ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG TỔNG HỢP ZEOLITE A TỪ TRO BAY NHÀ MÁY NHIỆT ĐIỆN THAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT HỖ TRỢ SIÊU ÂM

Lê Văn Tâm[1*], Nguyễn Thị Trúc Phương[2], Nguyễn Quang Long[2], Phạm Quốc Nghiệp[1], Phạm Hồng Nhật[1]

Tóm tắt: *Zeolite A là một trong số những zeolite nổi tiếng được tổng hợp từ tro bay nhiệt điện than có nhiều ứng dụng trong công nghiệp như phụ gia trong bột giặt, hấp phụ, làm sạch ao nuôi, xử lý kim loại nặng, NH_4^+, hút ẩm, rây phân tử, v.v. Siêu âm đầu dò ở tần số thấp 20 kHz có thể thay thế hiệu quả các phương pháp hòa tan tro bay khác, cũng như có thể hỗ trợ hiệu quả quá trình kết tinh tinh thể zeolite A trong giai đoạn thủy nhiệt. Điều kiện thủy nhiệt >85 ^oC, tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong dung dịch xấp xỉ 1 phù hợp để tổng hợp zeolite A. Thời gian thủy nhiệt kéo dài đến 6 h sẽ tạo nên các hydroxysodalite, làm giảm hiệu quả tổng hợp zeolite A. Các thí nghiệm khảo sát sơ bộ bước đầu cho thấy triển vọng của phương pháp này trong tổng hợp zeolite A có độ tinh khiết cao, tiết kiệm năng lượng với quy trình đơn giản.*

Từ khóa: Tro bay; Zeolite; Nhiệt điện; Siêu âm.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Zeolite A là một trong những loại zeolite nổi tiếng được tổng hợp từ tro bay nhiệt điện than, bên cạnh các zeolite X, Y, P, Na-P1. Zeolite A có nhiều ứng dụng trong công nghiệp như phụ gia trong bột giặt, hấp phụ, làm sạch ao nuôi, xử lý kim loại nặng, NH_4^+, hút ẩm, rây phân tử, v.v nhờ vào cấu trúc mao quản và khả năng hấp phụ, trao đổi ion của chúng [1].

Các loại zeolite từ tro bay có thể tổng hợp được bằng các phương pháp khác nhau, chẳng hạn như thủy nhiệt, nung chảy bằng xút kết hợp thủy nhiệt, phương pháp muối nóng chảy, phương pháp hỗ trợ vi sóng. Trong đó, phương pháp nung chảy tro bay bằng xút rắn theo sau là thủy nhiệt được xem là phương pháp mạnh mẽ nhất để tổng hợp zeolite, giúp trích được Si, Al không những ở dạng vô định hình mà cả ở dạng tinh thể. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi tiêu tốn nhiều năng lượng và do đó, có lẽ không có hiệu quả kinh tế khi triển khai ở quy mô công nghiệp. Ngày nay, siêu âm đang được đánh giá là phương pháp đầy hứa hẹn giúp thay thế phương pháp nung chảy bằng xút, đồng thời rút ngắn thời gian và nhiệt độ thủy nhiệt [4-6, 10, 11].

Siêu âm đã được nghiên cứu sử dụng ở nhiều công đoạn: 1) thay thế bước nung chảy tro bay với NaOH rắn, 2) siêu âm sau bước nung chảy tro bay với NaOH rắn, 3) siêu âm trong giai đoạn thủy nhiệt. Siêu âm giúp hòa tan hiệu quả thành phần vô định hình trong tro bay nhưng không tan được tinh thể (quartz và đặc biệt là mullite) [9-12]. Tongyao Ju, 2020 [10] trong điều kiện có hỗ trợ siêu âm 20 kHz với công suất 720 W giúp tăng hiệu quả trích ở 110 ^oC từ 34,96% lên 54,42% trong thời gian 70 phút. Đây cũng là hiệu suất trích tối đa cho đến thời điểm này nếu xét đến thời gian trích ngắn và không có bước nung chảy với NaOH rắn phía trước. Khi có siêu âm, hiệu quả trích tăng lên rõ rệt.

