

GIẢI PHÁP MỚI CHO BÀI TOÁN THU HỒI PHOSPHO VÀ TỔNG HỢP PHÂN BÓN TIẾT CHẬM

Nhằm mục tiêu khống chế hiện tượng phú dưỡng trong tự nhiên, đồng thời góp phần giải quyết bài toán thiếu hụt phospho (P) trong sản xuất phân bón, nhiều nhà khoa học đã đề nghị sử dụng kỹ thuật kết tủa struvite hoặc phát triển các loại vật liệu hydroxid kép có khả năng hấp phụ và trao đổi hiệu quả ion phosphate. Tuy nhiên, phương pháp tạo kết tủa struvite chỉ hiệu quả với các loại nước thải có hàm lượng phosphate cao. Ngược lại, các hydroxid kép được nhận thấy có ái lực rất tốt với ion phosphate, khiến cho quá trình giải hấp phosphate và tái sử dụng hydroxid kép trở nên rất khó khăn. Chính vì vậy, GS Kaimin Shih và các nhà khoa học thuộc Khoa Công nghệ kỹ thuật hóa học, Đại học Hồng Kông đã đề nghị kết hợp giữa hydroxid kép và kỹ thuật tạo kết tủa struvite nhằm tạo ra một hệ vật liệu mới cho phép thu hồi hiệu quả phosphate trong nước thải, đồng thời có khả năng tiết chậm dưỡng chất theo thời gian.

Nhu cầu thu hồi và tái sử dụng P

P là một trong những nguồn dưỡng chất quan trọng cho quá trình phát triển của thực vật, bao gồm cả những loài thực vật phù du trong nước ngọt. Vì vậy, khi phân lân bị lạm dụng một cách tràn lan trong nông nghiệp, lượng P dư thừa trong phân không được cây hấp thụ sẽ xâm nhập vào nguồn nước tự nhiên, từ đó gây ra hiện tượng phú dưỡng. Chính vì thế, loại bỏ P ra khỏi nguồn nước là một trong những quy trình quan trọng để khống chế hiện tượng phú dưỡng (hình 1). Cho đến thời điểm hiện tại, các công nghệ xử lý P thông thường đã đạt được những hiệu quả nhất định, tuy nhiên mục tiêu loại bỏ hơn nửa P trong nước nhằm đạt được các tiêu chuẩn nước thải ngày càng nghiêm ngặt vẫn đang là thách thức đối với các nhà khoa học trên thế giới [1, 2].

Trong khi đó, nền công nghiệp sản xuất phân lân cũng đang phải đối mặt với nhiều trở ngại, chủ yếu đến từ việc phụ thuộc quá nhiều vào quá trình khai thác quặng phosphorite. Trong vài năm gần đây, sự khan hiếm P đang dần trở thành một cuộc khủng hoảng đối với công nghiệp phân bón nói riêng và hệ thống lương thực toàn cầu nói chung [3, 4]. Xuất phát từ áp lực kép, vừa phải kiểm soát hiện tượng phú dưỡng, vừa phải đáp ứng nguồn cung P cho ngành phân bón, nhiều nghiên cứu đã tập trung phát triển các giải pháp khác nhau nhằm có thể thu hồi P từ



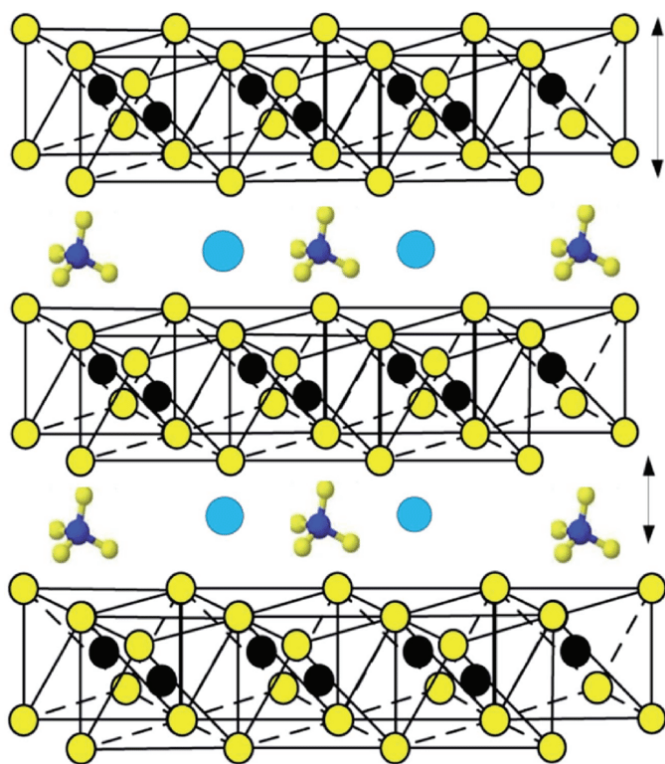
Hình 1. Hiện tượng phú dưỡng đến từ việc lạm dụng phân bón hóa học.

