

Nghiên cứu hiệu quả xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong nước thải bằng mô hình kết hợp tiên xử lý sinh học và quang xúc tác TiO₂

Hồ Trương Nam Hải*, Nguyễn Lý Sỹ Phú, Tô Thị Hiền



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Trong giai đoạn hiện nay, cùng với sự phát triển kinh tế, khoa học kỹ thuật, cuộc sống của con người càng được nâng cao lên thì nhu cầu sử dụng nước cũng ngày càng tăng tương ứng. Do đó, một trong những mối quan tâm chính là sự gia tăng ô nhiễm nước mặt và nước ngầm. Đặc biệt ô nhiễm nguồn nước do các thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) là một vấn đề nghiêm trọng. Trong nghiên cứu này, một hệ thống kết hợp quá trình sinh học hiếu khí – hệ xúc tác quang TiO₂/UV được sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý nước thải tự tạo chứa 8 loại thuốc BVTV họ chlor: Tetrachloro-m-xylene, β -HCH, δ -HCH, Heptachlor – epoxide, 4,4'- DDE, β -Endosulfan, Endrin – aldehyde, Endosulfan – sulfate và nước thải tự tạo chứa 5 loại thuốc BVTV họ phosphor: Diazinon, Malathion, Parathion, Ethion, Trithion. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý COD đạt trên 89,09% đối với toàn hệ thống khi duy trì tải trọng 0,78 kgCOD/m³.ngày, thời gian lưu tổng cộng là 16 h. Nước thải chứa 5 loại hóa chất BVTV họ phosphor để phân hủy sinh học được xử lý triệt để sau khi qua hệ thống. Đối với nước thải chứa hóa chất BVTV họ chlor, hiệu suất xử lý qua quá trình sinh học không cao, 6/8 loại chiếm khoảng 5–27%. Tuy nhiên qua quá trình quang xúc tác TiO₂/UV hàm lượng hóa chất BVTV họ chlor được xử lý lên đến 67–100% cho từng loại hóa chất. Kết quả cho thấy việc sử dụng phương pháp kết hợp sinh học và oxy hóa nâng cao có hiệu quả đối với nước thải khó xử lý như thuốc trừ sâu.

Từ khóa: thuốc bảo vệ thực vật, thuốc BVTV họ chlor, thuốc BVTV họ phosphor, các quá trình oxy hóa nâng cao, TiO₂ – UV

GIỚI THIỆU

Việt Nam là một nước sản xuất nông nghiệp, khí hậu nhiệt đới nóng và ẩm thuận lợi cho sự phát triển cây trồng nhưng cũng rất thuận lợi cho sự phát sinh, phát triển của sâu bệnh, cỏ dại. Cho đến nay việc sử dụng hóa chất BVTV để phòng trừ sâu hại, dịch bệnh bảo vệ mùa màng, giữ vững an ninh lương thực quốc gia vẫn là một biện pháp quan trọng và chủ yếu. Tuy nhiên, một vấn đề đáng quan tâm khi sử dụng hóa chất BVTV là do khả năng phát tán cao vào môi trường nước, ái lực hấp phụ vào đất thấp, tính độc, sự ổn định hóa học, sự tích lũy sinh học, khả năng phân hủy sinh học thấp, quá trình thu gom và xử lý nước thải phức tạp đã khiến nó trở thành một trong số các nguồn thải khó xử lý. Thành phần nước thải chứa hóa chất BVTV bao gồm các hợp chất hữu cơ mạch vòng khó phân hủy sinh học họ Chlor (Organochlorine Pesticides - OCPs), họ Phosphor (Organophosphorus Pesticides - OPPs), cùng với đó là hàm lượng độc tố cao của các hợp chất gây nguy hại tới sinh vật và tác động tiêu cực tới môi trường xung quanh. Để xử lý nước thải chứa dư lượng hóa chất BVTV, có rất nhiều nhóm phương pháp khác nhau được sử dụng như phương pháp nhiệt (tro hóa), phương pháp

hóa học (keo tụ - tạo bông...), phương pháp vật lý (hấp phụ, các phương pháp lọc), phương pháp sinh học (phân hủy sinh học)¹. Tuy nhiên, những phương pháp này chưa giải quyết triệt để các chất ô nhiễm dai dẳng cũng như tính thân thiện với môi trường không cao. Quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced oxidation processes - AOPs) là một lựa chọn thích hợp để làm giảm độc tính, phân hủy các chất hữu cơ bền. Kết hợp với quá trình tiền xử lý sinh học xử lý các chất hữu cơ đơn giản để tối ưu lượng hóa chất cần thiết sử dụng đã chứng minh hiệu quả trong việc loại bỏ COD hoặc TOC trước khi xả vào nguồn tiếp nhận².

Trong nghiên cứu này, quá trình tiền xử lý sinh học được lựa chọn là sử dụng các vi sinh vật dính bám trên giá thể xơ dừa trong điều kiện cung cấp không khí liên tục. Nhóm vi sinh vật hiếu khí sẽ phân giải các hợp chất hữu cơ cho sự sinh trưởng và phát triển của chúng, do đó làm giảm đáng kể lượng chất ô nhiễm về sau cho quá trình AOPs, tiết kiệm chi phí về hóa chất và năng lượng cần sử dụng. Lượng chất ô nhiễm còn lại, chủ yếu là dư lượng hóa chất BVTV sẽ được tiếp tục xử lý bằng quá trình quang xúc tác bán dẫn, là quá trình oxy hóa dựa vào gốc hydroxyl (\bullet OH) được sinh ra nhờ chất xúc tác TiO₂, chỉ hoạt động khi nhận được các bức xạ UV³.

