



ĐỀ XUẤT NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG VỎ HÀU TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN

LÊ VĂN NAM^{1,2*}, CAO THỊ THU TRANG², NGUYỄN THỊ MAI LỰU², NGUYỄN THỊ THU HÀ², NGUYỄN THỊ KIM ANH², TRẦN ANH TỬ², BÙI THỊ MAI HUYỀN², NGUYỄN HỒNG NGỌC³

¹Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Khoa học công nghệ Năng lượng và Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt

Tại Việt Nam, ngành nuôi trồng và chế biến thủy sản giữ vai trò quan trọng trong phát triển kinh tế và xuất khẩu, song cũng phát sinh lượng lớn chất thải rắn và nước thải, gây áp lực lên môi trường ven biển. Hàu và các loài nhuyễn thể được nuôi ngày càng nhiều, tạo ra khối lượng lớn vỏ thải hàng năm. Dù một phần được tận dụng trong chăn nuôi hoặc làm rạn san hô nhân tạo, phần lớn vỏ hàu vẫn bị thải bỏ trực tiếp, gây ô nhiễm và lãng phí tài nguyên. Trong bối cảnh tiêu dùng hướng tới sự bền vững và thân thiện môi trường, việc tái chế vỏ hàu mang ý nghĩa thiết thực, vừa giảm thiểu ô nhiễm vừa gia tăng giá trị kinh tế. Với thành phần chính là $CaCO_3$, vỏ hàu có tiềm năng ứng dụng trong xử lý nước thải chế biến thủy sản, góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường ven biển mà còn tạo hướng đi bền vững cho ngành thủy sản.

Từ khóa: Nước thải, chế biến thủy sản, vỏ hàu.

Ngày nhận bài: 2/8/2025; **Ngày sửa chữa:** 28/8/2025; **Ngày duyệt đăng:** 16/9/2025.

Research proposal on the use of oyster shells in wastewater treatment from seafood processing

Abstract

In Vietnam, the aquaculture and seafood processing industry plays a vital role in economic growth and exports but also generates large amounts of solid waste and wastewater, putting pressure on coastal environments. Oysters and other mollusks are increasingly farmed, producing substantial shell waste each year. While part of this is reused in animal feed or as artificial reefs, most oyster shells are directly discarded, causing pollution and resource waste. In the context of a shift toward sustainable and environmentally friendly consumption, recycling oyster shells is highly practical, helping to reduce pollution while adding economic value. With calcium carbonate ($CaCO_3$) as their main component, oyster shells hold strong potential for application in seafood processing wastewater treatment, this contributes to mitigating coastal environmental pollution while also promoting a sustainable pathway for the fisheries industry.

Keywords: Wastewater, seafood processing, oyster shells.

JEL Classifications: O13, O44, P18, Q53.

1. GIỚI THIỆU

Ngành nuôi trồng và chế biến thủy sản đóng góp quan trọng cho kinh tế và nguồn ngoại tệ của đất nước, song cũng gây ra ô nhiễm môi trường do lượng lớn chất thải rắn và nước thải phát sinh trong quá trình sản xuất. Theo Tổng cục Môi trường (2011), quá trình chế biến cá da trơn phát sinh 5 - 7 m³ nước thải cho mỗi tấn sản phẩm, với hàm lượng chất ô nhiễm vượt quy chuẩn cho phép. Nếu không được xử lý, nguồn thải này sẽ tác động tiêu cực đến môi trường sống (Nguyễn Võ Châu Ngân và cộng sự, 2015).

Mức độ ô nhiễm của nước thải từ quá trình chế biến thủy sản thay đổi rất lớn phụ thuộc vào nguyên liệu thô (tôm, cá, mực, bạch tuộc, cua, nghêu, sò...), sản phẩm thay đổi theo mùa vụ và thậm chí ngay trong ngày làm việc, nhất là với dây chuyền chế biến có nồng

độ các chất ô nhiễm rất cao (pH từ 6,5 - 7,0, SS từ 500 - 1.200 mg/l, COD từ 800 - 2.500 mgO₂/l, BOD₅ từ 500 - 1.500 mgO₂/l, tổng N từ 100 - 300 mg/l, tổng P từ 50 - 100 mg/l, dầu và mỡ 250 - 830 mg/l) (Lê Hoàng Việt và cộng sự, 2014). Qua đó cho thấy, nước thải chế biến thủy sản ô nhiễm hữu cơ và có khả năng phân hủy sinh học cao thể hiện qua tỷ lệ BOD/COD, dao động từ 0,6 đến 0,9 (Nguyễn Trung Việt và cộng sự, 2011; Phạm Thị Phương Trinh và cộng sự, 2016). Các phương pháp xử lý nước thải truyền thống như hiếu khí, kỵ khí, sử dụng vi sinh vật hoặc hóa chất thường đòi hỏi chi phí đầu tư và vận hành cao, đồng thời dễ phát sinh bùn thải thứ cấp gây khó khăn cho khâu quản lý môi trường.

