho có trong nước. Ngoài ra, hàm lượng cặn lơ lửng trong các dòng thải chitin cao, thể hiện việc có thể lắng trọng lực để loại cặn. Tuy nhiên, thời gian lắng kéo dài sẽ gây ra hiện tượng phân hủy chất hữu cơ, giảm khả năng thu hồi protein và chất lượng protein giảm.

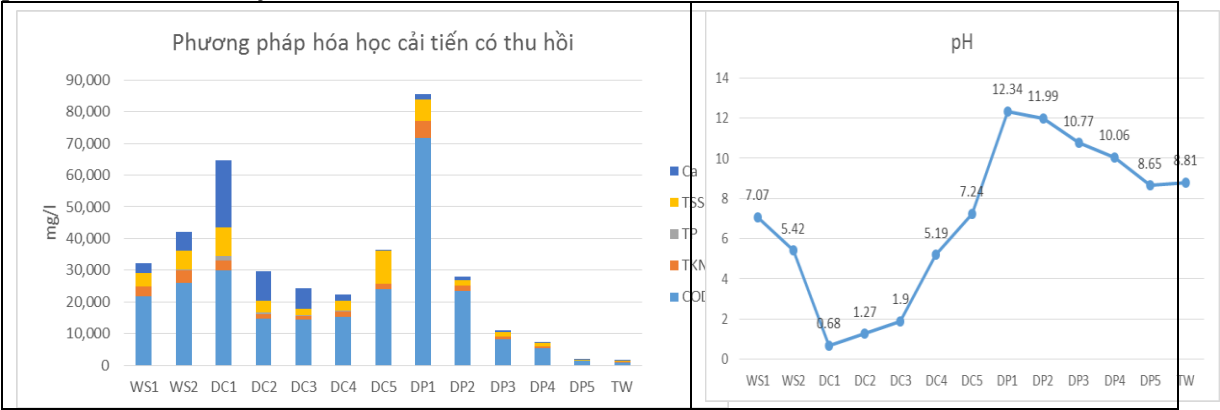
3.2. Phân tích tính chất các dòng thải sản xuất chitin theo phương pháp hóa học cải tiến có thu hồi (mẫu 2)

Bảng 2. Kết quả phân tích các thông số dòng thải của mẫu 2

STT	Quy trình sản xuất Chitin	Mã	pH	COD	TKN	TP	TSS	Ca
				(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
1	Rửa sơ bộ lần 1	WS1	7.07	21,796	3,019	67	4,250	3,138
2	Rửa sơ bộ lần 2	WS2	5.42	25,991	3,899	250	5,910	5,905
3	Nấu Axit	DC1	0.68	29,850	3,299	1,210	9,147	21,176
4	Rửa Axit lần 1	DC2	1.27	14,750	1,468	610	3,487	9,279
5	Rửa Axit lần 2	DC3	1.90	14,399	1,178	186	2,180	6,239
6	Rửa Axit lần 3	DC4	5.19	15,409	1,626	97	3,303	1,984
7	Rửa Axit lần 4	DC5	7.24	24,058	1,708	48	10,267	241
8	Nấu Xút	DP1	12.34	71,841	5,220	127	6,700	1,703
9	Rửa Xút lần 1	DP2	11.99	23,357	1,787	38	1,677	1,071
10	Rửa Xút lần 2	DP3	10.77	8,355	730	19	1,390	470
11	Rửa Xút lần 3	DP4	10.06	5,476	478	11	1,123	421
12	Rửa Xút lần 4	DP5	8.65	1,395	84	3	150	20
13	Xả chitin	TW	8.81	1,024	142	4	150	142
Trung bình			7.03	19,823	1,895	205	3,826	3,984