Các nghiên cứu gần đây sử dụng siêu âm dạng đầu dò ở 20 kHz thay thế cho dạng bể với tần số cao (35-47 kHz, 2 MHz) không hiệu quả về mặt năng lượng. Sử dụng siêu âm dạng đầu dò ở 20 kHz liên tục (trong khả năng vận hành cho phép của thiết bị) với thời gian siêu âm có thể kéo dài đến 70 phút rất đáng được quan tâm để nghiên cứu hiệu quả trích Si, Al từ tro bay. Khả năng tái sử dụng lại tro bay sau siêu âm cũng là một hướng có thể nghiên cứu sâu hơn. Bên cạnh đó, phần rắn sau khi trích Si, Al cũng có thể tận dụng tạo geopolymer nhằm đạt được mục tiêu không phát thải [11].

Siêu âm giúp làm giàu Si, Al trong dung dịch, tạo nhân kết tinh và tăng sự tiếp xúc, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình kết tinh thủy nhiệt giai đoạn sau, do đó, rút ngắn thời gian thủy nhiệt

và tạo ra zeolite có kích thước tinh thể nhỏ hơn [2-4, 6, 12]. Các nghiên cứu đều cho thấy siêu âm thúc đẩy quá trình kết tinh nhưng nhiệt độ kết tinh là yếu tố quyết định. Claudia Belviso, 2011 & Claudia Belviso, 2013 [2, 3] cũng cho thấy nhiệt độ kết tinh thấp hơn thì tạo ra hạt có kích cỡ lớn hơn. Nhiệt độ thủy nhiệt <85 ^{o}C đòi hỏi thời gian tổng hợp kéo dài (6 h đến vài ngày). Điều kiện thủy nhiệt tối ưu cho zeolite khi có siêu âm với nhiệt độ từ 85-100 ^{o}C, thời gian từ 40 phút đến 2 h [7-9, 13, 14]. Thời gian thủy nhiệt quá lâu có thể là nguyên nhân tạo ra các zeolite không mong muốn [12].

Trong nghiên cứu này, quá trình thủy nhiệt kết hợp siêu âm dạng đầu dò 20 kHz được sử dụng để tổng hợp zeolite A từ tro bay lấy từ Nhà máy nhiệt điện Duyên Hải. Nghiên cứu đã khảo sát sơ bộ các yếu tố ảnh hưởng của quy trình tổng hợp zeolite sử dụng phương pháp nung chảy với NaOH rắn và phương pháp hòa tan tro trong dung dịch NaOH, nhằm sơ bộ đánh giá khả năng sử dụng siêu âm thay thế bước nung chảy tro bay và điều kiện thủy nhiệt phù hợp để tổng hợp zeolite A.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu và thiết bị

Tro bay được lấy ngay tại silo chứa tro bay của Nhà máy nhiệt điện Duyên Hải, trước khi đưa ra bãi chứa. Tro bay từ quá trình đốt hỗn hợp các loại than bitum và sub-bitum có hàm lượng $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$>70% nên là tro bay loại F. Bảng 1 cho thấy tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong tro bay khoảng 2,16, khá phù hợp tổng hợp zeolite A. Sodium aluminate được sử dụng để bổ sung Al nhằm điều chỉnh tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong dung dịch trước khi thủy nhiệt. Nước tinh khiết được sử dụng để tạo dung dịch hòa tan Si, Al trong tro bay. Các hóa chất được sử dụng mà không cần xử lý thêm. Nghiên cứu sử dụng thiết bị siêu âm đầu dò có tần số 20 kHz có công suất 500 W (VCX-500) và 1500 W (VCX 1500 HV2-220).

Bảng 1. *Thành phần hóa học tro bay NMNĐ Duyên Hải.*

Chemical Composition	Content (Wt%)
SiO_2	55,8
Al_2O_3	25,8
Fe_2O_3	7,4
MgO	1,3
CaO	1,1
SO_3	0,1
K_2O	4,3
Na_2O	0,4
TiO_3	0,8
C	< 3
Total	100



(a) *(b)*

Hình 1. *Vật liệu và thiết bị thí nghiệm: (a) Tro bay qua ray 50 µm; (b) Mô hình thí nghiệm.*

2.2. Phương pháp phân tích/đo đạc

Xác định cấu trúc tinh thể, thành phần khoáng trong zeolite bằng XRD (phương pháp nhiễu xạ tia X/X-ray diffraction) sử dụng thiết bị Model D2 Phaser, hãng Bruker, Đức. Xác định hàm lượng Si bằng thiết bị UV-vis 1800 của Shimadzu theo phương pháp US EPA method 366. Xác định hàm lượng KLN và Al bằng ICP-MS theo phương pháp SME W W: 3125B: 2017.