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Liên hệ

Hồ Trương Nam Hải, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
Email: httnamhai@gmail.com

Lịch sử

- Ngày nhận: 13-12-2019
- Ngày chấp nhận: 19-08-2020
- Ngày đăng: 17-10-2020

DOI :10.32508/stdjns.v4i4.578



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Hải H T N, Phú N L S, Hiền T T. **Nghiên cứu hiệu quả xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong nước thải bằng mô hình kết hợp tiên xử lý sinh học và quang xúc tác TiO₂** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):728-736.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Nước thải

Nước thải tổng hợp (Bảng 1) mô phỏng nước thải chứa hóa chất BVTV được dùng trong nghiên cứu với nồng độ COD được tính toán phù hợp với từng thí nghiệm, tỷ lệ COD:N:P = 100:5:1. Nồng độ 5 chất BVTV trong nhóm OPPs là 0,1 ppm mỗi chất và nồng độ 8 chất trong nhóm OCPs là 0,01 ppm mỗi hợp chất được thêm vào nước thải tổng hợp, chúng chiếm tỉ lệ 14 – 18% tổng COD. pH được chỉnh về khoảng trung tính từ 7–8 bằng NaHCO₃.

Thiết lập quy trình

Hình 1 mô tả hệ thống kết hợp quá trình tiền xử lý sử dụng bể lọc sinh học hiếu khí vật liệu đệm xơ dừa với thể tích hiệu dụng 38 L (dài x rộng x cao = 36 x 24 x 44 cm³) và hệ quang xúc tác TiO₂ là một khối hộp hình chữ nhật dán kín bằng giấy bạc gồm 2 buồng: buồng phản ứng có motor cánh khuấy tốc độ 250 vòng/phút với thể tích hiệu dụng 10 L (20 x 20 x 30 cm³) và buồng chứa đèn UVA để tạo bước sóng 385 nm cho phản ứng xảy ra. Giữa 2 buồng được ngăn cách bởi tấm kính trong suốt với độ dày 4 mm.

Nước thải được đặt trong bể chứa (1) có thể tích 50 L, từ đây nước được đưa vào hệ thống nhờ bơm (6) với công suất 4,7 L/h. Nước thải đi từ dưới lên vào bể lọc sinh học (2), tiếp xúc với màng vi sinh vật dính bám trên giá thể xơ dừa (8) để xử lý. Hệ sục khí (7) nhằm đảm bảo oxy hòa tan (DO) ở bể luôn được giữ ổn định ở mức 0,5–2 mg/L và xáo trộn để tăng khả năng tiếp xúc với vi sinh vật. Nước thải sau khi qua bể lọc sinh học sẽ chảy xuống bể chứa trung gian (3), tại đây pH nước thải được điều chỉnh bằng cách thêm NaOH hoặc HCl. Oxy được tạo ra thông qua bơm sục khí (9) nhằm tăng khả năng tiếp xúc với bề mặt chất xúc tác TiO₂ xảy ra các phản ứng khử tạo gốc ion superoxide $\bullet\text{O}_2^-$. Nước thải được bơm (10) vào buồng phản ứng (4), TiO₂ dạng bột được thêm vào ở tỉ lệ 0,5 g cho 250 mL nước thải cho mỗi mẻ thí nghiệm, bật đèn UVA (11), bật motor khuấy (12) để phản ứng xảy ra. Nước thải sau xử lý được thu vào bể chứa nước sau xử lý (5), chỉnh pH của nước thải đầu ra tại pH 7 và kết thúc quá trình xử lý. Các thí nghiệm được lặp lại 2 lần và kết quả trung bình được báo cáo.

Quá trình nuôi thích nghi bùn

Bùn được lấy trực tiếp tại bể Aerotank của hệ thống xử lý nước thải, nhà máy xử lý nước thải Bình Hưng Hòa (Bình Hưng Hòa A, Bình Tân, Hồ Chí Minh). Sau khi lấy về, bùn được đưa vào bể hiếu khí với giá thể xơ dừa có sẵn để tiến hành nuôi thích nghi. Bổ sung nồng độ thức ăn (nước thải tổng hợp) tăng dần

cho đến khi vi sinh vật thích nghi nồng độ của nước thải có giá trị COD vào khoảng 800 mg/L. Duy trì pH trung tính trong bể hiếu khí từ 6,5 - 8; DO từ 0,5–2 mg/L để đảm bảo điều kiện sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật. Sau 14 ngày thích nghi, hàm lượng MLSS trong bể đạt 2200–2450 mg/L. Quá trình nuôi thích nghi được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng.

Phương pháp phân tích

Xác định pH, DO, COD dựa theo phương pháp chuẩn cho phân tích nước và nước thải⁴. Phân tích hàm lượng hóa chất BVTV có trong mẫu nước được thực hiện bằng phương pháp sắc ký khí đầu dò bắt điện từ GC-ECD.