Theo đồ thị hình 3: Việc sử dụng những dòng tái chế ở các công đoạn rửa sơ bộ, nấu axit và rửa axit cho ra các dòng thải có nồng độ ô nhiễm cao hơn so với quá trình sản xuất chitin theo phương pháp hóa học truyền thống. Về cơ bản phương pháp này khá giống với phương pháp truyền thống chỉ khác ở việc có tái sử dụng lại các dòng axit và xút tái chế. Ưu điểm của

phương pháp là tiết kiệm chi phí vì giảm lượng hóa chất axit và xút sử dụng đồng thời với nồng độ hữu cơ cao trong các dòng thải sẽ cho hiệu quả thu hồi cao: COD, TKN và Ca trên 30%, TSS và TP trên 50%. Đạm, khoáng thu hồi được sẽ tiếp tục đi vào quá trình sản xuất dịch thủy phân SSE tại nhà máy VNF.



Hình 3. Tính chất các dòng thải của mẫu 2

3.3. Phân tích tính chất các dòng thải sản xuất chitin theo phương pháp hóa - sinh cải tiến có thu hồi (mẫu 3).

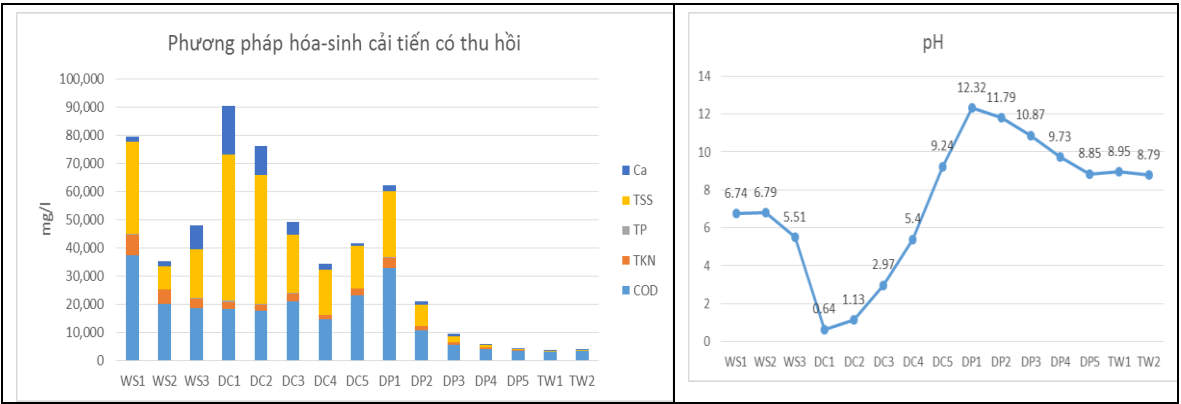
Ở phương pháp này có sử dụng thêm enzyme ở công đoạn đầu, kết hợp với axit và xút để xử lý triệt để, hiệu quả hàm lượng protein và khoáng có trong vỏ tôm.

Bảng 3. Kết quả phân tích các thông số dòng thải của mẫu 3

STT	Quy trình sản xuất Chitin	Mã	pH	COD	TKN	TP	TSS	Ca
				(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
1	Xử lý enzyme	WS1	6.74	37,205	7,515	75	32,800	1,864
2	Rửa enzyme 1	WS2	6.79	20,056	5,159	60	8,215	1,683
3	Rửa enzyme 2	WS3	5.51	18,559	3,346	113	17,400	8,367
4	Nấu Axit	DC1	0.64	18,253	2,293	585	52,000	17,159
5	Rửa Axit lần 1	DC2	1.13	17,468	2,219	390	45,600	10,496
6	Rửa Axit lần 2	DC3	2.97	21,029	2,758	210	20,750	4,534
7	Rửa Axit lần 3	DC4	5.40	14,579	1,472	100	15,900	2,255
8	Rửa Axit lần 4	DC5	9.24	22,991	2,471	105	15,075	777
9	Nấu Xút	DP1	12.32	32,894	3,549	120	23,375	2,255
10	Rửa Xút lần 1	DP2	11.79	10,658	1,481	45	7,600	1,127
11	Rửa Xút lần 2	DP3	10.87	5,625	774	25	2,050	877
12	Rửa Xút lần 3	DP4	9.73	4,093	490	15	950	131
13	Rửa Xút lần 4	DP5	8.85	3,326	263	8	425	109
14	Xả liệu lần 1	TW1	8.95	2,954	189	4	358	168
15	Xả liệu lần 2	TW2	8.79	3,261	200	2	350	116
Trung bình			7.31	15,530	2,279	124	16,190	3,461