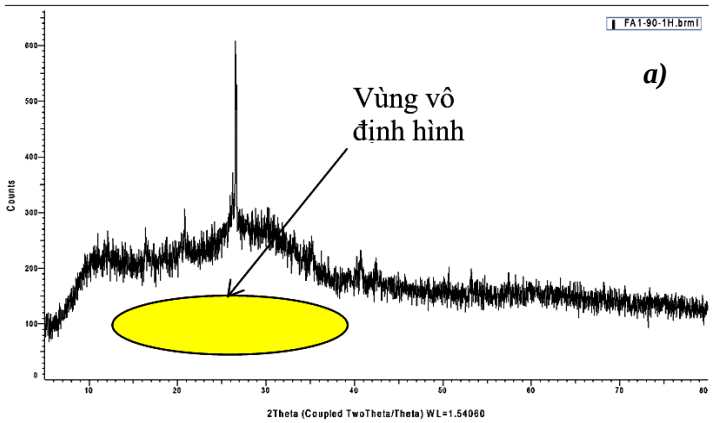
2.3. Phương pháp tổng hợp

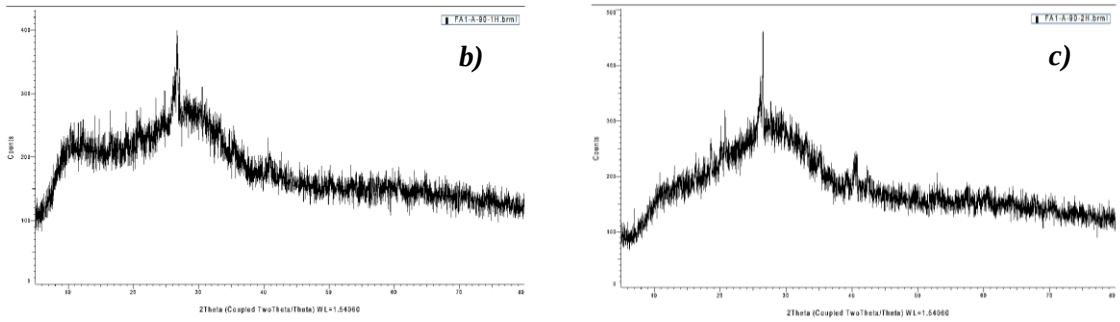
Tro bay được sàng qua ray 50 µm để tách than chưa cháy và các chất cặn ra khỏi khoáng alumino-silicate. Zeolite A được tổng hợp sử dụng 03 quy trình tổng hợp khác nhau (i) Quy trình thủy nhiệt truyền thống có bước nung chảy với NaOH rắn trước đó, (ii) Quy trình thủy nhiệt kết hợp siêu âm, (iii) Quy trình thủy nhiệt sử dụng siêu âm thay thế bước nung chảy. Ở quy trình đầu tiên, tro bay được trộn với NaOH rắn theo tỷ lệ 1: 1,12, sau đó nung chảy ở nhiệt độ 550 ^oC trong 2 h. Tro bay sau nung được để nguội, sau đó hòa với nước tinh khiết và tiến hành khuấy trộn trong 2 h để hòa tan tro bay. $Al_2(SO_4)_3$ được bổ sung vào dung dịch để điều chỉnh tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong dung dịch về khoảng 1,926. Dung dịch sau đó có thể được cho già hóa ở nhiệt độ phòng trước khi thủy nhiệt kết hợp siêu âm hoặc có thể tiến hành ngay bước thủy nhiệt kết hợp siêu âm. Dung dịch được thủy nhiệt kết hợp siêu âm ở 90 ^oC trong 1 h, 2 h với công suất siêu âm 250 W. Ở quy trình thứ hai, tro bay được trộn với NaOH rắn theo tỷ lệ 1: 1,12, sau đó cho hòa tan trong nước ở 100 ^oC, 6 h nhằm trích Si, Al. $Al_2(SO_4)_3$ được bổ sung vào dung dịch để điều chỉnh tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong dung dịch về khoảng 1,926 và tiến hành siêu âm thủy nhiệt kết hợp siêu âm ở 90 ^oC trong 1 h với công suất siêu âm 250 W. Ở quy trình thứ ba, tro bay sau ray được trộn vào dung dịch NaOH 4M và tiến hành siêu âm ở 90 ^oC trong 45 phút ở công suất 1005 W. Dung dịch sau siêu âm được lọc để lấy phần dịch trong. Dung dịch qua lọc được châm thêm dung dịch $NaAlO_2$ để để điều chỉnh tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong dung dịch về khoảng 1,1. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ trong khoảng 15 phút để các thành phần phân tán đều vào nhau. Quá trình siêu âm được tiến hành trong điều kiện 510 W, 45 phút và giữ nhiệt độ dung dịch dao động trong khoảng 90-95 ^oC. Các mẫu sau siêu âm được đem đi thủy nhiệt với các điều kiện khác nhau: 80 ^oC, 6 h (M1); 100 ^oC, 1 h (M2); 100 ^oC, 6 h (M3). Hỗn hợp rắn sau kết tinh được lọc, rửa và sấy khô, đem đi phân tích XRD để xác định cấu trúc tinh thể, thành phần khoáng trong zeolite.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