Xử lý số liệu

Hiệu quả xử lý (H%) được tính dựa theo công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

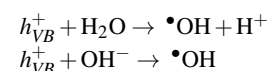
Trong đó: C₀ là nồng độ ban đầu chất ô nhiễm (mg/L)
C là nồng độ chất ô nhiễm sau xử lý (mg/L)

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của pH lên hiệu quả xử lý COD của hệ xúc tác quang TiO₂

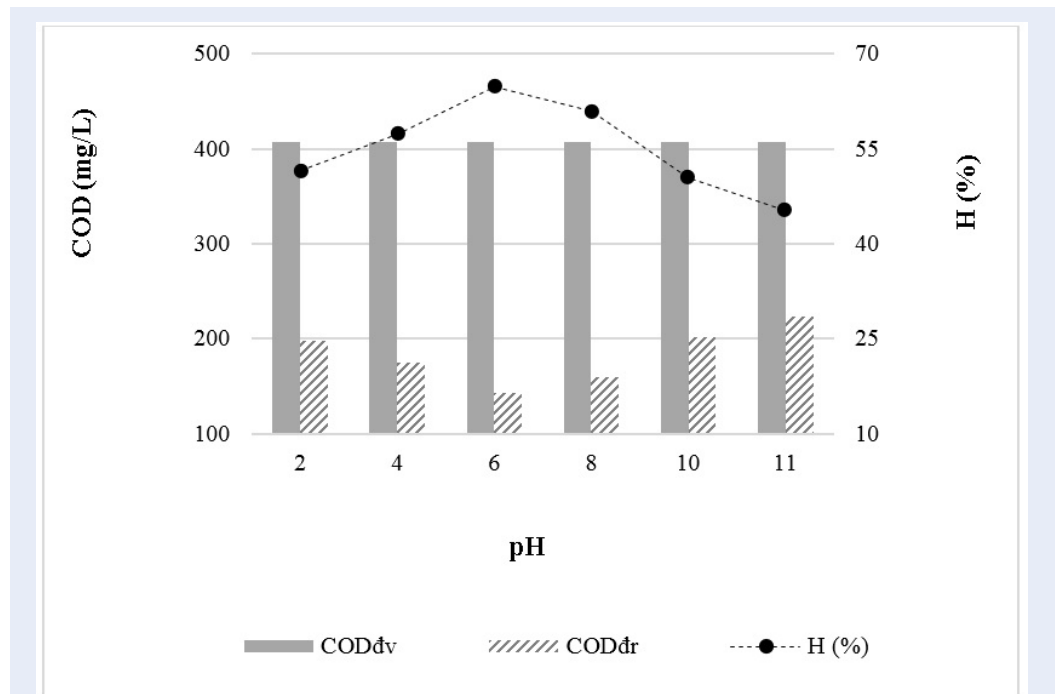
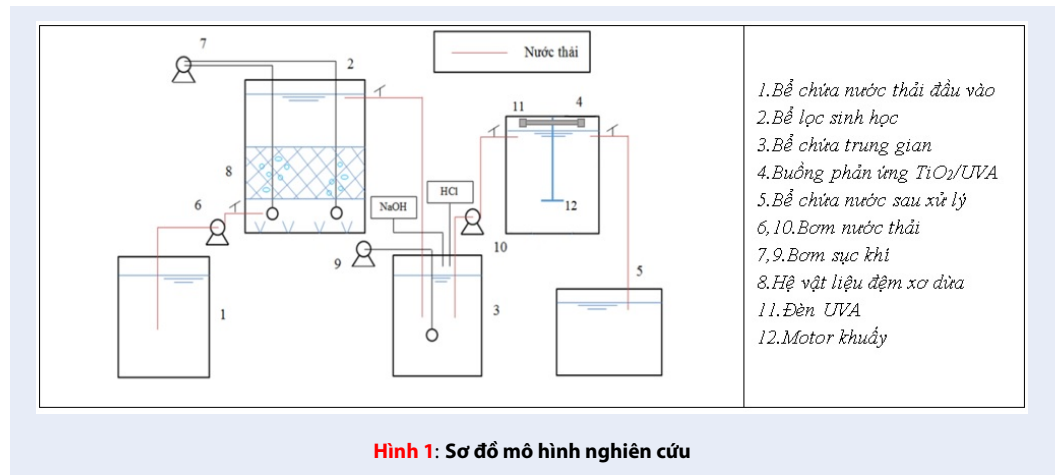
Bản chất của quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp TiO₂/UVA là tạo ra gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) để xử lý chất ô nhiễm. Gốc $\bullet\text{OH}$ này sinh ra nhiều hay ít phụ thuộc vào nhiều yếu tố: pH, cường độ chiếu sáng, dạng thù hình của TiO₂... trong đó pH đóng vai trò quan trọng nhất vì nó ảnh hưởng chi phối đến toàn bộ các phản ứng quang xúc tác. Tình trạng bề mặt của chất bán dẫn cũng như sự phá hủy chất hữu cơ đều phụ thuộc vào pH⁵.

Kết quả cho thấy sau 60 phút xử lý, hiệu quả loại bỏ COD tương đối trong khoảng pH 6 – 8, cao nhất là 64,86% tại pH 6 (Hình 2). Kết quả còn cho thấy tại tất cả các giá trị pH hiệu quả xử lý tăng tuyến tính theo thời gian. Sự biến động về pH của môi trường phản ứng làm giảm sự phân hủy chất ô nhiễm. Điều này là do trạng thái ion hóa bề mặt của TiO₂, sự biến đổi giá trị pH ảnh hưởng đến khả năng tương tác hút bám của các phân tử vào bề mặt TiO₂, đây là quá trình quan trọng trong quang oxy hóa xúc tác. Các lỗ trống quang sinh đóng vai trò là vị trí oxy hóa tại pH thấp (pH < 7) trong khi các gốc hydroxyl hình thành trên bề mặt chất xúc tác TiO₂ chiếm ưu thế ở pH trung tính và pH cao (pH > 7) của môi trường⁶.



