

DOI:10.22144/jvn.2017.069

## ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ NUNG LÊN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ LÂN CỦA BỘT VỎ SÒ HUYẾT

Ngô Thụy Diễm Trang, Triệu Thị Thúy Vi, Lê Nguyễn Anh Duy, Trần Sỹ Nam, Lê Anh Kha và Phạm Việt Nữ

Khoa Môi trường & Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 31/01/2017

Ngày nhận bài sửa: 24/03/2017

Ngày duyệt đăng: 27/06/2017

### Title:

Effect of thermal treatments on phosphorus adsorption capacity of cockle-shell powder

### Từ khóa:

Hấp phụ, lân, màu sắc, nhiệt độ nung, vỏ sò

### Keywords:

Adsorption, calcination temperature, cockle shells, colour, phosphorus

### ABSTRACT

Calcination is one of the effectively thermal pretreatment methods to enhance phosphorus adsorbability of cockle shells. The objective of the study is to evaluate the effect of three thermal treatments of 550, 750 and 950°C on P-adsorption capacity of cockle-shell powder ( $d \leq 2,0$  mm). Process of phosphorus adsorption was conducted in the laboratory condition for 24 h with  $PO_4^{3-}$  concentration of 20 mg/L. The results showed that the cockle-shell powders heated at the temperature  $>750^\circ C$  had higher phosphorus adsorbability. The P removal efficiency of the treatment  $950^\circ C$  was 99.2%. In other words, 1 g cockle-shell powder could adsorb 0.07 mg P. In addition, thermal treatments also affected colour, shape and surface structure of cockle-shell powder.

### TÓM TẮT

Một trong những phương pháp tiền xử lý vật liệu hấp phụ để làm tăng khả năng hấp phụ lân của vỏ sò là gia nhiệt. Nghiên cứu nhằm đánh giá ảnh hưởng của 3 mức nhiệt độ 550, 750 và  $950^\circ C$  lên khả năng hấp phụ lân của bột vỏ sò huyết (kích cỡ hạt  $\leq 2,0$  mm). Quá trình hấp phụ lân được tiến hành trong 24 giờ ở nồng độ 20 mg  $PO_4^{3-}/L$ . Kết quả cho thấy vỏ sò sau khi qua xử lý nhiệt thì có khả năng hấp phụ lân tốt hơn so với không nung, tuy nhiên mức gia nhiệt đòi hỏi phải đạt  $>750^\circ C$ . Hiệu suất hấp phụ lân của nghiệm thức  $950^\circ C$  đạt 99,2%. Hay nói khác đi, lượng lân hấp phụ bởi 1 g vỏ sò là 0,07 mg P. Ngoài ra, nhiệt độ nung còn ảnh hưởng đến màu sắc, hình dạng và cấu trúc bề mặt của bột vỏ sò.

Trích dẫn: Ngô Thụy Diễm Trang, Triệu Thị Thúy Vi, Lê Nguyễn Anh Duy, Trần Sỹ Nam, Lê Anh Kha và Phạm Việt Nữ, 2017. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên khả năng hấp phụ lân của bột vỏ sò huyết. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 50a: 77-84.

## 1 GIỚI THIỆU

Lân (P) luôn hiện diện trong nước thải với hàm lượng và tỉ lệ khác nhau giữa các dạng vô cơ, hữu cơ tùy theo loại nước thải và lưu lượng xả thải. Đây là một trong những nguyên tố cần thiết cho sự sinh trưởng và phát triển của sinh vật hữu sinh, nhưng cũng là một yếu tố gây nên hiện tượng phú dưỡng trong các thủy vực nếu nước thải tiếp tục xả trực tiếp vào các nguồn tiếp nhận tự nhiên. Việc sử

dụng vật liệu sẵn có ở đồng bằng sông Cửu Long, thân thiện với môi trường như than tổ ong sau sử dụng, gạch, gốm vụn, cát, đất phèn, ... hấp phụ lân được nhiều tác giả quan tâm nghiên cứu (Lê Anh Kha và *ctv.*, 2013; Nguyễn Thị Ngọc Hạnh và Ngô Thụy Diễm Trang, 2013). Sò huyết là loài nhuyễn thể hai mảnh vỏ, có giá trị dinh dưỡng cao và được tiêu thụ mạnh trong các nhà hàng, quán ăn,... Cùng với việc chế biến thịt sò huyết thì lượng vỏ sò huyết thải ra là rất lớn. Chất thải này khó phân hủy