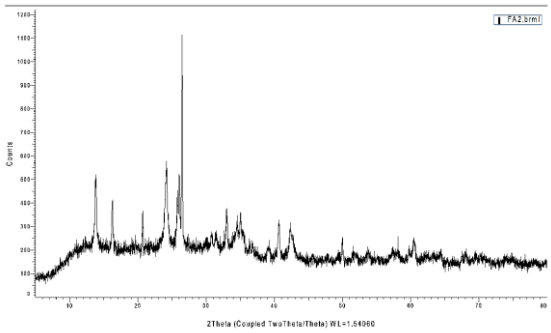
3.1. Kết quả tổng hợp zeolite

Các mẫu FA1-90-1H, FA1-A-90-1H, FA1-A-90-2H ở quy trình tổng hợp đầu tiên (hình 2) đều chưa xuất hiện cấu trúc tinh thể zeolite. Kết quả đo XRD của mẫu tổng hợp theo quy trình thứ hai được thể hiện ở hình 3. XRD của mẫu FA2 ở quy trình tổng hợp này đã xuất hiện tinh thể nhưng độ tinh khiết còn thấp.



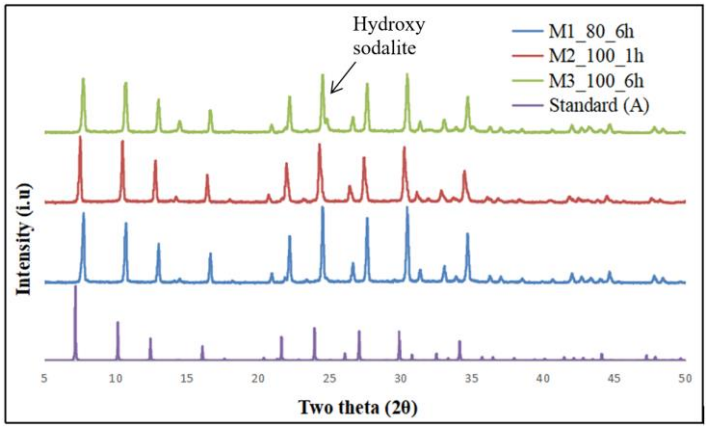


Hình 2. *Giản đồ XRD của zeolite tổng hợp theo quy trình thủy nhiệt truyền thống có bước nung chảy với NaOH rắn (a) mẫu FA1-90-1H, (b) mẫu FA1-A-90-1H, (c) mẫu FA1-A-90-2H.*



Hình 3. *Giản đồ XRD của zeolite tổng hợp theo quy trình thủy nhiệt kết hợp siêu âm.*

Các mẫu tổng hợp theo quy trình thứ ba cho thấy sự xuất hiện của tinh thể zeolite A rất rõ ràng với độ tinh khiết cao hơn.