Con hàu nói riêng và các loài nhuyễn thể nói chung đang được nuôi trồng nhiều ở các vùng ven biển. Hàng năm trên thế giới có hàng trăm tấn rác thải từ vỏ các



loài động vật nhuyễn thể, trong đó có vỏ hào dẫn đến gánh nặng về môi trường (W.H. Park và cộng sự, 2008). Tại Việt Nam, chỉ riêng sản lượng hào tại 3 tỉnh ven biển Quảng Ninh, Hải Phòng, Thanh Hóa trung bình khoảng 10.000 - 12.000 tấn/năm. Các tỉnh khác có sản lượng ước tính như sau: Nghệ An 2.000 tấn/năm; Thừa Thiên - Huế 2.500 tấn/năm; Phú Yên 1.800 tấn; Bà Rịa - Vũng Tàu 2.000 tấn; phần lớn các tỉnh ven biển còn lại có sản lượng 500 - 1.500 tấn. Tổng cộng sản lượng hàng năm của Việt Nam 30.000 - 35.000 tấn/hào. Như vậy, lượng vỏ hào hàng năm tương đương 25.500 - 29.700 tấn (Nguyễn Xuân Thi và cộng sự, 2011; Bách khoa Thủy sản, 2007; Nguyễn Xuân Thi, 2019).

Vỏ hào là nguồn phế thải dồi dào từ nuôi trồng và chế biến thủy sản, nếu được tái sử dụng vừa giúp giảm áp lực chất thải rắn vừa hứa hẹn trở thành vật liệu hấp phụ hiệu quả. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh khả năng xử lý kim loại nặng của vỏ hào, song các nghiên cứu ứng dụng để xử lý chất hữu cơ, dinh dưỡng và vi sinh trong nước thải thủy sản còn hạn chế. So với các loài nhuyễn thể khác, hào có sản lượng lớn và vỏ chứa chủ yếu CaCO_3 , dễ chuyển hóa thành CaO và các dẫn xuất có hoạt tính, cho thấy tiềm năng trong xử lý đa dạng chất ô nhiễm. Việc tái chế vỏ hào không chỉ góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường ven biển mà còn tạo hướng đi bền vững cho ngành thủy sản, mặc dù hiện nay việc sử dụng chủ yếu mới dùng ở chăn nuôi và làm rạn san hô nhân tạo với hiệu quả còn hạn chế. Vì vậy, nghiên cứu tái chế vỏ hào, đặc biệt là cơ chế chuyển hóa CaCO_3 dưới các điều kiện khác nhau, nhằm xử lý nước thải chế biến thủy sản, mang ý nghĩa thực tiễn và triển vọng lớn tại Việt Nam.

2. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

2.1. Trên thế giới

Trên thế giới đã các nghiên cứu tái sử dụng bột vỏ hào làm vật liệu hấp phụ, xử lý ô nhiễm môi trường (Nguyễn Xuân Thái, 2019). Đó là do trong thành phần của vỏ hào chứa CaCO_3 , sau khi được xử lý nó sẽ chuyển về CaO có khả năng xử lý nước thải. Theo nghiên cứu của Darioush Alidoust và cộng sự tại Nhật Bản, các tác giả cho thấy thành phần của vỏ hào tương đối khác, cụ thể: 97,21% CaO ; 0,8% Na_2O ; 0,61% SO_3 ; 0,35% MgO ; 0,39% SiO_2 ; 0,24% SrO ; 0,11% P_2O_5 ; 0,07% K_2O ; 0,11% Al_2O_3 ; 0,09% Fe_2O_3 ; 0,01% TiO_2 và 0,01% MnO (Darioush Alidoust, 2015).

Trong nghiên cứu của Asaad F. Hassan và Radim Hrdina, vỏ hào được nung ở 900°C nhằm chuyển hóa CaCO_3 thành CaO . Trên cơ sở đó, CaO được nghiền mịn và cho phản ứng với axit HNO_3 để tổng hợp $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, đồng thời bổ sung dung dịch H_2PO_4 0,5 M để duy trì pH ổn định trong khoảng 10 - 11. Hỗn hợp sau đó được sấy khô ở 110°C và tiếp tục xử lý trong lò

vi sóng ở 800°C , tạo ra $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ có kích thước nano. Vật liệu nano $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ thu được, được ứng dụng trong quá trình hấp phụ ion thủy ngân, và kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ cũng như khả năng giải hấp phụ đều đạt mức cao, khẳng định tiềm năng sử dụng trong xử lý ô nhiễm kim loại nặng (Asaad F. Hassana và cộng sự, 2018; Nguyễn Xuân Thái, 2019).

Darioush Alidoust và các cộng sự đã xử lý vỏ hào thu từ các nhà hàng tại Nhật Bản bằng cách dùng bàn chải đánh sạch lớp rong rêu bám bên ngoài, sau đó được nghiền vụn rồi tiến hành nung ở các nhiệt độ khác nhau (450°C , 650°C , 750°C , 800°C , 900°C) trong 2 giờ. Sau khi nung, vật liệu được đánh giá khả năng hấp phụ ion cadimi (Cd^{2+}). Kết quả cho thấy vỏ hào nung có hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cd^{2+} được cải thiện đáng kể so với vật liệu ban đầu (Darioush Alidoust, 2015; Nguyễn Xuân Thái, 2019).