trong tự nhiên dễ gây tình trạng ô nhiễm môi trường. Nhưng trên thực tế nguồn phế liệu này từ lâu đã được các nơi chế biến thành thức ăn gia súc bằng cách thu gom, xay nhuyễn rồi trộn vào thức ăn nhằm bổ sung canxi cho gia súc (Phạm Thị Ánh Hồng, 2002). Tuy nhiên, vẫn không giải quyết được khối lượng lớn vỏ nghêu, vỏ sò thải ra. Theo Awang-Hazmi *et al.* (2013) vỏ sò huyết chứa trên 98% hàm lượng canxi và cacbon, ngoài ra còn chứa silica, kẽm, sắt, ... và được khẳng định là loại vật liệu có khả năng hấp phụ lân rất hiệu quả (Kwon *et al.*, 2004). Ngoài ra, Nguyễn Thị Thảo Nguyên (2011) khẳng định vỏ sò huyết có khả năng hấp phụ lân cao hơn cát, đất phèn nung, than gáo dừa và than tổ ong. Tuy nhiên, nghiên cứu này chỉ dừng lại ở đánh giá kích cỡ hạt và nồng độ hấp phụ chưa đánh giá ảnh hưởng nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ lân của các vật liệu này. Hơn nữa, Mian-Li *et al.* (2010) đã ghi nhận một trong những phương pháp tiền xử lý vỏ hàu để làm tăng khả năng hấp phụ lân là gia nhiệt. Do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng hấp phụ lân của bột vỏ sò huyết ở nhiệt độ nung khác nhau làm cơ sở cho các nghiên cứu tiền xử lý vật liệu hấp phụ.

## 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Vỏ sò thu từ quán ăn ở khu vực thành phố Cần Thơ được sử dụng làm vật liệu hấp phụ lân. Sau khi thu gom đem về, vỏ sò được rửa sạch thật, máu còn sót lại, sau đó đem phơi. Vỏ sò được nghiền và sàng qua rây với kích cỡ  $d \leq 2$  mm (Nguyễn Thị Ngọc Hạnh và Ngô Thụy Diễm Trang, 2013), sau đó được nung ở 3 mức nhiệt độ 550, 750 và 950°C bằng tủ nung Heraeus KR170E (CHLB Đức) tại phòng thí nghiệm Bộ môn Khoa học Đất, Khoa Nông nghiệp và Sinh học Ứng dụng, Trường Đại học Cần Thơ. Tốc độ nâng nhiệt 200°C/giờ, sau khi đạt mức nhiệt độ cần nung thì thời gian nung giữ là 1 giờ (Mian-Li *et al.*, 2010). Mẫu vỏ sò nung được lưu lại và làm nguội trong tủ nung đến nhiệt độ phòng, sau đó được lấy ra để trữ cho các quá trình phân tích.

Từ kết quả đánh giá nhiễu xạ tia X (XRD)

Mian-Li *et al.* (2010) nhận định  $\text{CaCO}_3$  trong vỏ con hàu bắt đầu phân hủy ở mức nhiệt độ nung 550°C và  $\text{CaCO}_3$  phân hủy sang dạng  $\text{CaO}$  ở mức nhiệt độ nung >700°C và tại nhiệt độ 935,7°C,  $\text{CaCO}_3$  được phân hủy hoàn toàn thành  $\text{CaO}$  và  $\text{CO}_2$ . Đây là cơ sở để chọn lựa 3 mức nhiệt độ là 550, 750 và 950°C để nung bột vỏ sò huyết trong nghiên cứu hiện tại. Ngoài ra, có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ lân của vật liệu như nồng độ ban đầu, hàm lượng chất hấp phụ, pH, thời gian hấp phụ, nhiệt độ, ... nhưng vỏ sò là loại vật liệu chứa hàm lượng Ca khá cao (411,3 mg/g) (Nguyễn Thị Thảo Nguyên, 2011). Do đó, yếu tố gia nhiệt cho vỏ sò nhằm phân hủy  $\text{CaCO}_3$  thành  $\text{CaO}$  tăng hiệu quả hấp phụ lân của vỏ sò được đánh giá là giải pháp tiền xử lý vật liệu hấp phụ hiệu quả nhất (Mian-Li *et al.*, 2010).

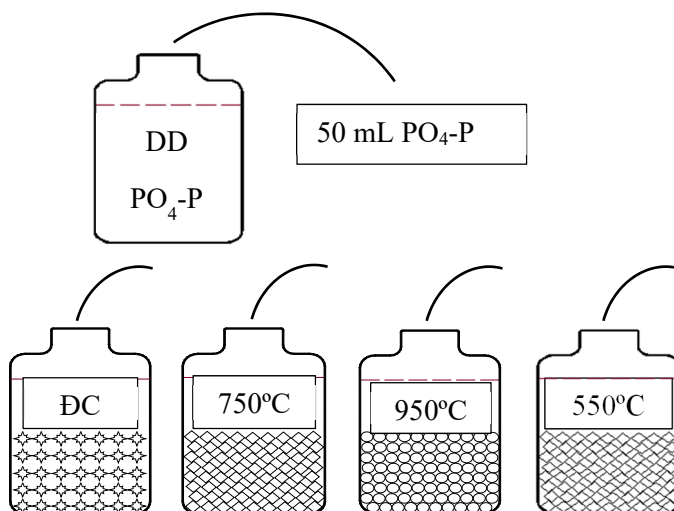
### 2.2 Bố trí thí nghiệm hấp phụ lân

Thí nghiệm được bố trí trong điều kiện phòng thí nghiệm với nghiệm thức là nhiệt độ nung bao gồm 550°C, 750°C và 950°C (và vật liệu không nung là nghiệm thức đối chứng (ĐC)). Các nghiệm thức được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với năm lần lặp lại.