nước thải. Mehta và các cộng sự đã chia con đường thu hồi dưỡng chất trong đất thành ba giai đoạn: tích lũy dưỡng chất, giải phóng dưỡng chất và phân tách dưỡng chất [5]. Đối với dưỡng chất P, hầu hết các phương pháp thu hồi đều chỉ tập trung vào một hoặc hai giai đoạn, hiếm khi có một thiết kế tiến hành cả ba giai đoạn trên. Chẳng hạn, công nghệ sử dụng kết tủa struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), vốn là một trong những kỹ thuật được ưa chuộng nhất, chủ yếu chỉ vận hành tốt trong giai đoạn phân tách dưỡng chất nhờ vào việc sản phẩm kết tủa có thể được trực tiếp sử dụng như một nguồn phân bón tiết chậm P chất lượng cao khi so với các loại phân bón thương mại

khác [6]. Tuy nhiên, quá trình kết tinh struvite đòi hỏi một hàm lượng P tương đối cao (>50 ppm P), vốn không phù hợp với hầu hết các nguồn nước thải. Ngược lại, kỹ thuật hấp phụ tỏ ra rất hứa hẹn trong khả năng tích lũy P nhưng lại gặp nhiều khó khăn trong việc phân tách P ra khỏi vật liệu hấp phụ và chuyển hóa thành các sản phẩm có giá trị [7].

Ứng dụng vật liệu hydroxid kép để thu hồi P

Trong bối cảnh đó, các vật liệu hydroxid kép dần trở thành sự lựa chọn mới của các nhà khoa học. Hydroxid kép (hay còn được biết đến như một hợp chất giống hydrotalcite, hình 2) là một nhóm các vật liệu đất sét tổng hợp có công thức tổng quát $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, với M^{II} và M^{III} là các ion kim loại, A^{n-} là các anion liên kết giữa các lớp và n có giá trị từ 0,17 đến 0,33 [8]. Vật liệu này có cấu trúc tinh thể dạng lớp brucite, trong đó một phần các ion hóa trị hai (M^{II}) được thay thế bởi các ion hóa trị ba (M^{III}), tạo ra các mặt bát diện tích điện dương. Để có thể trung hòa phần điện tích dương này, vùng xen kẽ giữa các lớp được đan cài các anion và phân tử nước có khả năng trao đổi. Nhờ vậy, hydroxid



Hình 2. Cấu trúc hydroxid kép với các phân tử nước và ion đan cài giữa các lớp.

kép có tiềm năng sử dụng rất lớn trong việc hấp phụ và trao đổi các anion trong nước. Hơn nữa, quá trình nung gia nhiệt được nhận thấy là phương pháp đơn giản để nâng cao khả năng hấp phụ của các vật liệu hydroxid kép đan cài carbonate, do các ion carbonate vốn có ái lực mạnh với lớp ion kim loại sẽ bị phân hủy trong suốt quá trình nung, hệ quả là quá trình tái cấu trúc (hay còn gọi là "hiệu ứng nhớ" của vật liệu) sẽ hỗ trợ các anion khác dễ dàng hấp phụ lên vật liệu [9]. Theo đó, một loạt các vật liệu hydroxid kép nung được báo cáo có thể xử lý rất hiệu quả P trong nước thải [10]. Cụ thể, hydroxid kép Al-Mg qua nung với tỷ lệ mol Mg/Al là 2/1 được Das và cộng sự báo cáo là vật liệu hấp phụ phosphate tốt nhất trong số các vật liệu hydroxid kép thường dùng [11]. Đặc biệt, nhóm nghiên cứu của Zhan đã khẳng định các lớp nano hydroxid kép Mg-Al siêu mỏng sau khi nung thể hiện khả năng loại bỏ P hiệu quả ngay trong các dung dịch có hàm lượng P thấp (2 mg P/l) với hiệu suất xử lý đạt 93,5% [12].