Theo đồ thị hình 4: Tương tự như phương pháp hóa học cải tiến, phương pháp hóa-sinh cải tiến cũng sử dụng các dòng tái chế nên các dòng thải có nồng độ ô nhiễm cao hơn so với quá trình sản xuất chitin theo phương pháp hóa học truyền thống. Các dòng có hàm lượng hữu cơ cao chủ yếu ở giai đoạn xử lý enzyme và khử protein bằng xút. Vì giai đoạn xử lý enzyme

loại bỏ phần lớn chất dinh dưỡng nên COD dòng DP1 của phương pháp này (32,894 mg/l) chỉ bằng một nửa so với phương pháp hóa học cải tiến (71,841 mg/l) và đương nhiên lượng xút sử dụng sẽ giảm. Với các dòng thải có nồng độ ô nhiễm cao hơn việc thu hồi cũng cho hiệu quả cao hơn so với phương pháp hóa học có sử dụng dòng tái chế: COD là trên 50%, TKN và Ca là trên 30%, TP và TSS là trên 70%.

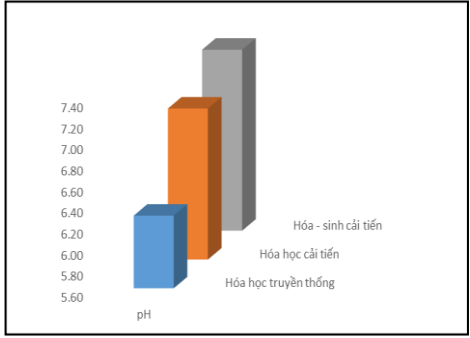
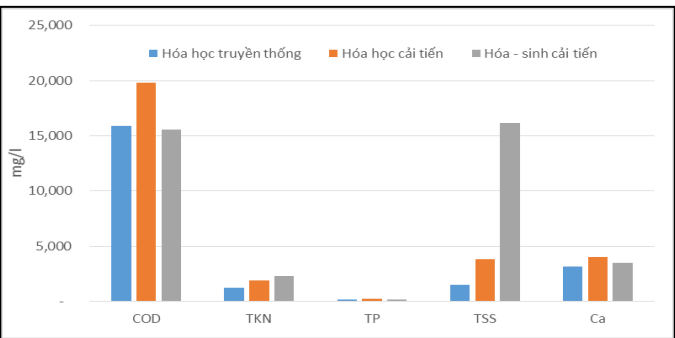


Hình 4. Tính chất các dòng thải của mẫu 3

3.4. So sánh tính chất trung bình các dòng thải theo các phương pháp khác nhau:

Bảng 4. Giá trị trung bình các dòng thải của 3 mẫu

	pH	COD (mg/l)	TKN (mg/l)	TP (mg/l)	TSS (mg/l)	Ca (mg/l)
Hóa học truyền thống	6.29	15,876	1,185	163	1,484	3,163
Hóa học cải tiến	7.03	19,823	1,895	205	3,826	3,984
Hóa - sinh cải tiến	7.31	15,530	2,279	124	16,190	3,461



Hình 5. Tính chất trung bình các dòng thải của 3 mẫu

Theo đồ thị hình 5: pH trung bình dòng thải của các phương pháp cải tiến nằm ngưỡng trung tính nên tốt hơn phương pháp truyền thống. Các chỉ số COD, TKN, TP, Ca của phương pháp cải tiến tương đối cao hơn phương pháp truyền thống vì có tái sử dụng các dòng thải. Phương pháp hóa - sinh cải tiến đặc biệt hiệu quả trong việc loại bỏ phần cặn hữu cơ và vô cơ trong vỏ tôm.