Cân 5 g vật liệu cho vào chai nhựa có nắp đậy (thể tích 110 mL). Cho 50 mL dung dịch  $\text{PO}_4\text{-P}$  nồng độ 20,0 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$  (tương đương 6,5 mg  $\text{PO}_4\text{-P}/\text{mL}$ ) vào mỗi chai (Hình 1), sau đó đậy kín nắp chai lại, đem đi lắc bằng máy lắc ngang 2 lần/ngày (máy lắc điều chỉnh số vòng là 120 vòng/phút, thời gian mỗi lần lắc 30 phút). Sau 24 giờ, ly tâm dung dịch thu được với tốc độ 4.000 vòng/phút trong 10 phút (Nguyễn Thị Ngọc Hạnh và Ngô Thụy Diễm Trang, 2013), rồi lọc dung dịch qua giấy lọc ( $\phi$  45  $\mu\text{M}$ ) để phân tích nồng độ  $\text{PO}_4\text{-P}$  bằng phương pháp acid ascorbic (APHA *et al.*, 1998). Dung dịch còn lại sau khi phân tích dùng để đo pH và EC bằng máy HANNA HI8424 và HANNA HI99300.

### 2.3 Phương pháp xác định cấu trúc bề mặt

Bột vỏ sò ở các nghiệm thức được đánh giá cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM, TM-1000, Hitachi, Nhật).



**Hình 1: Thí nghiệm hấp phụ lân của bột vỏ sò không nung (đối chứng) và nung ở các mức nhiệt độ 550°C, 750 °C và 950 °C (hình vẽ không theo tỷ lệ thực tế)**

**2.4 Tính toán và xử lý số liệu**

Hiệu suất hấp phụ (%) của vật liệu và dung lượng hấp phụ lân (mg P/ g vật liệu) được xác định dựa theo Phan Phước Toàn và *ctv.* (2016).

Số liệu các lần lặp lại của từng chỉ tiêu theo dõi được tổng hợp và tính toán giá trị trung bình, sai số chuẩn bằng phần mềm Microsoft Excel 2013. Sử dụng phần mềm Statgraphic Centurion XV (StatPoint, Inc., USA) để phân tích phương sai một nhân tố và so sánh trung bình giữa các nghiệm thức dựa vào kiểm định Tukey 5%.

**3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1 Màu sắc và cấu trúc bề mặt của bột vỏ sò sau khi nung**

*3.1.1 Màu sắc bột vỏ sò sau khi nung*

Nhiệt độ ghi nhận thực tế hiển thị trên máy nung lần lượt là 562°C, 770°C và 983°C (tương ứng cho 3 nghiệm thức nhiệt độ nung 500°C, 750°C và 950°C). Đây có thể là một trong những nguyên nhân gây ra những biểu hiện về màu sắc, đặc tính vật lý và kết quả hấp phụ lân của bột vỏ sò. Sau khi nung, hình dạng và màu sắc của bột vỏ sò có sự thay đổi. Khi nung ở nhiệt độ 550°C màu sắc

chuyển sang màu xám đậm so với màu trắng khi không nung (Hình 2). Tuy nhiên, khi ở nhiệt độ cao hơn 750°C màu sắc bột vỏ sò không chuyển sang xám đậm hơn mà chỉ chuyển sang màu hơi xám nhạt hơn so với ở nhiệt độ nung 550°C. So với nghiệm thức đối chứng không nung, màu sắc bột vỏ sò khi nung ở nhiệt độ 950°C rất khó phân biệt (Hình 2). Tóm lại, khi gia nhiệt càng cao màu sắc của bột vỏ sò chuyển dần về màu sắc như vật liệu trước khi nung.

Theo Mian-Li *et al.* (2010), tại nhiệt độ 935,7°C, CaCO<sub>3</sub> mới được phân hủy hoàn toàn thành canxi oxít (CaO) và cacbon điôxít (CO<sub>2</sub>). Trong nghiên cứu này, mức nhiệt độ cao nhất ghi nhận đạt 983°C minh chứng được CaCO<sub>3</sub> được phân hủy hoàn toàn thành CaO, và bản chất CaO có màu trắng. Nhưng ở các mức nhiệt độ thấp hơn 800°C, CaCO<sub>3</sub> không được phân hủy hoàn toàn, có thể diễn ra quá trình CaO hấp phụ CO<sub>2</sub> lại (phản ứng nghịch), ngoài ra, trong bột vỏ sò còn lại các tạp chất khác như MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ... là nguyên nhân dẫn đến màu sắc bột vỏ sò sau nung ở nhiệt độ 550°C và 750°C có màu sắc xám đậm hơn (Mian-Li *et al.*, 2010).