Tuy nhiên, để có thể tái sử dụng vật liệu hydroxid kép sau khi đã hấp phụ phosphate, vấn đề giải hấp cần được đặt ra. Thực tế, rất ít nghiên cứu được báo cáo liên quan đến khả năng giải hấp phosphate từ hydroxid kép. Đối với nhiều nhà nghiên cứu, đây là những giai đoạn tốn kém và thách thức nhất nếu như muốn xây dựng một hệ thống thu hồi dưỡng chất hoàn chỉnh. Trong nghiên cứu của mình, Kuzawa và các cộng sự nhận thấy khả năng hấp phụ P trên hydroxid kép Mg-Al giảm đến 70% sau bốn vòng sử dụng liên tục, mặc dù đã sử dụng dung dịch NaOH và NaCl để tiến hành giải hấp [13]. Tương tự, nghiên cứu của Chen cũng chỉ ra rằng chỉ khoảng 60% hydroxid kép Zn-Al được tái sử dụng thành công sau 6 vòng hấp phụ - giải hấp với dung dịch NaOH 5% [14]. Điều này chứng tỏ phosphate có ái lực rất tốt với các mặt phẳng bát diện tích điện dương của hydroxid kép, từ đó gây rất nhiều khó khăn trong việc tách P ra khỏi vật liệu. Ngoài ra, NaOH còn được nhận thấy có thể gây ra sự hòa tan nhôm từ cấu trúc của hydroxid kép, từ đó làm giảm tuổi thọ của vật liệu hấp phụ này.

Chính vì thế, nhóm nghiên cứu của GS Kaimin Shih (Khoa Công nghệ kỹ thuật hóa học, Đại học Hồng Kông) đã đề nghị một giải pháp mới, thay vì sử dụng NaOH để giải hấp phosphate nhằm tái sử dụng hydroxid kép, sẽ sử dụng trực tiếp vật liệu sau

khi hấp phụ này như một loại phân bón tiết chậm mới [15]. Cụ thể, vật liệu hydroxid kép Mg-Al sau khi hấp phụ P sẽ được xử lý với dung dịch NH_3 nhằm đem lại đồng thời hai hiệu ứng: vừa lôi kéo được P ra khỏi cấu trúc vật liệu hydroxid, vừa tạo ra tinh thể kết tủa có cấu trúc như struvite, thích hợp để sử dụng làm phân bón tiết chậm trong nông nghiệp.

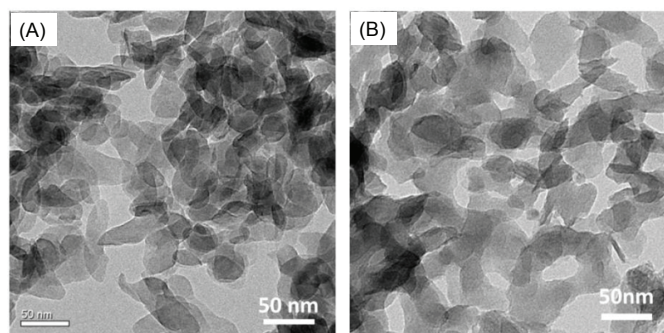
Tổng hợp vật liệu hydroxid kép Mg-Al

Quá trình tổng hợp hydroxid kép Mg-Al đơn carbonate được nhóm nghiên cứu của GS Kaimin Shih thực hiện theo quy trình của Chatelet [15]. Đầu tiên, 500 ml dung dịch chứa Na_2CO_3 0,94M và NaOH 3,5M được nhỏ giọt từ từ vào hỗn hợp dung dịch chứa đồng thời $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1M và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,5M trong điều kiện khuấy trộn liên tục. Hỗn hợp huyền phù được gia nhiệt ở 65°C trong suốt 18 giờ, sau đó được đem đi ly tâm và rửa với nước tinh khiết. Mẫu tiếp tục được sấy trong chân không rồi tiếp tục được nung ở 300°C trong vòng 10 giờ để thu được vật liệu hydroxid kép Mg-Al mong muốn.