So sánh với kết quả nghiên cứu của Phạm Đình Hải [[1]] (COD: 13.869 – 14.540 mg/l, TN: 673 – 947 mg/l, TP: 139 – 197 mg/l, TSS: 4.638 – 5.098 mg/l, Ca: 380 – 2.520 mg/l), cả 3 phương pháp đều có các thông số cao hơn ngoại trừ TSS của phương pháp hóa - sinh cải tiến. Theo nghiên cứu của Yang Yue-ping và cộng sự [1], pH của nước thải chỉ từ 2 đến 3 mang tính

chất axit, khác nhiều với các mẫu nước khảo sát trong đề tài. COD từ nghiên cứu của tác giả là 12.000 – 15.000 mg/l, không thấp hơn nhiều so với mẫu truyền thống và thấp hơn so với các mẫu có thu hồi. Theo tác giả Trang Sĩ Trung [[3]], qui trình truyền thống có COD 40,500 mg/l và TSS 7,000 mg/l cao hơn nhiều so với khảo sát trong bài. Về phương pháp cải tiến của tác giả Trung thì COD 29,000 mg/l và TSS 500 mg/l, giá trị COD của phương pháp hóa học và hóa – sinh cải tiến này thấp hơn, ít gây ô nhiễm môi trường hơn và TSS khá cao cần thu hồi.

4. Kết luận

Các qui trình cải tiến có ưu điểm hơn truyền thống vì sử dụng nước ít hơn, ít tổn hóa chất axit và xút hơn, tuy nhiên sẽ tạo ra các dòng thải đậm đặc và cần phải thu hồi nguồn dinh dưỡng này trước khi nước thải vào hệ thống xử lý. Phương pháp hóa – sinh, sự kết hợp enzyme với hóa chất sẽ hỗ trợ nhiều trong công đoạn khử các loại protein hòa tan trong vỏ tôm, giúp thành phẩm chitin sẽ đạt chất lượng cao, tinh khiết hơn. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho các nghiên cứu thu hồi, tách dòng, xử lý nước thải của quá trình sản xuất chitin từ phế liệu tôm.

Lời cảm ơn: Tập thể tác giả xin cảm ơn đề án 911 - Trường đại học Bách Khoa (VNU-HCM) đã hỗ trợ kinh phí cho nghiên cứu sinh thực hiện nghiên cứu này (đề tài số T911-2016-MTTN-10).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Đình Hải (2011), *Nghiên cứu xử lý nước thải từ công nghệ sản xuất chitin cải tiến bằng phương pháp sinh học có thu hồi protein*, luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Nha Trang.
- [2] Quy trình sản xuất của nhà máy Vietnamfood tại Cà Mau (2015), Việt Nam.
- [3] Trang Sĩ Trung (2009), *Đánh giá chất lượng sản phẩm và hiệu quả môi trường của quy trình sản xuất chitin cải tiến kết hợp xử lý enzyme*, Tạp chí Khoa học Công nghệ Thủy sản 1.
- [4] Trang Sĩ Trung, Nguyễn Thị Phương, Phạm Thị Minh Hải, Phạm Thị Đan Phượng (2008), *Nghiên cứu ứng dụng chitosan trong việc thu hồi protein từ nước rửa surimi*, Tạp chí Khoa học Công nghệ Thủy sản, số 02.
- [5] Trang Sĩ Trung, Trần Thị Luyện, Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Thị Hằng Phương (2010), *Chitin-chitosan từ phế liệu thủy sản và ứng dụng*, NXB Nông nghiệp.
- [6] Yang Yue-ping, Xu Xin-hua, Chen Hai-feng (2004), *Treatment of chitin-producing wastewater by micro-electrolysis-contact oxidization*, Zhejiang University, 436-440.