Trong nghiên cứu của Hsing Yuan Yen cùng cộng sự, các tác giả cho thấy vỏ hào sau khi nung có khả năng hấp phụ ion kim loại niken (Ni^{2+}) rất tốt. Vỏ hào nung ở 900°C có cấu trúc xốp và có nhiều vi lỗ ở trên bề mặt vật liệu. Hiệu suất hấp phụ Ni^{2+} của vỏ hào nung ở 900°C cao hơn hẳn so với vỏ hào nung ở 600°C . Cụ thể, hiệu suất hấp phụ Ni^{2+} của vỏ hào nung ở 600°C là 48,3% còn vỏ hào nung ở 900°C là 99,9% khi khảo sát trong dung dịch pH = 10 và nhiệt độ hấp phụ 60°C (Hsing Yuan Yen và cộng sự, 2015). Liwei Fan cùng các cộng sự đã chế tạo vật liệu composite từ vỏ hào và nano sắt làm vật liệu hấp phụ ion arsen As^{3+} . Vật liệu này có hiệu suất hấp phụ As^{3+} đạt 96,5% khi khảo sát trong dung dịch pH = 6,8; nhiệt độ 20°C , nồng độ As^{3+} ban đầu 1,8ppm, thời gian hấp phụ 24 giờ (Liwei Fan và cộng sự, 2015).

Trên cơ sở phân tích đặc tính hấp phụ của vỏ hào, Huang, Mian-Li và cs đã nghiên cứu xử lý nước thải chứa photpho bằng vỏ hào và ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình loại bỏ photpho trong nước thải. Phương pháp XRD (X-ray Diffraction) được sử dụng để xác định các pha kết tinh, cho thấy thành phần chính của vỏ hào là CaCO_3 . Khi nhiệt độ tiền xử lý đạt 800°C , một phần CaCO_3 bị phân hủy thành CaO . Khi tăng nhiệt độ, lượng CaO tăng dần. Tiền xử lý đã kích hoạt canxi, do đó làm tăng đáng kể sự hấp thụ photpho trong nước thải (Huang và cộng sự, 2010).

Tại Hàn Quốc, Jae-Hoon Huh và cs đã nghiên cứu sử dụng bột vỏ hào để cải thiện chất lượng nước của hồ nước bằng cách loại bỏ tảo nở hoa. Vỏ hào phế thải được gia nhiệt (1.000°C trong 1 giờ trong không khí) được sử dụng để chuyển đổi bột vỏ hào sống thành bột oxit canxi phản ứng hiệu quả với photpho và nitơ để loại bỏ tảo nở hoa khỏi nước thải bị phú dưỡng. Việc sử dụng bột vỏ hào đã làm giảm 97% tổng photpho



pho, giảm 91% tổng nitơ và giảm tối đa 51% nhu cầu oxy hóa học (COD), so với tổng tải lượng ô nhiễm của dung dịch tảo thô (Jae-Hoon Huh và cộng sự 2016).

Nghiên cứu khả năng kháng khuẩn của bột vỏ bào kích thước nano và vi hạt xử lý nhiệt được Wantanabe và cs, tiến hành trên hai đối tượng vi khuẩn E. Coli và B.subtilis. Các hạt nano có nguồn gốc vỏ bào được chuẩn bị bằng cách sử dụng máy nghiền ướt sau đó xử lý nhiệt (HSS) và các vi hạt được kiểm tra hoạt tính kháng khuẩn của chúng chống lại các tế bào vi khuẩn và bào tử vi khuẩn. Hoạt tính diệt bào tử của các hạt nano cũng cao hơn nhiều so với các hạt micro, với các hạt nano HSS có khả năng tiêu diệt các bào tử Bacillus subtilis. Số lượng bào tử B. subtilis giảm gần 3 lần sau 30 phút khi được xử lý bằng hạt nano HSS với nồng độ 5 mg/ml ở 60°C (Watanabe T và cộng sự, 2014; Nguyễn Xuân Thi, 2019). Ngoài ra, các nghiên cứu của (Kikuo và cộng sự, 2000; Achanai Buasri và cộng sự, 2013; Jingyu và cộng sự, 2018; Ramarkishna và cộng sự, 2019) cũng cho thấy vỏ bào sau khi xử lý có thể hấp phụ hoặc loại bỏ các chất có trong nước thải như coliform, ecoli, phosphat...

Như vậy, trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu về sử dụng vỏ bào để xử lý kim loại nặng trong nước thải. Các nghiên cứu về sử dụng vỏ bào để xử lý chất hữu cơ, chất dinh dưỡng, coliform là chưa nhiều.

2.2. Tại Việt Nam

Liên quan đến nội dung của đề tài nghiên cứu, tại Việt Nam đã có một số nghiên cứu sau:

Tác giả (Nguyễn Xuân Thái, 2019), đã xử lý và biến tính thành công mẫu bột vỏ bào thu thập từ 2 tỉnh ven biển Quảng Ninh và Phú Yên. Sau đó tiến hành thử khả năng hấp phụ của các mẫu vỏ bào với ion kim loại nặng Cr^{6+} . Các kết quả thu được cho thấy hình thái và cấu trúc của các mẫu vỏ bào sau khi xử lý khác biệt đáng kể so với các mẫu vỏ bào chưa xử lý, trong đó các mẫu sau xử lý có cấu trúc xốp và nhiều vi lỗ trống trên bề mặt.

Ngô Thụy Diễm Trang và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ nung lên khả năng hấp phụ lân của bột vỏ Sò Huyết. Nghiên cứu nhằm đánh giá ảnh hưởng của 3 mức nhiệt độ 550, 750 và 950°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°C đạt 99,2% (Ngô Thụy Diễm Trang và cộng sự, 2017).

