

Chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro than bay sử dụng trong phân tích môi trường

Phần 1. Chế tạo chất hấp phụ từ tro than bay

Đỗ Quang Huy^{1,*}, Đàm Quốc Khanh¹, Nghiêm Xuân Trường², Nguyễn Đức Huệ¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, ²Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga, ĐHQGHN

Nhận ngày 25 tháng 7 năm 2007

Tóm tắt. Tro than bay của nhà máy nhiệt điện Phả Lại được xử lý với dung dịch NaOH 3,5M có thể sử dụng làm chất hấp phụ trong phân tích môi trường. Các phổ XRD và SEM đã được dùng để phân tích đánh giá vật liệu này. Kết quả phân tích cho thấy vật liệu thu được sau xử lý kiềm có chứa các hạt rất nhỏ, hình cầu. Quartz, Mullite và Zeolite P1 (Na) là các thành phần chính được hình thành trong quá trình xử lý tro than bay bằng dung dịch kiềm.

0,5 gam chất hấp phụ tro than bay đã xử lý với dung dịch kiềm được nạp vào cột sắc ký có kích thước 300mm x 6 mm dùng để thử nghiệm tách hỗn hợp M1 và M2. Kết quả nhận được cho thấy, vật liệu sử dụng trong nghiên cứu có khả năng làm giàu và tách các chất cần phân tích tốt. Độ thu hồi chất phân tích của hỗn hợp M1 và M2 tương ứng là 83,3 – 89,5% và 51,28 – 93,75%.

1. Đặt vấn đề

Nước ta là một nước đang phát triển, vấn đề xử lý, tái sử dụng rác thải còn nhiều hạn chế, bất cập. Ở Việt Nam, hàng năm các nhà máy nhiệt điện dùng than thải ra một lượng lớn tro than bay. Hiện nay hơn 50% tro than trên thế giới được tái sử dụng trong công nghiệp sản xuất xi măng, trong xây dựng (làm gạch, vật liệu nhẹ), vật liệu làm đường. Trong nông nghiệp tro than bay được sử dụng làm phân bón, đất nhân tạo, bảo quản nông sản,... Nhưng ở Việt Nam tro than bay của các nhà máy nhiệt điện nói chung chưa được chú ý đúng mức. Việc nghiên cứu chế tạo vật liệu sử dụng tro

than bay trong phân tích môi trường sẽ góp phần làm tăng thêm ứng dụng của loại vật liệu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu, hoá chất: Tro than bay của nhà máy nhiệt điện Phả lại được sử dụng để nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ có cỡ hạt 45µm - 63µm. Các dung môi có độ tinh khiết nanograde gồm n-Hexan, Toluen, Metanol, Diclometan. Dung dịch NaOH 3,5 M và HCl, H₂SO₄ 98% có độ tinh khiết phân tích. Hỗn hợp dung dịch chuẩn HCH, DDD, DDE, DDT có nồng độ mỗi chất là 100ppb (M1) và hỗn hợp dung dịch chuẩn gồm 17 đồng phân độc nhất

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-8583905.
E-mail: huydq@vnu.edu.vn

của Dioxin và Furan có nồng độ mỗi chất là 200ppb (M2).

2.2. Thiết bị và dụng cụ dùng trong nghiên cứu: Hệ thống sắc ký khí với detector cộng kết điện tử (GC/ECD) và detector khối phổ (GC/MS) của hãng Agilent, Mỹ. Hệ phân tích nhiễu xạ tia X SIMEMS. D5005, Đức; kính hiển vi điện tử quét (SEM) JSM-5300 Jeol, Nhật và hệ thống máy phân tích phổ hấp thụ nguyên tử Perckin Elmer.