Bảng 1: Thành phần nước thải tổng hợp (nồng độ COD 500 mg/L)

Hóa chất	Nồng độ (mg/L)	Hóa chất	Nồng độ (mg/L)	Hóa chất	Nồng độ (mg/L)
Postassium hydrogen phthalate (KHP)	425	CaCl ₂	10	MnCl ₂ .4H ₂ O	2
NH ₄ Cl	95,53	MgSO ₄ .7H ₂ O	10	OCPs	0,01
KH ₂ PO ₄	21,77	FeCl ₃	3	OPPs	0,1



Hình 2: Hiệu quả xử lý COD của quá trình TiO₂/UVA tại các giá trị pH khác nhau. Điều kiện chạy thí nghiệm: COD trong nước thải đầu vào (COD_{dv}) cố định 400 mg/L, thời gian lưu tại bể quang xúc tác 1 giờ. Ký hiệu: COD trong nước thải sau xử lý (COD_{dr}). Hiệu suất xử lý H(%).

Trong môi trường kiềm, gốc hydroxyl dễ dàng được tạo ra gắn bề mặt TiO_2 , do đó tồn tại lực đẩy Coulomb giữa bề mặt tích điện dương của lỗ trống quang sinh và anion hydroxyl. Kết quả là giảm sự hình thành gốc tự do hydroxyl dẫn đến hiệu quả xử lý giảm dần khi tăng pH của nước.

Ảnh hưởng của tải trọng tới khả năng xử lý COD của bể lọc sinh học vật liệu đệm xơ dừa, hệ xúc tác quang TiO_2

Tải trọng chất ô nhiễm là lượng chất hữu cơ được phân hủy tính trên một đơn vị thể tích bể. Kết quả cho thấy rằng tại tải trọng ban đầu 0,51 kgCOD/m³.ngày, hiệu suất chỉ đạt 63,46% (Hình 3 a). Khi tiếp tục tăng tải trọng lên, hiệu suất xử lý tăng dần và cao nhất tại tải trọng 0,78 kgCOD/m³ ngày. Với trường hợp tải trọng đầu vào nhỏ, không đủ cho vi sinh vật sinh trưởng và phát triển thì quá trình cạnh tranh dinh dưỡng và hô hấp nội bào sẽ xảy ra, làm tái ô nhiễm và hiệu quả xử lý thấp. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng tải trọng lên trên 0,87 kgCOD/m³.ngày thì hiệu quả xử lý bắt đầu giảm dần. Điều này là do khi tải trọng đầu vào cao, vi sinh vật không kịp chuyển hóa các chất ô nhiễm, dẫn đến hiệu suất xử lý giảm.

Quá trình oxy hóa các chất hữu cơ có thể xảy ra do sự phản ứng với gốc hydroxyl $\bullet OH$ được tạo ra từ quá trình chiếu bức xạ UVA lên bề mặt chất xúc tác quang TiO_2 ³. Ở tải trọng 1,87–3,32 kgCOD/m³.ngày (Hình 3 b), hiệu suất xử lý thay đổi không đáng kể, duy trì trong khoảng 54–57% và cao nhất tại tải trọng 3,32 kgCOD/m³.ngày. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng tải trọng thì hiệu suất xử lý giảm, điều này có thể cho thấy gốc $\bullet OH$ sinh ra không đủ để có thể xử lý hoàn toàn COD, hiệu suất xử lý không cao do thời gian lưu nước ngắn dẫn tới gốc tự do $\bullet OH$ không tiếp xúc đủ với chất ô nhiễm hữu cơ.

Ảnh hưởng của thời gian lưu tới khả năng xử lý COD của bể lọc sinh học, hệ xúc tác quang TiO_2/UVA

Thời gian lưu là thông số quan trọng trong đánh giá hiệu quả xử lý của mô hình, ảnh hưởng tới tải trọng và hiệu quả kinh tế khi xử lý chất ô nhiễm. Trong việc ứng dụng quá trình vào thực tiễn nếu không chú trọng đến thời gian lưu thích hợp thì sẽ không thu được kết quả tốt. Kết quả chỉ ra rằng khi thời gian lưu quá ngắn và quá dài đều dẫn đến hiệu suất xử lý giảm (Hình 4 a). Điều này được giải thích dựa vào tải trọng đầu vào; khi tải trọng đầu vào quá cao thì vi sinh vật không kịp chuyển hóa cơ chất, đồng thời với lượng vi sinh vật ổn định của mô hình sẽ không đủ để phân giải chất ô nhiễm triệt để. Khi đó chất lượng nước đầu ra