Tác giả Trần Đỗ Mai Trang đã nghiên cứu xử lý bột vỏ trai và đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm

xanh metylen trong môi trường nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy, bột vỏ trai sau khi được xử lý ban đầu (viết tắt bột vỏ trai ban đầu) có khả năng hấp phụ xanh metylen tốt với hiệu suất hấp phụ khoảng 80%. Bột vỏ trai ban đầu có khả năng hấp phụ ion crom (VI) với hiệu suất hấp phụ trung bình, 50%. Điều kiện thích hợp để hấp phụ ion crom (VI) trong môi trường nước là lượng chất hấp phụ 0,5g, môi trường pH = 7, nhiệt độ 30°C, nồng độ dung dịch xanh metylen ban đầu 10 ppm, thời gian 70 phút (Trần Đỗ Mai Trang, 2022).

Tác giả Nguyễn Xuân Thi và cộng sự đã nghiên cứu tối ưu hóa quá trình nung vỏ hầu. Kết quả tối ưu hóa quá trình nung vỏ hầu đã tìm ra các yếu tố thích hợp cho quá trình nung vỏ hầu là nhiệt độ 850°C, thời gian 92 phút, kích thước (chiều dài) vỏ hầu 4,0 - 7,0 cm và tỷ lệ thu hồi CaO là 55,75% so với vỏ hầu trước khi nung. Trên giàn đồ nhiều xạ: Vỏ hầu sau khi nung với điều kiện trên không còn tinh thể $CaCO_3$, mà thay vào đó là các pic đặc trưng cho tinh thể CaO, không thấy xuất hiện các pic đặc trưng của $CaCO_3$, điều đó chứng tỏ quá trình nung $CaCO_3$ trong vỏ hầu đã phân hủy hoàn toàn (Nguyễn Xuân Thi và cộng sự, 2018).

Tác giả Dương Thị Minh Hòa và cộng sự đã nghiên cứu biến tính vỏ ngao để xử lý Pb trong nước ô nhiễm. Nghiên cứu đã đưa ra được vật liệu nghiên cứu là bột vỏ ngao làm sạch sấy trong 12 giờ (đối chứng) và bột vỏ ngao biến tính ở các mức nhiệt độ 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1.000°C mỗi vật liệu có đặc điểm khác nhau và vật liệu tại nhiệt độ 1.000°C thì $CaCO_3$ được phân hủy hoàn toàn thành CaO và cho khả năng hấp phụ tốt nhất. Hiệu suất xử lý của vỏ ngao biến tính tốt nhất ở nhiệt độ 1.000°C và đạt hiệu suất 99,67% với dung lượng hấp phụ là 2,990 (Dương Thị Minh Hòa và cộng sự, 2022).

Như vậy, tại Việt Nam, các nghiên cứu về ứng dụng vỏ bào trong xử lý chất ô nhiễm từ nước thải vẫn còn hạn chế, chủ yếu tập trung vào xử lý từng loại chất ô nhiễm riêng lẻ. Khả năng xử lý chất ô nhiễm của bột vỏ bào đối với các loại nước thải công nghiệp cụ thể, cũng như các điều kiện thí nghiệm tối ưu để đạt hiệu quả cao nhất, vẫn chưa được đánh giá đầy đủ.

3. ĐỀ XUẤT NỘI DUNG NGHIÊN CỨU CHÍNH

3.1. Mục tiêu nghiên cứu

Đánh giá khả năng loại bỏ chất ô nhiễm (hữu cơ, dinh dưỡng, coliform) của bột vỏ bào sau xử lý đối với nước thải công nghiệp chế biến thủy sản.

3.2. Nghiên cứu biến tính vỏ bào để xử lý chất ô nhiễm (hữu cơ, dinh dưỡng, coliform) trong nước thải công nghiệp chế biến thủy sản

Thu thập, xử lý sơ bộ vỏ bào thải.

Nung vỏ bào ở nhiệt độ các nhiệt độ: 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 1.000°C.



Nghiên các vỏ hào đã nung và thu lấy bột, lưu giữ vào các bình chứa khác nhau để chuẩn bị thí nghiệm.

3.3. Nghiên cứu thử nghiệm khả năng loại bỏ chất ô nhiễm (hữu cơ, dinh dưỡng, coliform) của bột vỏ hào đối với các loại nước thải công nghiệp chế biến thủy sản

Thu mẫu nước thải chế biến thủy sản và phân tích nồng độ chất ô nhiễm (BOD_5 , COD, TSS, NH_4^+ , PO_4^{3-} , coliform) trong nước thải ban đầu.

Chia nước thải vào các bình khác nhau (V lít) và cho bột vỏ hào đã xử lý vào các bình. Tiến hành thí nghiệm với các điều kiện khác nhau:

Lượng bột vỏ hào thí nghiệm khác nhau, ví dụ: 20 g/l; 50g/l; 100 g/l.

Thời gian thí nghiệm khác nhau: 1 ngày; 2 ngày; 5 ngày.

Thu mẫu nước thải sau thí nghiệm và đánh giá nồng độ chất ô nhiễm (BOD_5 , COD, TSS, NH_4^+ , PO_4^{3-} , coliform) trong nước thải đầu ra.

Lưu ý: Đo pH của nước thải đầu vào và đầu ra của thí nghiệm.

Đánh giá hiệu suất xử lý của bột vỏ hào theo các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Nếu các hiệu suất xử lý đạt kết quả tốt, có thể lặp lại thí nghiệm với lượng bột nhỏ hơn, hoặc tăng lượng bột vỏ hào lên nếu hiệu suất xử lý chưa cao.