2.3. Thực nghiệm

Chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro than bay: Cân 40g tro than bay cho vào bình tam giác chịu nhiệt, thêm vào đó 200ml dung dịch NaOH 3,5 M [1]. Hỗn hợp được khuấy và đun nóng ở nhiệt độ 100°C trong 24 giờ liên tục. Để nguội hỗn hợp đến nhiệt độ phòng, sau đó chuyển toàn bộ hỗn hợp vào cốc thủy tinh. Dùng nước cất nóng rửa sản phẩm tro than bay sau xử lý đến pH = 7. Loại bỏ nước khỏi mẫu cách lọc hút chân không với sự hỗ trợ của giấy lọc bằng xanh. Sấy sản phẩm ở 105°C đến khối lượng không đổi và được bảo quản trong bình hút ẩm cho đến khi sử dụng.

Đánh giá vật liệu hấp phụ từ tro than bay trước và sau xử lý: Phân tích vật liệu trên máy nhiễu xạ tia X với điều kiện nguồn phát xạ CuK α ở 40KV, 30 mA; tốc độ quét 40/phút; độ chính xác 0,010, dải đo từ 2 - 550; tia tới 1,5406 Å⁰; chụp phổ ở nhiệt độ phòng 25°C. Phân tích kích thước hạt của vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét khi mẫu được rửa sạch bằng Etanol và sấy khô ở 105°C.

Thử nghiệm khả năng tách chất của vật liệu hấp phụ: Vật liệu hấp phụ chế tạo từ tro than bay được chiết soxhlet bằng dung môi toluen 24 giờ. Lấy 0,3g vật liệu hấp phụ đã rửa sạch nạp

vào cột sắc ký thủy tinh có kích thước 300mm x 6mm; phía trên cột được nhồi 0,5g SiO₂. Cột được hoạt hóa bằng 40 ml hỗn hợp toluen và n-hexan (1:1) trước khi sử dụng. Các hỗn hợp dung dịch chuẩn M1 và M2 được sử dụng để đánh giá khả năng tách chất của vật liệu hấp phụ. Đối với M1, các bước thử nghiệm tách chất như sau: chuyển 100 µl hỗn hợp M1 vào cột, rửa giải chất ra khỏi cột bằng 15ml n-Hexan với 3 phân đoạn, mỗi phân đoạn lấy 5 ml. Cô cạn các phân đoạn bằng khí N₂ đến 0,2 ml. Các phân đoạn mẫu này được lưu giữ trong lọ đựng mẫu màu nâu ở nhiệt độ 5°C cho tới khi phân tích. Đối với mẫu M2, cột sắc ký đã chuẩn bị được rửa cột bằng 40ml hỗn hợp toluen : n-hexan tỉ lệ 1:1. Chuyển 50µl mẫu M2 vào cột. Rửa cột bằng 15 ml n-Hexan. Các chất Dioxin và Furan được tách ra khỏi cột theo phương pháp đã chuẩn hoá [2]. Mỗi phân đoạn 1 và 2 lấy 10ml, mỗi phân đoạn 3, 4 và 5 lấy 5ml. Cô cạn dung môi của các phân đoạn và lưu giữ phần còn lại của mẫu trong lọ màu nâu ở 5°C cho tới khi phân tích. Điều kiện phân tích các mẫu được chọn: cột sắc ký mao quản HP 1701, 30m x 0,25mm x 0,25µm. Chương trình nhiệt độ cột 70°C, 2 phút, 20°/phút, 120°C, 5°/phút, 260°C, 20 phút; detector 280°C; injector 270°C; khí mang He 1,2 ml/phút.

3. Kết quả và thảo luận

Thành phần hóa học của tro than bay trước và sau khi xử lý đã được xác định và chỉ ra trong bảng 1. Mẫu tro than bay trước và sau khi xử lý bằng kiềm được đánh giá thông qua kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X và ảnh kính hiển vi điện tử.