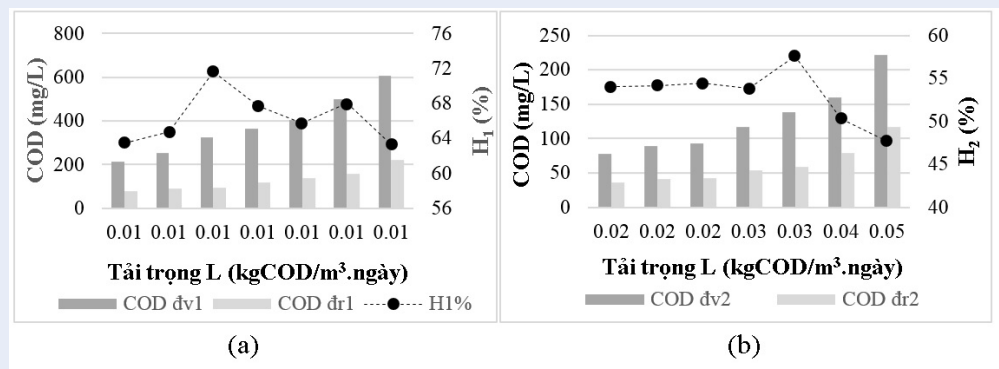
sẽ không đảm bảo. Mặt khác khi thời gian lưu nước lâu, hiệu suất lại giảm đi mà không tăng theo đúng quy luật. Lý do là với thời gian lưu nước lâu, tải trọng cho vi sinh vật không đủ, vi sinh sẽ cạnh tranh dinh dưỡng với nhau, lúc này nồng độ sẽ giảm đáng kể; tuy nhiên, quá trình hô hấp phân hủy nội bào xảy ra, cộng thêm một số vi sinh vật yếu thế sẽ chết, làm cho nước bị tái ô nhiễm bởi chính các vi sinh vật này. Do đó, dù thời gian lưu nước lâu hơn nhưng hiệu suất vẫn không tăng lên mà lại giảm đi. Từ những lý do trên, chọn thời gian lưu cho quá trình lọc sinh học hiếu khí là 12 giờ.

Kết quả khảo sát thời gian lưu cho hệ xúc tác quang TiO_2 được mô tả ở Hình 4 b. Với thời gian lưu nước tăng dần hiệu quả xử lý COD tăng tuyến tính theo thời gian. Nguyên nhân là do các gốc hydroxyl được sinh ra và tiếp xúc nhiều hơn với lượng nước thải trong bể dẫn tới xử lý triệt để chất ô nhiễm. Hiệu quả xử lý cao nhất: 64,43% ứng với thời gian lưu nước 4 giờ. Hiệu quả xử lý thấp nhất 50,53% ứng với thời gian lưu nước 1 giờ.

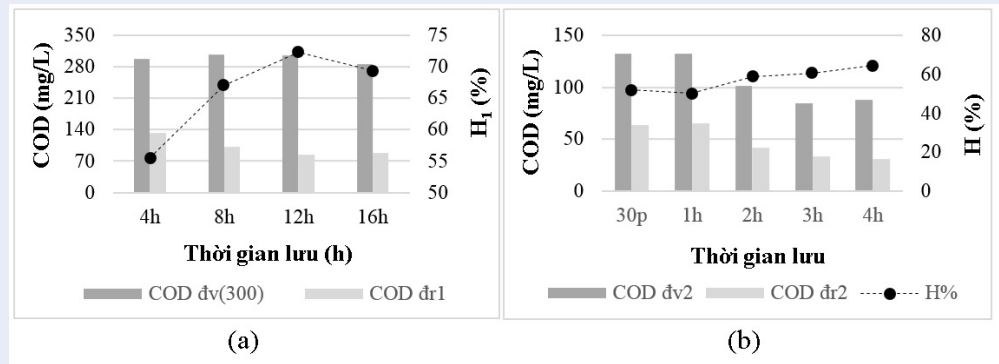
Hiệu quả xử lý hàm lượng 8 loại hóa chất BVTV họ chlor hữu cơ

Ở điều kiện tối ưu về tải trọng cho bể sinh học là 0,78 kgCOD/m³.ngày, thời gian lưu tại bể sinh học là 12 giờ, thời gian lưu tại bể quang xúc tác là 4 giờ, pH cho quá trình TiO_2/UVA là 6, hiệu quả xử lý COD đạt 73,16% sau bể sinh học, đạt 64,86% sau bể quang xúc tác. Đối với toàn hệ thống 89,09% COD ban đầu được loại bỏ hoàn toàn trước khi được thải ra môi trường. So sánh kết quả của nghiên cứu này với nghiên cứu được thực hiện bởi Moirera và cộng sự⁷, nước thải với COD đầu vào 1662–1960 mgO₂/L, BOD₅ đầu vào 1350 - 1600 mgO₂/L có chứa 19 loại thuốc trừ sâu nồng độ trong khoảng 0,02–45 mg/L. Sau quá trình sinh học, hiệu quả xử lý COD đạt 46–54%, xử lý BOD₅ đạt 88–90%. Quá trình oxy hóa nâng cao TiO_2/UV đã khoáng hóa chậm 19 loại thuốc trừ sâu về giới hạn định lượng tương ứng. Điều này cho thấy sự phù hợp về cơ chế của hai nghiên cứu, sự kết hợp giữa quá trình tiền xử lý sinh học và oxy hóa nâng cao đem lại hiệu quả đáng kể cho xử lý nước thải chứa dư lượng hóa chất BVTV.

Hình 5 a mô tả sự suy giảm nồng độ 8 loại OCPs bởi quá trình xử lý sinh học hiếu khí. Có thể thấy rằng, hiệu quả xử lý 6/8 hợp chất OCPs (trừ -Endosulfan 53,95%, Endosulfan sulfate 75,74%) của mô hình sinh học hiếu khí xơ dừa là không cao, dao động trong khoảng 5 - 27% tùy từng loại OCPs. Điều này cho thấy rằng quá trình sinh học hiếu khí tuy có thể xử lý COD khá hiệu quả (loại bỏ 74,12% COD đầu vào)



Hình 3: Hiệu quả xử lý COD sau bể sinh học (a), sau bể quang xúc tác TiO₂ (b) với các tải trọng khác nhau. Điều kiện chạy thí nghiệm: thời gian lưu bể sinh học là 10 giờ, thời gian lưu bể quang xúc tác là 1 giờ, pH tối ưu cho quá trình TiO₂/UVA tại 6. Ký hiệu: COD ban đầu (COD_{đv1}); COD trong nước thải sau bể sinh học (COD_{đr1}); COD đầu vào bể quang xúc tác (COD_{đv2}); COD trong nước thải sau bể quang xúc tác (COD_{đr2}); Hiệu suất xử lý sau bể sinh học H₁ (%); Hiệu suất xử lý sau bể quang xúc tác H₂ (%)