4. ĐỀ XUẤT PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT SỬ DỤNG

4.1. Phương pháp nghiên cứu

a) Phương pháp nghiên cứu tổng quan: Thu thập và sử dụng các tài liệu hiện có từ các đối tượng nghiên cứu hoặc các bài báo, báo cáo trên các tạp chí chuyên ngành có liên quan.

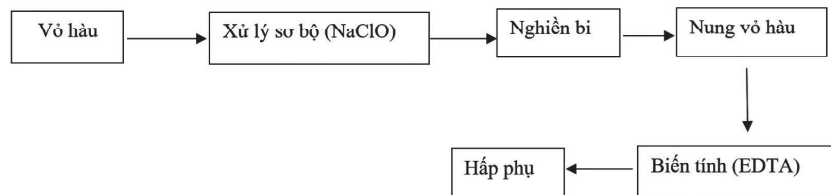
b) Phương pháp điều tra khảo sát, lấy mẫu nước thải chế biến thủy sản: Lấy mẫu theo hướng dẫn của Thông tư số 10/2021/TT-

BTNMT - quy định kỹ thuật quan trắc môi trường và quản lý thông tin, dữ liệu quan trắc chất lượng môi trường. Sau khi lấy mẫu, công tác xử lý và bảo quản mẫu nhằm phục vụ phân tích trong phòng thí nghiệm được tiến hành dựa trên hướng dẫn của tài liệu Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ấn bản lần thứ 24 (APHA, 2023).

c) Quy trình xử lý và biến tính vỏ hào (Nguyễn Xuân Thái, 2019)

Vỏ hào thu gom, sau khi rửa sạch, phơi khô được ngâm trong dung dịch nước Javen $NaClO$ trong 24 giờ để loại bỏ rong rêu, cát, tạp chất và các thành phần hữu cơ còn bám trong vỏ hào. Sau đó, vỏ hào được rửa bằng nước cất rồi sấy khô cho đến khối lượng không đổi trước khi nghiền bi với hỗn hợp dung dịch $NaOH/NaClO$ (tỷ lệ vỏ hào/dung dịch $NaOH + NaClO$ 8/40(g/ml), tỷ lệ $NaOH/NaClO$ 80/20) trong 24 giờ. Tiếp tục sấy bột vỏ hào (sau khi rửa bằng nước cất) trong tủ sấy đối lưu không khí tự nhiên ở $100^\circ C$ đến khi khối lượng không đổi. Tiến hành nung vỏ hào ở các nhiệt độ $750^\circ C$, $800^\circ C$, $850^\circ C$, $900^\circ C$, $1.000^\circ C$ trong 2 giờ. Bột vỏ hào sau khi nung và để nguội được bảo quản trong túi PE kín.

Biến tính bột vỏ hào (sau xử lý) bằng EDTA như sau: Cân chính xác 0,3 g EDTA và hòa tan trong 50ml nước cất trên máy khuấy từ ở $60^\circ C$. Sau đó, thêm 3g bột vỏ hào vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy dung dịch trong 2 giờ. Cuối cùng, rửa bột vỏ hào bằng nước cất, lọc thu phần chất rắn. Bột vỏ hào được sấy trong tủ sấy ở $100^\circ C$ đến khối lượng không đổi.



Hình 1. Quy trình xử lý và biến tính vỏ hào

d) Phương pháp bố trí thí nghiệm đánh giá khả năng loại bỏ chất ô nhiễm (hữu cơ, dinh dưỡng, coliform) của bột vỏ hào đối với các loại nước thải công nghiệp chế biến thủy sản.

- Thu mẫu nước thải chế biến thủy sản và phân tích nồng độ chất ô nhiễm (BOD_5 , COD, TSS, NH_4^+ , PO_4^{3-} , coliform) trong nước thải ban đầu.

- Chia nước thải vào các bình khác nhau (V lít) và cho bột vỏ hào đã xử lý vào các bình. Tiến hành thí nghiệm với các điều kiện khác nhau:

+ Lượng bột vỏ hào thí nghiệm khác nhau, ví dụ: 20 g/l; 50g/l; 100 g/l.

+ Thời gian thí nghiệm khác nhau: 1 ngày; 2 ngày; 5 ngày.

- Thu mẫu nước thải sau thí nghiệm và đánh giá nồng độ chất ô nhiễm (BOD_5 , COD, TSS, NH_4^+ , PO_4^{3-} , coliform) trong nước thải đầu ra.

Lưu ý: Đo pH của nước thải đầu vào và đầu ra của thí nghiệm. Các thí nghiệm đều sử dụng máy khuấy để đồng hóa mẫu thử nghiệm.

4.2. Kỹ thuật sử dụng

a) Kỹ thuật đo đặc các thông số ngoài hiện trường và trong phòng thí nghiệm pH của nước thải được đo bằng máy đo pH, chính xác 0,01 độ pH. Nhiệt độ nước thải được hiển thị trên các máy đo pH có đính kèm đầu đo nhiệt độ.

b) Kỹ thuật phân tích mẫu nước thải trong phòng thí nghiệm

Phương pháp phân tích TSS: Xác định nồng độ TSS trong nước bằng cách lọc một lượng mẫu nước chính xác bằng màng lọc, rửa màng lọc có chứa cặn bằng nước cất đến hết muối, sấy ở $105^\circ C$ đến khối lượng không đổi, để nguội và cân.