Hình 3 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu hydroxid trước và sau khi nung ở 300°C . Tất cả các mũi tín hiệu của mẫu hydroxid kép trước khi nung (hình 3A) đều thuộc về pha hydrotalcite ứng với nhóm không gian R-3m, trong đó khoảng cách giữa các mặt mạng của hệ mặt mạng (003) là chỉ số quan trọng để xác định khoảng cách giữa các lớp bát diện hydroxid. Các ion carbonate được đan cài trong cấu trúc hydroxid kép thông qua liên kết với các nhóm hydroxyl hoặc thông qua phân tử H_2O với cầu hydrogen, vốn có độ bền kém. Hệ quả là ion carbonate và phân tử H_2O có thể được loại khỏi vật liệu hydroxid thông qua các quá trình tái cấu trúc vật liệu. Vì vậy, mẫu đã được nhóm nghiên cứu nung ở 300°C nhằm thúc đẩy quá trình tái cấu trúc vật liệu, từ đó có thể gia tăng khả năng hấp phụ

và trao đổi ion. Hình 3B cho thấy các mũi tín hiệu của pha hydrotalcite đã hoàn toàn bị biến mất sau quá trình nung mẫu ở 300°C , đồng thời có sự xuất hiện các vùng tín hiệu rộng ứng với pha periclase (MgO) trong cấu trúc vô định hình, chứng tỏ đã có sự sụp đổ của cấu trúc cũ nhưng các lớp brucite vẫn còn tồn tại. Hơn nữa, việc thiếu vắng các mũi nhiễu xạ tương ứng với nhôm cũng khẳng định các cation Al^{3+} vẫn được phân bố đồng nhất trong khung mạng magnesium oxide sau khi nung.

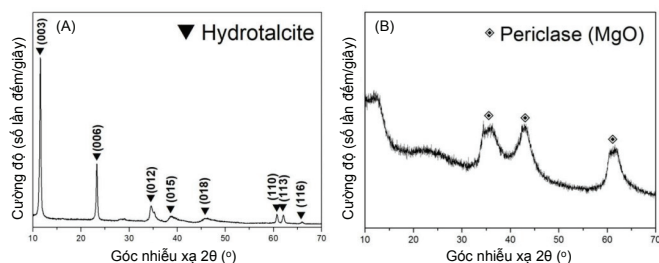
Hình 4 so sánh ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của hai mẫu trước và sau khi nung, cho thấy không có quá nhiều sự khác biệt về hình thái bề mặt và kích thước hạt giữa hai mẫu.



Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của (A) Mẫu hydroxid kép Mg-Al chưa nung, (B) Mẫu hydroxid kép Mg-Al nung ở 300°C .

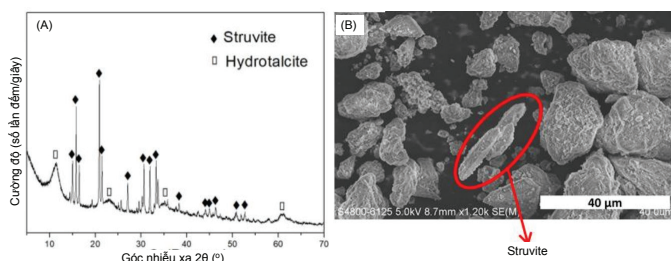
Xử lý vật liệu hydroxid kép với dung dịch NH_3

Mẫu vật liệu hydroxid kép Mg-Al sau khi nung ở 300°C sẽ được tiến hành cho hấp phụ phosphate thông qua quá trình khuấy trộn với dung dịch KH_2PO_4 (nồng độ P 500 ppm) trong vòng 24 giờ (hàm lượng hydroxid kép 2 g/l). Nhờ vào quá trình tái cấu trúc của vật liệu, nhóm nghiên cứu nhận thấy sau 24 giờ hấp phụ, hàm lượng P trong mẫu nung có thể đạt đến giá trị 100,7 mg P/g vật liệu. Tiếp theo, mẫu sẽ được lọc, rửa với nước tinh khiết và sấy chân không. Sản phẩm khô sẽ được xử lý với dung dịch NH_3 trong 24 giờ. NH_3 có tính bazơ yếu, vì vậy chỉ tạo ra một lượng nhỏ ion OH^- , kết quả là hàm lượng ion PO_4^{3-} được trao đổi với OH^- để chiết ra môi trường dung dịch không đáng kể (<7%). Ngược lại, phần lớn lượng phosphate sẽ nằm trong pha rắn mới được hình thành khi NH_3 tiếp xúc với các thành phần Mg và P có trong vật liệu. Kết quả nhiễu xạ tia X ở hình 5A cho thấy pha mới được hình thành