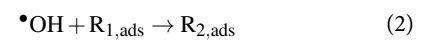
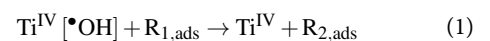


Hình 4: Hiệu quả xử lý COD sau bể lọc sinh học (a), sau hệ quang xúc tác TiO₂ (b) với các thời gian lưu khác nhau. Điều kiện thí nghiệm: nồng độ COD đầu vào (COD_{đv} = 300 mg/L) tương ứng với tải trọng tối ưu của hệ thống sinh học là 0,78 kgCOD/m³.ngày, pH tối ưu cho quá trình TiO₂/UVA tại 6. Ký hiệu: COD trong nước thải sau bể sinh học (COD_{đr1}); COD đầu vào bể quang xúc tác (COD_{đv2}); COD trong nước thải sau bể quang xúc tác (COD_{đr2}); Hiệu suất xử lý sau bể sinh học H₁ (%); Hiệu suất xử lý sau bể quang xúc tác H (%)

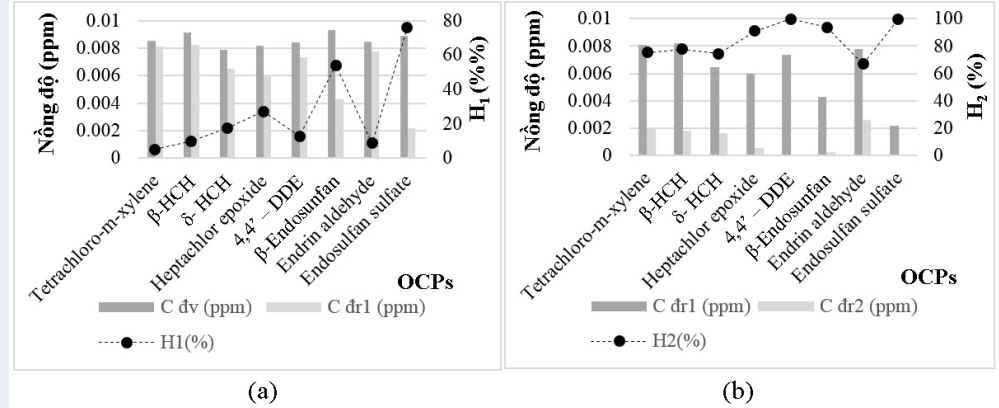
nhưng chỉ có thể loại bỏ một phần nhỏ hàm lượng OCPs có trong nước thải mà không xử lý được triệt để. Các hợp chất OCPs thường là những hợp chất bền, khó phân hủy, chính vì vậy quá trình sinh học không thể xử lý tốt các loại hợp chất này⁷. Hiệu suất loại bỏ -Endosulfan và Endosulfan sulfate trong nước thải đạt ở mức cao, điều này được giải thích là do hệ vi sinh vật trong bể lọc sinh học thích nghi cao với endosulfan sulfate và vi sinh vật sử dụng hiệu quả để làm nguồn dinh dưỡng.

Quá trình quang xúc tác TiO₂ cho hiệu quả xử lý các OCPs khá cao từ 66,93%–100% (Hình 5 b). Các hợp chất OCPs có cấu trúc bền vững, sự hiện diện của nước hoặc các nhóm hydroxyl là rất cần thiết cho sự oxy hóa hoàn toàn phá hủy các chất hữu cơ. Các phản

ứng được diễn ra theo một trong những phương trình sau:



Các chất hữu cơ OCPs được hấp phụ lên bề mặt chất bán dẫn, tại đây dưới tác dụng của tia UV thích hợp



Hình 5: Hiệu quả xử lý 8 OCPs sau bể sinh học (a), sau bể quang xúc tác TiO₂ (b). Ký hiệu: Nồng độ chất BVTV ban đầu (C_{đv}); Nồng độ chất BVTV sau bể sinh học (C_{đr1}); Nồng độ chất BVTV sau bể quang xúc tác (C_{đr2}); Hiệu suất xử lý sau bể sinh học H₁ (%); Hiệu suất xử lý sau bể quang xúc tác H₂ (%)

mà cụ thể là ở bước sóng 387,5 nm, các cặp electron – lỗ trống được hình thành trong các chất bán dẫn, hai loại này có thể tái hợp trong mạng TiO₂ với số lượng lớn hoặc chuyển sang bề mặt nơi chúng có thể phản ứng với chất bị hấp phụ. OH⁻ và H₂O là chất bị hấp phụ phong phú hơn cả, phản ứng với các lỗ trống để hình thành hai nhóm gốc •OH chính là tác nhân oxy hóa chủ yếu để cắt đứt hoàn toàn các liên kết trong cấu trúc chất ô nhiễm. Boehm đã ước tính rằng, độ che phủ bề mặt lý thuyết tối đa là từ 5 – 15 •OH/nm², tùy thuộc vào mặt phẳng tinh thể đang được xem xét⁸. Đồng thời hiệu suất tạo gốc •OH đối với hệ TiO₂/UV là 2,00 gốc •OH/photon nên hiệu quả xử lý cao. Đối với toàn hệ thống (Hình 6), hiệu suất xử lý với 8 loại OCPs khá cao, đạt từ 69,41 – 100%.