Bảng 1. Thành phần hóa học (%) của tro than bay trước và sau khi xử lý

Thành phần	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	Còn lại	Các bon
Trước	62,75	13,20	1,98	0,08	1,87	3,23	2,10	1,70	1,19	12,1
Sau	53,06	16,60	2,66	0,18	2,62	4,40	2,80	2,30	2,08	13,3

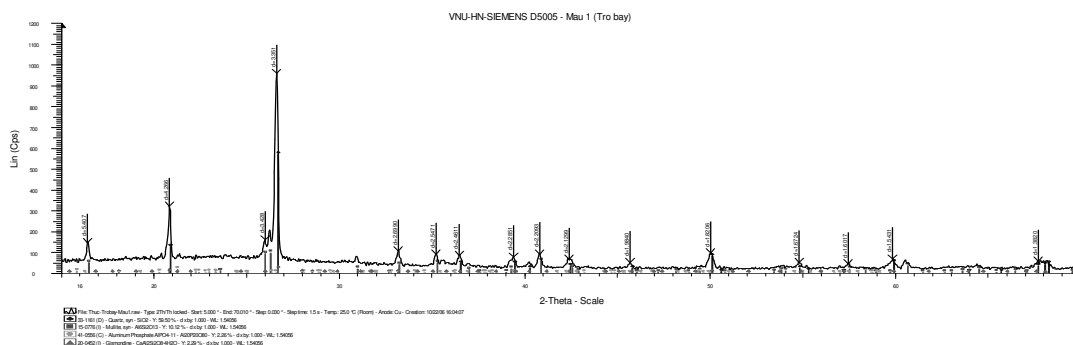
Như vậy so với tro than bay chưa xử lý thì thành phần hóa học của tro than bay sau xử lý có SiO_2 giảm, các thành phần khác đều tăng. Việc tăng thành phần Al_2O_3 và C trong tro than bay sau xử lý sẽ làm tính chất của vật liệu thay đổi theo. Điều này được thấy rõ khi nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X và ảnh kính hiển vi điện tử.

Phổ nhiễu xạ tia X của tro than bay trước xử lý cho số lượng đỉnh không nhiều và một phần đường nền của phổ bị nâng cao, hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X hình 9 cho thấy trong tro than bay chỉ có quartz (SiO_2) và mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) là chủ yếu. Theo [1,3,4] đã chỉ ra rằng tro than bay gồm các pha vô định hình, tinh thể và than dư; trong đó tinh thể gồm quartz và mullit, magnetit, hematit. Pha vô định hình chứa nhôm silicat có thể chiếm tới 75% khối lượng tro than bay và tồn tại khi nhiệt đốt than thấp. Theo các tài liệu đã công bố [5,6], tro than bay gồm thủy tinh mullit, quartz, spinel từ tính. Pha thủy tinh

vô định hình gắn kết trong cấu trúc khung dạng kim rắn của mullit và quartz tạo ra cấu trúc dị thể của tất cả các thành phần tro, chính vì vậy phổ nhiễu xạ tia X không rõ nét.

Phổ hình 1 có một góc nhiễu xạ chính (2θ) ở $26,8^\circ$ đặc trưng của Quartz (SiO_2). Dựa trên thư viện phổ của máy, các pic khác của Quartz còn ở $20,9^\circ$; $36,5^\circ$; $39,5^\circ$; $40,2^\circ$; $42,5^\circ$; $45,9^\circ$; $50,1^\circ$; $54,9^\circ$; $68,1^\circ$. Như vậy trước khi xử lý tro than bay chứa pha tinh thể Quartz là chủ yếu.