Phương pháp phân tích BOD₅: Ủ mẫu ở nhiệt độ 20°C trong một thời gian xác định, năm ngày hoặc bảy ngày, ở chỗ tối, trong bình đầy và nút kín. Xác định nồng độ oxy hòa tan trước và sau khi ủ. Tính khối lượng oxy tiêu tốn trong một lít mẫu.

Phương pháp phân tích COD: Sử dụng kali pemanganat (KMnO₄) để oxy hóa các chất hữu cơ trong môi trường kiềm. Lượng kali pemanganat tiêu tốn trong phản ứng được tính thành số mgO₂/lít (nhu cầu oxy hóa học).

Phương pháp phân tích photphat (PO₄³⁻): Phương pháp xác định ion photphat trong nước dựa trên phản ứng của chúng với thuốc thử amonimolipdat trong môi trường axit tạo thành phức chất photphomolipdat có màu vàng: H₇[P(Mo₂O₇)₆]. Phức này khi phản ứng với chất khử là thio (II) clorua sẽ tạo thành phức chất có màu xanh molipden. Độ hấp thụ của dung dịch được đo tại bước sóng 690 nm (máy UV-VIS).

Phương pháp phân tích amoni (NH₄⁺): Phương pháp phân tích amoni được xác định theo SMEWW 4500-NH₃ F, bằng phương pháp so mẫu trên máy quang phổ kế DR/3900 (hãng HACH, USA).

Phương pháp phân tích coliform: Xác định mật độ coliform trong nước thải được thực hiện theo hướng dẫn của TCVN 6187-2:1996 (Phát hiện và đếm vi khuẩn coliform, vi khuẩn coliform chịu nhiệt và escherichia coli giả định).

c, Phương pháp xử lý số liệu

- Khối lượng chất được hấp phụ và phần trăm khối lượng chất được hấp phụ (Trần Đỗ Mai Trang, 2022).

Khối lượng chất được hấp phụ trên một gam chất hấp phụ, Q (mg/g), được tính theo công thức dưới đây:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

Trong đó, Q là lượng chất được hấp phụ trên một lượng chất hấp phụ ở điều kiện cân bằng (mg/g), C₀ và C_e là nồng độ của chất được hấp phụ trong dung dịch ban đầu và ở trạng thái cân bằng (mg/L), V là thể tích dung dịch (lít) và W là khối lượng chất hấp phụ (g).

Phần trăm lượng chất được hấp phụ được tính như sau:

$$H(\%) = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_0} \quad (2)$$

- Khảo sát và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ (Trần Đỗ Mai Trang, 2022).

Trong nghiên cứu, các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Temkin và Dubinin - Radushkevich được lựa chọn để nghiên cứu quá trình hấp phụ trong hệ rắn - lỏng (bột vỏ hào - mẫu nước thải chứa BOD₅, COD, TSS, NH₄⁺, PO₄³⁻ và coliform). Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quá trình hấp phụ trong dung dịch bởi chất hấp phụ rắn như sau:

$$Q_e = \frac{Q_0.k_L.C_e}{1+k_L.C_e} \quad (3)$$

Trong đó, Q_e là lượng chất được hấp phụ trên một lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mol /g), C_e là nồng độ cân bằng của chất tan (mol/L). Q₀ và k_L là các hằng số Langmuir, trong đó Q₀ đại diện cho khả năng hấp phụ đơn lớp cực đại và k_L đại diện cho năng lượng liên kết hoặc tham số ái lực của hệ hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho hệ nói trên như sau:

$$Q_e = k_F.C_e^{1/nF} \quad (4)$$

Trong đó, k_F là hằng số đẳng nhiệt Freundlich (L^{1/n} mg^(1-1/n)g-1) và 1/nF là số mũ Freundlich.

Phương trình đẳng nhiệt Temkin cho hệ nói trên như sau:

$$Q_e = B.\ln A_T + B.\ln.C_e \quad \text{với } B = RT/b_T \quad (5)$$

Trong đó, A_T là hằng số liên kết cân bằng đẳng nhiệt Temkin (L/g), b_T là hằng số đẳng nhiệt Temkin, R là hằng số khí (R = 8,314 J/mol/K), T = 298K.

Phương trình đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich (DR) cho hệ nói trên như sau:

$$\ln Q_e = \ln Q_s - K_{ad}.\epsilon^2$$

$$\epsilon = R.T.\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (6)$$

Trong đó, Q_s là dung lượng bão hòa đẳng nhiệt lý thuyết (mg/g), K_{ad} là hằng số đẳng nhiệt Dubinin-Radushkevich (mol²/kJ²).

- Khảo sát động học hấp phụ (Trần Đỗ Mai Trang, 2022)

Trong nghiên cứu này, mô hình động học hấp phụ bậc nhất, giả bậc nhất, bậc hai và giả bậc hai đã được lựa chọn để khảo sát động học hấp phụ các mẫu nước thải (BOD₅, COD, TSS, NH₄⁺, PO₄³⁻, coliform) bằng bột vỏ hào.