Hiệu quả xử lý hàm lượng 5 hóa chất BVTV họ phosphor hữu cơ

Tương tự OCPs, xem xét sự suy giảm hàm lượng 5 loại OPPs gồm: Malathion, Parathion, Ethion, Trithion và Diazinon để đánh giá hiệu quả xử lý với ma trận phức tạp các loại hóa chất BVTV.

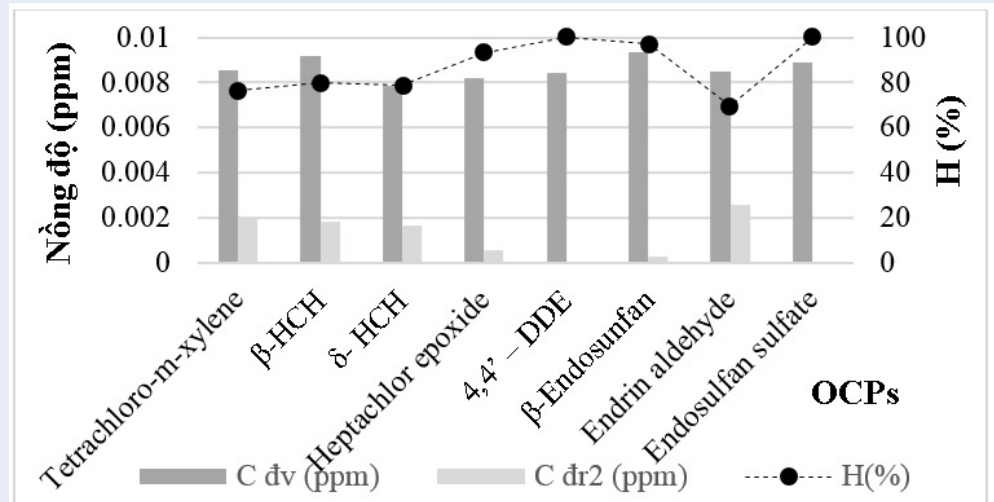
Kết quả cho thấy quá trình lọc sinh học hiếu khí vật liệu đệm xơ dừa thích hợp cho xử lý nước thải chứa hóa chất BVTV họ phosphor hữu cơ, hiệu quả xử lý đạt 64,84 – 77,03%. Điều này chứng tỏ hệ vi sinh vật dính bám thích nghi tốt, chịu được độc tính và có khả năng xử lý các hóa chất OPPs, biến chúng từ những hợp chất hữu cơ phức tạp thành những hợp chất đơn giản hơn. Sau giai đoạn xử lý sinh học, nước thải được đưa qua bể quang xúc tác TiO₂/UV, tại đây lượng hóa chất BVTV còn lại được phân hủy hoàn toàn, dưới giới hạn phát hiện. Kết quả được thể hiện trong Hình 7 b. So với OCPs, OPPs là những dẫn xuất

có cấu trúc đơn giản và dễ phân hủy hơn, sử dụng các phương pháp sinh học để xử lý OPPs sẽ là một phương pháp dễ ứng dụng, thân thiện và có hiệu quả đáng kể trong việc loại bỏ chúng ra khỏi môi trường nước.

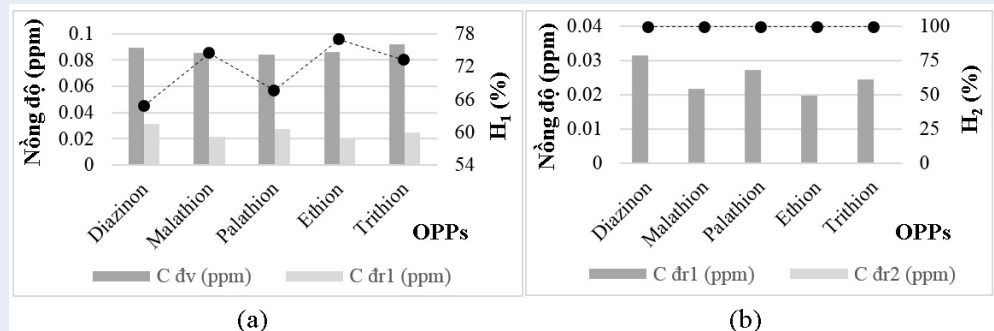
KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã áp dụng kết hợp quá trình xử lý lọc sinh học hiếu khí bằng vật liệu đệm xơ dừa và hệ quang xúc tác TiO₂/UVA để loại bỏ COD và dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong nước thải tự tạo. Điều kiện tối ưu cho từng quá trình và toàn hệ thống để xử lý nước thải lần lượt như sau: (i) Quá trình lọc sinh học hiếu khí bằng vật liệu đệm xơ dừa: thời gian lưu nước là 12h, tải trọng tối ưu 0,78 kgCOD/m³.ngày; hiệu quả loại bỏ COD là 73,16%, hiệu quả loại bỏ đối với hóa chất BVTV là 5 – 75% cho 8 loại OCPs và trên 64,84% cho 5 loại OPPs trong nghiên cứu; (ii) Hệ quang xúc tác TiO₂: bước sóng UVA 387,5 nm, thời gian phản ứng 4 giờ, pH tối ưu 6; hiệu quả loại bỏ COD 64,86%; hiệu quả loại bỏ trên 66% cho 8 loại OCPs và loại bỏ hoàn toàn đối với 5 loại OPPs; (iii) Đối với toàn hệ thống: hiệu quả loại bỏ COD đạt cao nhất 89,09%, hiệu quả xử lý đối với hóa chất BVTV trên 69,41% cho 8 loại OCPs và có khả năng xử lý hoàn toàn đối với 5 hợp chất OPPs.