Hình 4. *Giản đồ XRD của zeolite tổng hợp theo quy trình thủy nhiệt sử dụng siêu âm thay thế bước nung chảy.*

3.2. Đánh giá khả năng hòa tan tro bay

Giản đồ XRD tại các mẫu ở hình 2 cho thấy vùng rỗng lớn giữa 20^o và 40^o 2Θ cho thấy một lượng lớn Si, Al ở dạng vô định hình vẫn chưa tan hết vào trong dung dịch [5, 7]. XRD của mẫu FA2 (hình 3) cho thấy vẫn còn tro bay ở dạng vô định hình chưa tan hết nhưng ít hơn rất nhiều. Điều này cho thấy phương pháp hòa tan tro bay trong dung dịch kiềm ở điều kiện 100 ^{o}C, 6 h cũng cho hiệu quả trích tốt. Trong khi đó, hiệu quả trích của phương pháp nung chảy với NaOH rắn cần được nghiên cứu thêm để có đánh giá chính xác và đầy đủ hơn ở những thí nghiệm sau. Các mẫu M1, M2, M3 ở hình 4 cho thấy sự xuất hiện của tinh thể zeolite A rất rõ ràng với độ

tinh khiết cao cho thấy hiệu quả của phương pháp hòa tan tro bay trong dung dịch kiềm trong điều kiện có hỗ trợ siêu âm 90 ^{o}C, 45 phút, 1005 W. Tuy nhiên, bước lọc dung dịch trước khi thủy nhiệt cũng góp phần tạo nên zeolite có độ tinh khiết rất cao, có thể lên đến 97-100% [8, 11].

3.3. Đánh giá khả năng kết tinh zeolite A

Zeolite A tổng hợp theo quy trình đầu tiên và quy trình thứ hai chưa tạo thành tinh thể hoặc có nhưng độ tinh khiết thấp (hình 2, 3). Nguyên nhân chủ yếu do quá trình hòa tan tro bay chưa hiệu quả, phần lớn Si, Al vẫn còn nằm trong tro bay ở dạng vô định hình và dạng tinh thể. Bên cạnh đó, tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 trong dung dịch cao cũng là nguyên nhân không tạo được zeolite A. Ngược lại, các mẫu M1, M2, M3 (hình 4) tổng hợp được zeolite A có độ tinh khiết cao cho thấy hiệu quả của phương pháp siêu âm dạng đầu dò ở tần số thấp 20 kHz, đây là tần số cho hiệu quả năng lượng rất cao [10, 11, 13, 14]. Tuy nhiên, thủy nhiệt ở nhiệt độ cao (100 ^{o}C), trong thời gian kéo dài (6 h), mẫu M3 đã cho thấy có sự xuất hiện peak của hydroxysodalite, một loại zeolite có khả năng trao đổi ion thấp, là sản phẩm không mong muốn. Điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây [12, 14].

4. KẾT LUẬN

Zeolite A từ tro bay nhà máy nhiệt điện than đã được tổng hợp thành công với độ tinh khiết cao, bước đầu cho thấy triển vọng của phương pháp thủy nhiệt kết hợp siêu âm tạo ra zeolite A có độ tinh khiết cao, tiết kiệm năng lượng với quy trình đơn giản. Siêu âm đầu dò ở tần số thấp 20 kHz có thể thay thế hiệu quả các phương pháp hòa tan tro bay khác, cũng như có thể hỗ trợ hiệu quả quá trình kết tinh tinh thể zeolite A trong giai đoạn thủy nhiệt. Thời gian thủy nhiệt kéo dài đến 6 h sẽ tạo nên các hydroxysodalite, làm giảm hiệu quả tổng hợp zeolite A. Các nghiên cứu trong thời gian tới sẽ tập trung khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như nồng độ dung dịch NaOH, tỷ lệ tro bay/dung dịch NaOH, thời gian phản ứng, mhiệt độ dung dịch khi hòa tan, cường độ siêu âm, thời gian siêu âm,… đến khả năng trích Si, Al và khả năng tổng hợp zeolite A.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bhag Wanjee Jha and D. N. Singh, "*A Revie W on synthesis, characterization and industrial applications of fly ash zeolites",* Journal of Materials Education, **Vol.33 (1-2)** (2011), tr. 65-132.