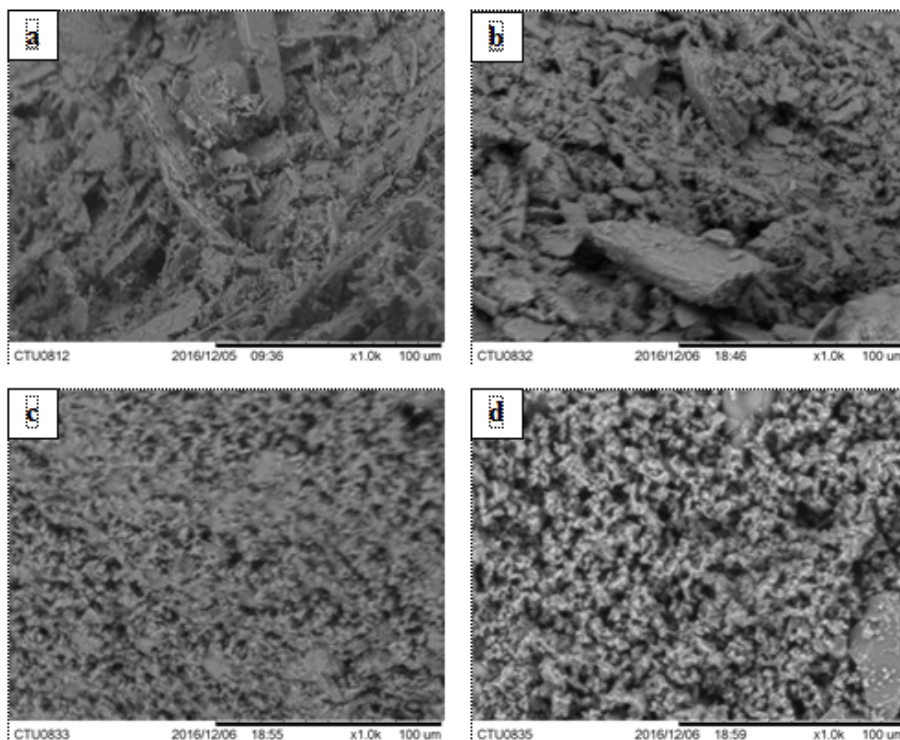
**Hình 2: Bột vỏ sò nung ở các nhiệt độ 550°C, 750°C, 950°C và không nung là nghiệm thức đối chứng (ĐC)**

### 3.1.2 Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Bên cạnh màu sắc thay đổi, hình dạng bên ngoài của bột vỏ sò huyết cũng thay đổi theo nhiệt độ nung. Ở nhiệt độ nung 550°C và 750°C hình dạng bên ngoài bột vỏ sò vón cục lại như hình dạng bột vỏ sò không nung ( $d \leq 2$  mm), trong khi ở 950°C bột vỏ sò mịn dạng bột (Hình 2).

Theo Barros *et al.* (2009) và Nakatani *et al.* (2009) trích bởi Rashidi *et al.* (2011) thì trong vỏ sò chứa hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  ít nhất 95%. Khi nhiệt độ xử lý đạt 800°C,  $\text{CaCO}_3$  bị phân hủy thành CaO chiếm 98,5% trọng lượng vỏ sò (Nordin *et al.* (2015) và ở mức 935,7°C  $\text{CaCO}_3$  phân hủy hoàn toàn thành CaO (Mian-Li *et al.*, 2010). Tinh thể mà bột vỏ sò kết tinh sau khi nung chính là CaO, do vậy bột vỏ sò sau nung sẽ dễ vỡ vụn và mịn hơn (nhìn dạng bột mịn) so với trước khi nung. Kết quả cấu trúc bột vỏ sò sau khi nung dưới kính hiển vi điện tử quét cho thấy khi nung ở nhiệt độ 550°C