Kết quả nghiên cứu xử lý nước thải chứa hóa chất BVTV bằng mô hình kết hợp quá trình lọc sinh học hiếu khí vật liệu đệm xơ dừa – quang xúc tác TiO₂/UV cho thấy hiệu suất xử lý đạt mức cao, tuy nhiên vẫn cần phải có những nghiên cứu ở mô hình lớn với những nồng độ cao hơn để có thể áp dụng vào thực tế với mục đích xử lý nước thải trong các nhà máy hóa chất sản xuất hóa chất BVTV.



Hình 6: Hiệu quả xử lý 8 OCPs của toàn hệ thống. Ký hiệu: Nồng độ chất BVTV ban đầu (C_{dv}); Nồng độ chất BVTV sau xử lý (C_{dr2}); Hiệu suất xử lý toàn hệ thống H(%)



Hình 7: Hiệu quả xử lý 5 OPPs sau bể lọc sinh học (a), sau hệ quang xúc tác TiO_2 (b). Ký hiệu: Nồng độ chất BVTV ban đầu (C_{dv}); Nồng độ chất BVTV sau bể sinh học (C_{dr1}); Nồng độ chất BVTV sau bể quang xúc tác (C_{dr2}); Hiệu suất xử lý sau bể sinh học H_1 (%); Hiệu suất xử lý sau bể quang xúc tác H_2 (%)

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

AOPs: Các quá trình oxy hóa nâng cao
BVTV: Bảo vệ thực vật
OCPs: Hóa chất bảo vệ thực vật họ Chlor
OPP: Hóa chất bảo vệ thực vật họ Phosphor

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả cam kết không có sự cạnh tranh, xung đột trong nghiên cứu.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Tác giả Hồ Trương Nam Hải đã làm thí nghiệm và viết bản thảo sơ bộ. Tác giả Nguyễn Lý Sĩ Phú góp ý thảo luận về các kết quả thu được. Tác giả Tô Thị Hiền góp ý và hoàn thiện nội dung cho bản thảo cuối cùng. Tất cả các tác giả đã đồng thuận bản thảo cuối cùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Revatee MB, Suresh VR, Bhausaheb LP. Removal of pesticides by using various treatment method: Review. International Journal of Emerging Trend in Engineering and Basic Sciences. 2015;2:88-91.
- Umar IG, Abdul HA. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamental, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry review. 2008;9:1-12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- Trí TM, Trung TM. Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước thải. Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật. 2006.
- APHA - AWWA - WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC 23rd edition. 2017.
- Munter R. Advanced Oxidation Processes - Current status and Prospects. Proc Estonian Acad SciChem. 2001;p. 59-80.
- Santhanalakshmi J, Komalavalli R. Photo catalytic degradation of chloropyrifos, Endosulphon, Imidocloprid and Quinolphos

- by nano crystalline TiO₂. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2012;2:8–12. Available from: <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120201.02>.
7. Moirera FC, Vilar VJP, Ferreira AC, Dezotti. Treatment of a pesticides-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. *Chemical Engineering Journal*. 2012;209:429–441. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.009>.
8. Craig ST, and David FO. Photocatalytic degradation of Organic Water Contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*. 1990;122:178–192. Available from: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P).

Study on treatment of pesticides-containing wastewater by model combining of the pre-biotreatment and photocatalytic TiO₂

Ho Truong Nam Hai*, Nguyen Ly Sy Phu, To Thi Hien



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In the current period, with the development of economy, science, and technology, people's lives have been improved, leading to increasing demand for water use. Thus, one of the main current concerns is the increased pollution of surface water and groundwater. Especially water pollution by pesticides is a serious problem. In this study, the wastewater treated system, which is including the aerobic biological process and photocatalytic TiO₂, used to evaluate the effective treatment of pesticides. Self-generated wastewater was added by a group mixed 8 types of Organochlorine pesticides (OCPs): Tetrachloro-m-xylene, β -HCH, δ -HCH, Heptachlor – epoxide, 4,4'-DDE, β -Endosulfan, Endrin – aldehyde, Endosulfan – sulfate and 5 types of Organophosphate pesticides (OPPs): Diazinon, Malathion, Parathion, Ethion, Trithion. The results showed that the COD removal efficiency was over 89,09% for the whole system when maintaining the load of 0,78 kgCOD/m³. day, total retention time was 16 hours. Five types of OPPs was thoroughly treated after going through the system based on its easily biodegradable. For OCPs, the treatment efficiency through the biological process is not high, 6/8 types about 5 - 27% but through photocatalytic TiO₂/UV, the treatment efficiency increased 67 - 100% for each type. The results obtained in the study show that the use of the method of combining biology and AOPs is effective for wastewater difficult to treat as pesticides.

Key words: pesticides, organochlorine pesticides (ocps), organophosphate pesticides (OPPs), the advanced oxidation process, TiO₂ – UV

University of Science, VNU-HCM,
Vietnam

Correspondence

Ho Truong Nam Hai, University of
Science, VNU-HCM, Vietnam
Email: htnamhai@gmail.com

History

- Received:13-12-2019
- Accepted:19-08-2020
- Published:17-10-2020

DOI :10.32508/stdjns.v4i4.578



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Hai H T N, Phu N L S, Hien T T. **Study on treatment of pesticides-containing wastewater by model combining of the pre-biotreatment and photocatalytic TiO₂.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(4):728-736.