Mô hình động học hấp phụ bậc nhất:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (7)$$

Mô hình động học hấp phụ giả bậc nhất:

$$\ln (Q_0 - Q_t) = \ln Q_0 - k_{s1} t \quad (8)$$

Mô hình động học hấp phụ bậc hai:

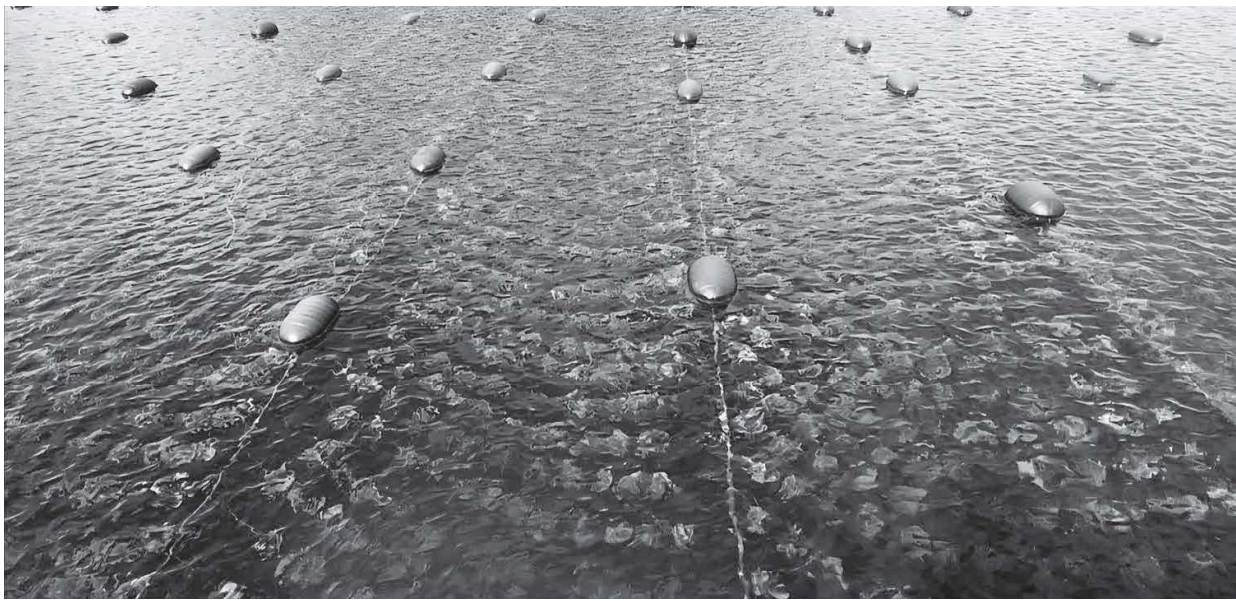
$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2.t \quad (9)$$

Mô hình động học hấp phụ giả bậc hai:

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + kt \Rightarrow \frac{t}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{Q_e}.t$$

$$h = k.Q_e^2 \quad (10)$$

Trong đó: C₀ và C_t là nồng độ của chất tan tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mg/l); Q₀ là dung lượng phủ một lớp tối đa (mg/g); Q_t và Q_e là lượng chất bị hấp phụ trên một gam chất hấp phụ tại thời điểm thứ t và ở trạng thái cân bằng (mg/g); K₁, K_{s1}, K₂ và k lần lượt là hằng số mô hình phản ứng bậc nhất, mô hình phản ứng giả bậc nhất, mô hình phản ứng bậc hai và mô hình phản ứng giả bậc hai.



Nuôi hàu biển ở Quảng Ninh

5. KẾT LUẬN

Tổng quan cho thấy, trên thế giới đã có nhiều công trình tập trung vào nghiên cứu sử dụng vỏ hàu để xử lý kim loại nặng trong nước thải, trong khi các nghiên cứu liên quan đến xử lý chất hữu cơ, chất dinh dưỡng hay vi sinh vật còn hạn chế. Tại Việt Nam, lĩnh vực nghiên cứu này vẫn còn ở mức độ hạn chế, chủ yếu dừng lại ở xử lý riêng lẻ một số chất ô nhiễm, chưa đánh giá toàn diện khả năng ứng dụng vỏ hàu đối với các loại nước thải công nghiệp, cũng như các điều kiện thí nghiệm tối ưu. Trong bối cảnh nước thải chế biến thủy sản có lưu lượng lớn và nồng độ ô nhiễm cao (COD, BOD, nitơ, photpho, dầu mỡ...) gây nhiều khó khăn trong xử lý do chi phí đầu tư và vận hành cao, việc tận dụng nguồn vỏ hàu phế thải để tái chế thành vật liệu xử lý nước thải không chỉ góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường mà còn có ý nghĩa thực tiễn và triển vọng cao. Vì vậy, cần thiết tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu nhằm khai thác tiềm năng của vỏ hàu trong xử lý nước thải chế biến thủy sản.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này là kết quả của Đề tài được thực hiện tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST07.05/24-25). Tập thể tác giả bày tỏ lòng biết ơn tới Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện Đề tài nghiên cứu. ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Achanai Buasri, Nattawut Chaiyut, Vorrada Loryuenyong, Phatsakon Worawanitchaphong, and Sarinthip Trongyong, 2013. Calcium Oxide Derived from Waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal Volume 2013, Article ID 460923, 7 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/460923>.
2. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Lipp WC, Braun - Howland EB, Baxter TE, eds. 2023. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24th ed. Washington DC: APHA Press.