cấu trúc bột vỏ sò không khác nhiều so với không nung (Hình 3b và Hình 3a). Nhưng khi nhiệt độ tăng cao, cụ thể là 750°C và 950°C, bột vỏ sò bắt đầu vỡ ra thành những mảnh nhỏ, mịn hơn (Hình 3c và Hình 3d). Ở mức nhiệt độ 950°C cấu trúc bề mặt bột vỏ sò có nhiều lỗ rỗng hơn và xốp hơn (Hình 3d) là các vị trí góp phần làm tăng khả năng hấp phụ lân của bột vỏ sò. Mian-Li *et al.* (2010) cũng ghi nhận tương tự khi nung vỏ hàu là một loại vật liệu xốp tự nhiên, cấu trúc bên trong vỏ hàu dễ dàng bị thay đổi và vỡ vụn ở nhiệt độ từ 550 - 900°C. Ngoài ra, kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) ghi nhận ở nhiệt độ phòng đến nhiệt độ nung 700°C vỏ sò bị mất 1,57% trọng lượng do hấp thu và bay hơi nước cùng với quá trình đốt cháy các chất hữu cơ còn dư lại của vỏ sò. Từ 700 - 930°C, quá trình nung làm giảm thêm 42,37% trọng lượng do sự phân hủy  $\text{CaCO}_3$ . Tại nhiệt độ 935,7°C,  $\text{CaCO}_3$  được phân hủy hoàn toàn thành CaO và  $\text{CO}_2$  (Mian-Li *et al.*, 2010).



**Hình 3: Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của bột vỏ sò không nung (a) và sau khi nung ở nhiệt độ 550°C (b), 750°C (c) và 950°C**

**3.2 Giá trị pH, EC của bột vỏ sò sau nung và trong dung dịch sau khi hấp phụ**

Nhìn chung, giá trị pH và EC của bột vỏ sò sau nung và trong dung dịch sau hấp phụ đều có xu hướng tăng dần ở 3 mức nhiệt độ nung 550, 750 và 950°C (Bảng 1) và giữa các nghiệm thức có sự khác biệt ( $p < 0,05$ ). Như đã thảo luận ở trên khi nung ở nhiệt độ càng cao  $CaCO_3$  có trong bột vỏ sò bị phân hủy thành  $CaO$  càng nhiều.  $CaO$  phản ứng với nước tạo ra gốc  $OH^-$  dẫn đến pH trong dung dịch tăng cao. Khi nhiệt độ tăng cao thì hàm lượng  $CaO$  tăng dần, từ đó pH của vật liệu sau nung cũng tăng dần theo nhiệt độ nung. Giá trị pH trong bột vỏ sò không nung là thấp nhất ( $p < 0,05$ ; Bảng 1).

Giá trị pH của dung dịch  $PO_4\text{-P}$  sử dụng cho quá trình hấp phụ có giá trị khoảng 8,46, nhưng tất cả giá trị pH trong dung dịch hấp phụ sau 24 giờ

đều có xu hướng cao hơn và tăng theo nhiệt độ nung, đạt cao nhất ở nhiệt độ 950°C là 12,39. Theo kết quả nghiên cứu của Nguyễn Thị Thảo Nguyễn (2011), trong vỏ sò chưa chịu ảnh hưởng của nhiệt độ vẫn chứa hàm lượng Ca khá cao (411,3 mg/g). Điều này là cơ sở để giải thích cho sự tăng lên giá trị pH trong dung dịch sau hấp phụ lần. Ở nhiệt độ càng cao hàm lượng Ca có trong bột vỏ sò dễ phân hủy chuyển đổi thành ion  $Ca^{2+}$  ( $CaO$ ) bị hòa tan trong nước phóng thích gốc  $OH^-$  dẫn đến pH của dung dịch càng cao. Ngoài ra, pH tăng có thể do các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình hấp phụ, khi các ion  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ... có trong vật liệu kết hợp với gốc  $PO_4^{3-}$  của dung dịch hấp phụ giải phóng  $OH^-$  làm pH của dung dịch sau hấp phụ tăng (Nguyễn Thị Ngọc Hạnh và Ngô Thụy Diễm Trang, 2013).

**Bảng 1: Giá trị pH, EC của bột vỏ sò sau nung và trong dung dịch sau hấp phụ**

Nhiệt độ nung	Bột vỏ sò sau nung		Dung dịch sau hấp phụ	
	pH	EC (μS/cm)	pH	EC (μS/cm)
Dung dịch $PO_4\text{-P}$	-	-	8,46±0,21	59±5
Đối chứng (không nung)	9,11±0,32 <sup>c</sup>	71±3 <sup>d</sup>	9,33±0,33 <sup>d</sup>	115±3 <sup>d</sup>
Nhiệt độ 550°C	10,71±0,44 <sup>b</sup>	1753±14 <sup>c</sup>	9,90±0,03 <sup>c</sup>	934±31 <sup>c</sup>
Nhiệt độ 750°C	12,27±0,24 <sup>a</sup>	5304±76 <sup>b</sup>	11,91±0,29 <sup>b</sup>	3586±118 <sup>b</sup>
Nhiệt độ 950°C	12,31±0,30 <sup>a</sup>	11709±52 <sup>a</sup>	12,39±0,06 <sup>a</sup>	7294±238 <sup>a</sup>