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của (A) Mẫu hydroxid kép Mg-Al chưa nung, (B) Mẫu hydroxid kép Mg-Al nung ở 300°C .

chính là pha struvite, tác nhân chính giúp kéo các ion PO_4^{3-} ra khỏi cấu trúc hydroxalcite của vật liệu hydroxid kép. Những kết tủa struvite này cũng được quan sát thấy trên ảnh kính hiển vi điện tử quét (hình 5B) dưới dạng các hạt hình phiến gỗ ghề. Như vậy, không cần một lượng phosphate lớn trong nước thải, nhóm nghiên cứu của GS Kaimin Shih đã phát triển một giải pháp mới cho phép tổng hợp struvite thành công ngay trên các vật liệu hydroxid kép sau quá trình hấp phụ phosphate.



Hình 5. (A) Giải đồ nhiễu xạ tia X và (B) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của mẫu hydroxid kép Mg-Al sau khi nung và xử lý với dung dịch NH_3 .

Với khả năng có thể chiết chậm phosphate ra môi trường ngoài của struvite, loại vật liệu mới này (có thể cho là sản phẩm kết hợp giữa hydroxid kép và struvite) hoàn toàn có triển vọng rất lớn trong lĩnh vực phân bón tiết chậm, nhờ đó góp phần giải quyết bài toán kép, vừa khống chế hiện tượng phú dưỡng, vừa làm suy giảm cuộc khủng hoảng thiếu P trong nền công nghiệp phân bón hiện tại.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L.M. Blaney, S. Cinar, A.K. SenGupta (2007), "Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater", *Water Res.*, **41**, pp.1603-1613.
- [2] B.K. Mayer, D. Gerrity, B.E. Rittmann, D. Reisinger, S. Brandt-Williams (2013), "Innovative strategies to achieve low total phosphorus concentrations in high water flows", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **43**, pp.409-441.
- [3] D.L. Childers, J. Corman, M. Edwards, J.J. Elser (2011), "Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle", *BioSci.*, **61**, pp.117-124.
- [4] B.E. Rittmann, B. Mayer, P. Westerhoff, M. Edwards (2011), "Capturing the lost phosphorus", *Chemosphere*, **84**, pp.846-853.

- [5] C.M. Mehta, W.O. Khunjar, V. Nguyen, S. Tait, D.J. Batstone (2015), "Technologies to recover nutrients from waste streams: a critical review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp.385-427.

- [6] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons (2009), "Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp.433-477.

- [7] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong (2008), "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review", *Water Res.*, **42**, pp.1343-1368.

- [8] T. Kwon, G.A. Tsigdinos, T.J. Pinnavaia (1988), "Pillaring of layered double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions", *J. American Chem. Soc.*, **110**, pp.3653-3654.

- [9] N. Lazaridis (2003), "Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg-Al- CO_3 hydroxalcite", *Water Air Soil Pollut.*, **146**, pp.127-139.

- [10] K.S. Triantafyllidis, E.N. Peleka, V.G. Komvokis, P.P. Mavros (2010), "Iron-modified hydroxalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents", *J. Colloid Interface Sci.*, **342**, pp.427-436.

- [11] J. Das, B. Patra, N. Baliarsingh, K. Parida (2006), "Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions", *Appl. Clay Sci.*, **32**, pp.252-260.

- [12] T. Zhan, Y. Zhang, Q. Yang, H. Deng, J. Xu, W. Hou (2016), "Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems", *Chem. Engineer. J.*, **302**, pp.459-465.

- [13] K. Kuzawa, Y.-J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.-G. Lee (2006), "Phosphate removal and recovery with a synthetic hydroxalcite as an adsorbent", *Chemosphere*, **62**, pp.45-52.

- [14] G. Chen, Z. He, P. Stoffella, X. Yang, S. Yu, D. Calvert (2006), "Use of dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers to reduce phosphorus leaching from sandy soil", *Environ. Pollut.*, **139**, pp.176-182.

- [15] H. Yan, Q. Chen, J. Liu, Y. Feng, K. Shih (2018), "Phosphorus recovery through adsorption by layered double hydroxide nanocomposites and transfer into a struvite-like fertilizer", *Water Res.*, **145**, pp.721-730.