3. AsaadF. Hassana, RadimHrdina, 2018. Chitosan/nanohydroxyapatite composite based scallop shells as an efficient adsorbent for mercuric ions: Static and dynamic adsorption studies international Journal of Biological Macromolecules 109 (2018) 507 - 526.
4. Bách khoa Thủy sản, 2007. Hàu cửa sông. Nhà xuất bản Nông nghiệp.
5. Darioush Alidoust, 2015. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells Journal of Environmental Management 150 (2015) 103-110.
6. Dương Thị Minh Hòa, Trần Thị Phả, Hằng A Hồng, Chu Thị Xuân Hào, Nguyễn Văn Giáp, Nguyễn Minh Tùng, Lý Thanh Thiên, Ma Thị Diễm, Nguyễn Thị Kiều Trang, Vương Thị Thu Thảo, Vàng A Khai, Màng Thị Mây, 2022. Nghiên cứu biến tính vỏ ngao để xử lý Pb trong nước ô nhiễm. Tạp chí khoa học Đại học Tân Trào, Tập 8. Số 2_Tháng 6 năm 2022.
7. Hsing Yuan Yen, Jun Yan Li, 2015. Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method Journal of Environmental Management 161 (2015) 344-349.
8. Huang, Mian-Li, Yu, Yan, Wu, Ren-ping, 2010. Researches on the Treatment of Phosphorous Wastewater with Oyster Shells. Chinese Journal of Structural Chemistry 29(12):1886-1892.
9. Jae-Hoon Huh, Young-Hoon Choi, Hyun-Jae Lee, Woo Jeong Choi, Chilakala Ramakrishna, Hyoung-Woo Lee, Shin-Haeng Lee, and Ji-Whan Ahn, 2016. The Use of Oyster Shell Powders for Water Quality Improvement of Lakes by Algal Blooms Removal. Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 53, No. 1, pp. 1~6, 2016. <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2016.53.1.1>.
10. Jingyu Zhang, Hong Chen, TaoMu and Yi Pan, 2018. Research and Application of Shell Powder. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 170 (2018) 032031 doi :10.1088/1755-1315/170/3/032031.
11. Kikuo Oikawa, Takashi Asada, Kazuo Yamamoto, Hiroyuki Wakabayashi, Manabu Sasaki, Makoto Sato, Junji Matsuda, 2000. Antibacterial Activity of Calcined Shell Calcium Prepared from Wild Surf Clam. Journal of Health Science, Volume 46 Issue 2, Pages 98-103.
12. Lê Hoàng Việt, Nguyễn Võ Châu Ngân, 2014. Giáo trình Kỹ thuật xử lý nước thải. Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ.
13. Liwei Fan, Shuili Zhang, 2015. Removal of arsenic from simulation wastewater using nano-iron/oyster shell composites Journal of Environmental Management 156 (2015) 109-114.
14. 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, Tập 50, Phần A (2017): 77-84.
15. Nguyễn Trung Việt, Trần Thị Mỹ Diệu, Huỳnh Ngọc Phương Mai, 2011. Hóa học kỹ thuật môi trường phần I. Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật.
16. Nguyễn Võ Châu Ngân, Nguyễn Thị Kim Ngân, Huỳnh Quốc Trường, Lê Hoàng Việt, 2015. Đánh giá khả năng xử lý nước thải chế biến thủy sản bằng bể lọc sinh học nhỏ giọt với giá thể mụn dừa và giá thể mùn cưa. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường: 37 (2015): 51-62.
17. Nguyễn Xuân Thái, 2019. Luận văn thạc sĩ hóa học "Nghiên cứu đặc trưng của bột vỏ hàu và khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng". Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
18. Nguyễn Xuân Thi, 2019. Luận án tiến sĩ công nghệ thực phẩm "Nghiên cứu công nghệ sản xuất canxi cacbonat từ vỏ hàu để làm chất phụ gia thực phẩm". Trường đại học Bách Khoa Hà Nội.
19. Nguyễn Xuân Thi, La Thế Vinh, Phạm Thị Diễm, 2018. Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, kỳ 1, tháng 7/2018.
20. Nguyễn Xuân Thi, Nguyễn Văn Đoàn, Phạm Thị Diễm, Nguyễn Văn Thông và cộng sự, 2011. Báo cáo Tổng hợp nghiên cứu công nghệ sản xuất canxi cacbonat được dụng từ vỏ hàu, Bộ KH&CN, trang 29-73, 144-160.
21. Phạm Thị Phương Trinh, Nguyễn Thị Hồng Thắm, Nguyễn Thanh Quang, Nguyễn Thị Thùy Trang, Đào Minh Trung, 2016. Ứng dụng chất trợ keo tụ sinh học trong xử lý nước thải thủy sản. Tạp chí Khoa học TDMU, số 2 (27) - 2016.
22. Ramakrishna Chilakala, Chottitissupawong Thannaree, Eunsoo Justin Shin, Thriveni Thenepalli and Ji Whan Ahn, 2019. Sustainable Solutions for Oyster Shell Waste Recycling in Thailand and the Philippines. MDPI, Recycling 2019, 4, 35; doi:10.3390/recycling4030035.
23. Trần Đỗ Mai Trang, 2022. Luận văn thạc sĩ ngành hóa học "Nghiên cứu xử lý bột vỏ trai và đánh giá khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh metylen trong môi trường nước". Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
24. W.H. Park, C. Polprasert, 2008. Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal ecological engineering 34 (2008) 50 - 56.
25. Watanabe T, Fujimoto R, Sawai J, Kikuchi M, Yahata S, Satoh S, 2014. Antibacterial characteristics of heated scallop-shell nano-particles. Biocontrol Science, Vol 19, No2, 93-97 pages.