Ghi chú: Trung bình ± Độ lệch chuẩn (n=5)

<sup>a,b,c,d</sup> Khác ký tự trong cùng một cột thì khác biệt có ý nghĩa thống kê (kiểm định Tukey,  $p < 0,05$ )

Giá trị EC của vật liệu sau nung và trong dung dịch sau khi hấp phụ ở nghiệm thức nung 950°C là cao nhất và thấp nhất là ở nghiệm thức đối chứng ( $p < 0,05$ ; Bảng 1). Khi qua xử lý nhiệt, hàm lượng Ca có trong bột vỏ sò bị kích hoạt, dễ phóng thích  $Ca^{2+}$  và các ion khác có trong bột vỏ sò (Mian-Li *et al.*, 2010). Vì vậy, làm hàm lượng của ion tăng cao dẫn đến EC tăng. Giá trị EC tăng khi nhiệt độ tăng.

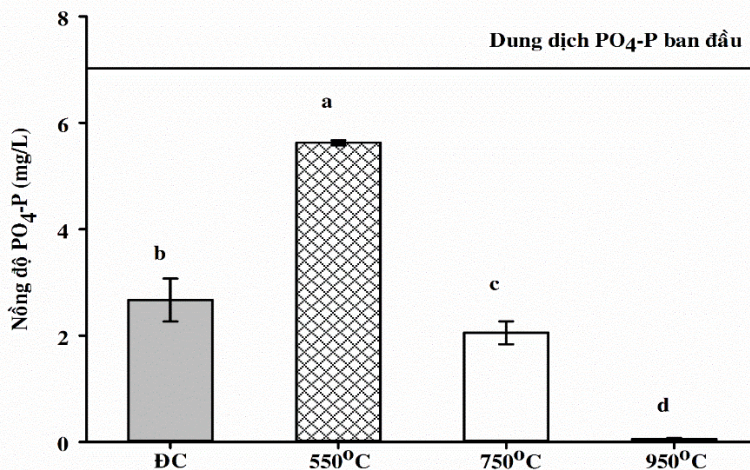
**3.3 Nồng độ lân trong dung dịch và dung lượng hấp phụ của bột vỏ sò sau khi nung ở nhiệt độ khác nhau**

**3.3.1 Nồng độ lân còn lại trong dung dịch sau hấp phụ 24 giờ**

Kết quả thí nghiệm cho thấy, sau quá trình hấp phụ, nồng độ lân còn lại trong dung dịch ở tất cả các nghiệm thức có xu hướng giảm so với ban đầu và có sự khác biệt giữa các nghiệm thức ( $p < 0,05$ ; Hình 4). Nồng độ lân (mg  $PO_4$ -P/L) ở nghiệm thức 950°C còn lại sau 24 giờ hấp phụ chỉ còn 0,05 mg  $PO_4$ -P/L trong khi nồng độ dung dịch  $PO_4$ -P ban đầu khoảng 7,03 mg  $PO_4$ -P/L. Ở nghiệm thức nung 550°C và 750°C, nồng độ lân còn lại trong dung dịch lần lượt là 5,63 mg  $PO_4$ -P/L và 2,06 mg  $PO_4$ -P/L. Tóm lại nhiệt độ nung vật liệu càng cao nồng độ  $PO_4$ -P còn lại trong dung dịch càng thấp.

Quá trình hấp phụ lân được diễn ra có thể là do quá trình hấp phụ tự nhiên nhờ vào các cấu trúc xốp tự nhiên và các lỗ hổng của bột vỏ sò. Bên

cạnh việc hấp phụ tự nhiên, nồng độ lân giảm có thể là do các phản ứng hóa học tạo các hợp chất khó tan, đặc biệt khi vật liệu hấp phụ có chứa hàm lượng Ca, Al, Fe cao (Vohla *et al.*, 2011). Nguyễn Thị Thảo Nguyên (2011) ghi nhận trong bột vỏ sò chưa chịu ảnh hưởng của nhiệt độ vẫn chứa hàm lượng Ca khá cao (411,3 mg/g). Đây là nguyên nhân dẫn đến nồng độ  $PO_4$ -P còn lại trong dung dịch sau hấp phụ 24 giờ cho nghiệm thức đối chứng không nung giảm so với nồng độ  $PO_4$ -P ban đầu (Hình 4). Sự phân hủy của  $CaCO_3$  có trong vỏ sò thành hợp chất CaO tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ hóa học. CaO là hợp chất oxit kim loại dễ hòa tan, phản ứng với gốc  $PO_4^{3-}$  có trong dung dịch nhanh hơn và hiệu suất xảy ra phản ứng hiệu quả hơn so với  $CaCO_3$  là một chất không tan. CaO được tạo ra từ quá trình nung ở nhiệt độ cao  $> 700^\circ C$  (Mian-Li *et al.*, 2010), do vậy ở mức nhiệt độ thấp 550°C, quá trình nung chưa tạo ra được CaO nhiều nên việc hấp phụ P có sự hạn chế (Hình 4). Bên cạnh đó, nghiên cứu của Mian-Li *et al.* (2010) cũng cho rằng, dưới 550°C hấp phụ do cấu trúc rỗng tự nhiên của bột vỏ sò là cơ chế chính loại bỏ lân. Nhưng khi tăng nhiệt độ càng cao thì việc loại bỏ lân trong nước thải chủ yếu nhờ vào các phản ứng hóa học do cấu trúc của bột vỏ sò bị hỏng và  $CaCO_3$  chuyển thành CaO có thể trực tiếp phản ứng với P trong nước thải, do đó lân được loại bỏ đáng kể (Mian-Li *et al.*, 2010).