[2]. Claudia Belviso, *"Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash"*, Ultrasonics Sonochemistry **18** (2011), p. 661–668.

[3]. Claudia Belviso, "*Ultrasonic Waves induce rapid zeolite synthesis in a sea Water solution*", Ultrasonics Sonochemistry **20** (2013), p. 32–36.

[4]. Claudia Belviso, "*Ultrasonic vs hydrothermal method: Different approaches to convert fly ash into zeolite. How they affect the stability of synthetic products over time?*", Ultrasonics - Sonochemistry **43** (2018), p. 9–14.

[5]. Eric Hums, "*In-situ ultrasound study of the kinetics of formation of zeolites Na–A and Na–X from coal fly ash*", Res Chem Intermed (2014).

[6]. Nicholas M. Musyoka, *"Ultrasonic assisted synthesis of zeolite A from coal fly ash using mine Waters (acid mine drainage and circumneutral mine Water) as a substitute for ultra pure Water",* IM WA 2011, Aachen, Germany (2011).

[7]. Magdalena Wdo Win, "*The conversion technology of fly ash into zeolites",* Clean Techn Environ Policy **16** (2014), p.1217–1223.

[8]. Rafal Panek, *"Recycling of Waste Solution after Hydrothermal Conversion of Fly Ash on a Semi-Technical Scale for Zeolite Synthesis",* Materials **14** (2021), 1413.

[9]. Tahani Aldahri, "*Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment*", Fuel **182** (2016), p. 494–501.

[10]. Tongyao Ju, "*An investigation of the effect of ultrasonic Waves on the efficiency of silicon extraction from coal fly ash*", Ultrasonics - Sonochemistry **60** (2020), 104765.

[11]. Tunde V. Ojumu, "*Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment – A replacement for fusion step",* Ultrasonics Sonochemistry **31** (2016), p. 342–349.

[12]. Silviya Boycheva, "*Conversion of coal fly ash into nanozeolite Na-X by applying ultrasound assisted hydrothermal and fusion-hydrothermal alkaline activation",* Sustainable Chemistry and Pharmacy **15** (2020), 100217.
[13]. Sivamani Sivalingam, "*Rapid ultrasound assisted hydrothermal synthesis of highly pure nanozeolite X from fly ash for efficient treatment of industrial effluent",* Chemosphere (2018).
[14]. Syed Salman Bukhari, "*Effect of ultrasound energy on the zeolitization of chemical extracts from fused coal fly ash",* Ultrasonics Sonochemistry **28** (2016), p. 47–53.

ABSTRACT

ASSESSMENT OF POSSIBILITY TO SYNTHESIZE ZEOLITE A FROM COAL FLY ASH USING ULTRASONIC-ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

Zeolite A is one of the most famous zeolite types synthesized from coal-fired fly ash with many industrial applications such as an additive in washing powder, adsorption, pond cleaning, treatment of heavy metals, NH_4^+, desiccation, molecular sieve, etc. 20 kHz-low-frequency ultrasound can effectively replace other fly ash dissolution methods, as well as can effectively support crystallization of zeolite A crystals in a hydrothermal stage. Hydrothermal conditions with temperature >85 ^oC, SiO_2/Al_2O_3 ratio in the solution of approximately 1 are suitable for synthesizing zeolite A. Hydrothermal time lasting up to 6 hours will produce hydroxy sodalite, reducing the efficiency of zeolite A synthesis. Preliminary experiments initially revealed the promising method in synthesizing high-purity, energy-saving zeolite A with a simple process.

Keywords: Fly ash; Zeolite; Thermal power; Ultrasound.

Nhận bài ngày 15 tháng 9 năm 2021
Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 10 năm 2021

Địa chỉ: [1]Viện Nhiệt đới môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;
[2]Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
*Email: levantamvittep@yahoo.com.