**Hình 4: Nồng độ  $PO_4$ -P (mg/L) trong dung dịch sau hấp phụ 24 giờ của bột vỏ sò không nung (đối chứng) và được nung ở các mức nhiệt độ 550°C, 750°C và 950°C**

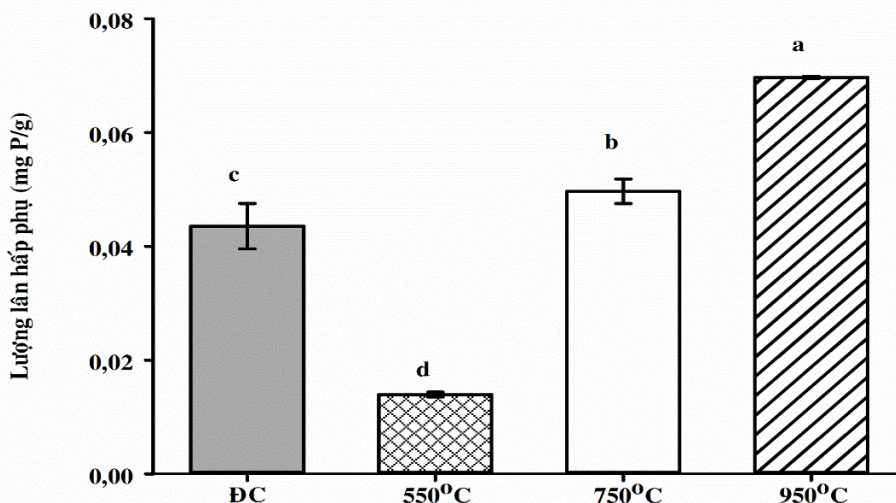
**3.3.2 Dung lượng hấp phụ**

Dung lượng hấp phụ (mg P/g vật liệu) sau 24 giờ ở các nghiệm thức khi xử lý nhiệt có sự khác biệt ( $p < 0,05$ ; Hình 5). Trong đó, lượng lân được giữ lại ở nghiệm thức nung 950°C là nhiều nhất (0,07 mg P/g) do đó phần trăm loại lân ra khỏi

dung dịch cao nhất (99,2%) trong 4 nghiệm thức (Bảng 2). Khi tăng nhiệt độ nung thì lượng lân hấp phụ của bột vỏ sò càng tăng, tức là lượng lân được giữ lại trên bột vỏ sò càng nhiều. Kết quả thí nghiệm cho thấy, lượng lân được giữ lại trên 1 g bột vỏ sò ở các nhiệt độ 550°C và 750°C lần lượt là 0,01 và 0,05 mg P/g, với hiệu suất loại lân trong

dung dịch tương ứng là 19,9% và 70,7% (Bảng 2). Bên cạnh các nhận định trên, so với nghiệm thức

đối chứng, lượng lân hấp phụ được của bột vỏ sò ở nghiệm thức nung 550°C là thấp nhất (Hình 5).



Hình 5: Dung lượng hấp phụ (mg P/g bột vỏ sò) sau 24 giờ của bột vỏ sò không nung (đối chứng) và được nung ở các mức nhiệt độ 550°C, 750°C và 950°C

Bảng 2: Hiệu suất hấp phụ lân (%) của bột vỏ sò nung ở các mức nhiệt độ

Nhiệt độ nung	% loại lân
Đối chứng (không nung)	62,0
Nhiệt độ 550°C	19,9
Nhiệt độ 750°C	70,7
Nhiệt độ 950°C	99,2

Từ các kết quả trên, có thể kết luận nếu bột vỏ sò đồng đều về kích cỡ và được xử lý ở nhiệt độ cao, trên 750°C có khả năng hấp phụ lân tốt, đặc biệt là khi nung ở nhiệt độ trên 950°C. Kết quả này tương tự ghi nhận ở các nghiên cứu xử lý nhiệt vỏ sò huyết và các loại vỏ sò khác (Awang-Hazmi *et al.*, 2007; Mian-Li *et al.*, 2010; Buasri *et al.*, 2013; Nordin *et al.*, 2015).

#### 4 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Phương pháp tiền xử lý bằng cách gia nhiệt có thể cải thiện khả năng hấp phụ lân của bột vỏ sò huyết ( $d \leq 2$  mm). Theo kết quả ghi nhận được nhiệt độ nung bột vỏ sò đòi hỏi phải đạt >750°C nhằm tăng sự phân hủy  $CaCO_3$  thành CaO hấp phụ P hiệu quả hơn. Kết quả ảnh SEM cho thấy ở nhiệt độ nung càng cao cấu trúc bề mặt bột vỏ sò có nhiều lỗ rỗng hơn và xốp hơn. Dung lượng lân được hấp phụ (mg P) bởi 1 g bột vỏ sò được xử lý nhiệt 550, 750 và 950°C tương ứng là 0,01; 0,05 và 0,07 mg P/g dẫn đến hiệu suất hấp phụ tương ứng đạt 19,9; 70,7 và 99,2%. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu hiện tại còn cho thấy khi không xử lý nhiệt bột vỏ sò lại có khả năng hấp thụ lân tốt hơn vỏ sò được nung ở nhiệt độ 550°C. Do đó, nếu muốn ứng

dụng trong việc tái sử dụng vật liệu sau hấp phụ lân bên cạnh quan tâm khả năng hấp phụ của vật liệu cũng nên cân nhắc hiệu quả kinh tế, cụ thể là giá thành nung vật liệu.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ cấp cơ sở T2016-42. Tác giả chân thành cảm ơn Bộ môn Khoa học Môi trường đã nhiệt tình hỗ trợ phòng thí nghiệm, giúp hoàn thành tốt kết quả nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Control Federation (WCF), 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Washington D.C., USA.

Awang-Hazmi, A.J., A.B.Z. Zuki, M.M. Noordin, A. Jalila, and Y. Norimah (2007). Mineral composition of the cockle (*Anadara granosa*) shells of West Coast of Peninsular Malaysia and its potential as biomaterials for use in bone repair. *J. Anim. Vet. Adv.* (6): 591 - 594.

Buasri, A., N. Chaiyut, V. Loryuenyong, P. Worawanitchaphong, S. Trongyong (2013). Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. *The Scientific World Journal*, Vol 2013. Article ID 460923. 7 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/460923>.

Kwon, H.B., C.W. Lee, B.S Jun, J.D Yun, S.Y Weon, B. Koopman (2004). Recycling waste

- oyster shells for eutrophication control. *Conservation and Recycling* (41): 75-82.
- Lê Anh Kha, Phạm Việt Nữ, Cô Thị Kính (2013). Sử dụng vật liệu địa phương để loại đạm và lân trong nước thải chế biến thủy sản. *Tạp chí khoa học Trường Đại học Cần Thơ* (28): 38-46.
- Mian-Li, H., Y. Yan, W. Ren-Ping (2010). Researches on the treatment of phosphorous wastewater with oyster shells. *Chinese J. Struct. Chem.* 29 (12): 1886 – 1892.
- Nguyễn Thị Ngọc Hạnh, Ngô Thụy Diễm Trang (2013). Ảnh hưởng của kích cỡ và loại vật liệu lên khả năng hấp phụ và bản chất giải hấp phụ lân của một số vật liệu tái chế. *Tạp chí khoa học Trường Đại học Cần Thơ* (26): 10 – 16.
- Nguyễn Thị Thảo Nguyên (2011). Đánh giá khả năng xử lý lân của nước thải bể nuôi cá tra thâm canh bằng hệ thống đất ngập nước kiến tạo. Luận văn Thạc sỹ chuyên ngành Quản lý Môi trường. Trường Đại học Cần Thơ.
- Nordin, N., Z. Hamzah, O. Hashim, F.H. Kasim, R. Abdullah (2015). Effect of temperature in calcination process of seashells. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19 (1): 65-70.
- Phạm Thị Ánh Hồng (2002). Tận dụng nguồn calcium từ các phế thải của chế biến hải sản – bổ sung vào nguồn dinh dưỡng của người và gia súc. Đề tài NCKH cấp cơ sở nhóm Hóa học. Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia TP.HCM.
- Phan Phước Toàn, Nguyễn Trung Thành và Ngô Thụy Diễm Trang, 2016. Đặc trưng và khả năng hấp phụ methyl da cam của tro trấu hoạt hóa. *Tạp chí khoa học Trường Đại học Cần Thơ* (42a): 50-57.
- Rashidi, N.A., M. Mohamed, S. Yusup (2011). A study of calcination and carbonation of cockle shell. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 5 (12): 1118 – 1123.
- Vohla, C., M. Kõiv, H.J. Bavor, F. Chazarenc, U. Mander (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands. *Ecological Engineering* (37): 70-89.