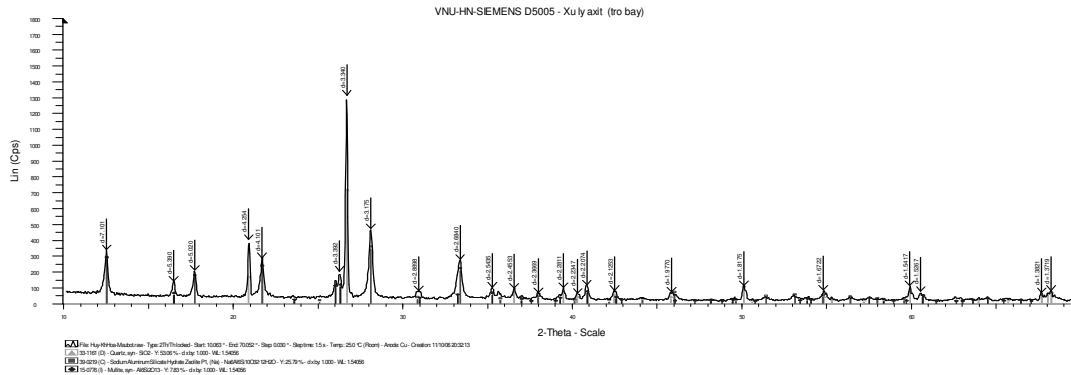
Đối với mẫu tro than bay sau xử lý kiểm cho phổ nhiễu xạ tia X có đường nền phẳng và xuất hiện thêm các pic mới, hình 2. Điều đó cho thấy khi xử lý với kiềm 3,5M các pha vô định hình có trong tro than bay đã bị hòa tan, để lại trong tro than bay các oxit kim loại và những thành phần cơ bản của tro than bay là SiO_2 (53,06%), Al_2O_3 (16,50%), Fe_2O_3 (4,40%),... và 13,4% cacbon chưa cháy hết.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X tro than bay trước xử lý.

Thành phần chính của tro than bay sau xử lý kiềm được xác định từ phổ nhiễu xạ tia X, hình 2 cho thấy, ngoài thành phần Quartz (SiO_2), còn xuất hiện các pic đặc trưng của mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) rõ nét ở $16,5^\circ$; 31° ; $33,2^\circ$; $35,3^\circ$; $40,9^\circ$; $60,5^\circ$. Bên cạnh hai thành phần

trên, trong tro than bay sau xử lý còn xuất hiện thêm thành phần Zeolit P1 (Na) với lượng khá lớn. Các pic xuất hiện khá rất rõ và mạnh ở $12,5^\circ$; $17,07^\circ$; $21,8^\circ$; $28,1^\circ$; $33,5^\circ$; $46,1^\circ$ được xác định đặc trưng cho Zeolit P1 (Na).

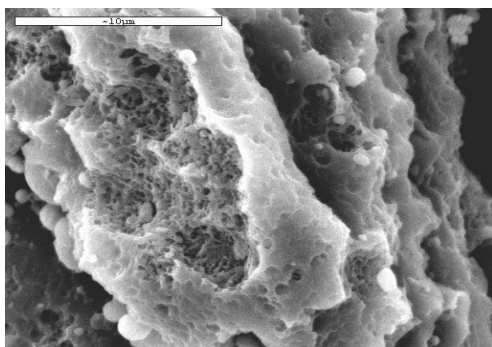


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X tro than bay sau xử lý.

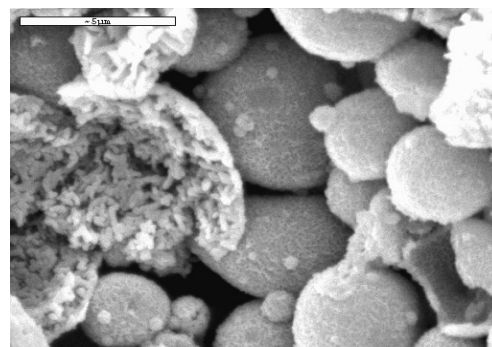
Dựa vào thư viện phổ, Zeolit P1 (Na) có công thức tổng cộng là $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(3,5-5,3)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Zeolit P1 (Na) kết tinh theo hệ mạng tetragonal với thông số mạng $a = b = c = 10,043 \text{ \AA}$. Bên cạnh thành phần chính Zeolit P1 (Na), có thể Zeolit Philicite với công thức tổng cộng là $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(3,3-5,3)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cũng đã được hình thành khi xử lý tro than bay bằng kiềm. Việc xác định hàm lượng của các Zeolit hình thành sau xử lý kiềm và nhiệt sẽ được tiến hành trong các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh vi điện tử quét SEM, hình 3a cho thấy trong tro than bay trước khi xử lý có tồn tại pha

vô định hình và có chứa các hạt thô, thường có góc cạnh và được bao phủ bởi một lớp thủy tinh vô định hình. Điều này giải thích tại sao phổ nhiễu xạ tia X, hình 1 của tro than bay chưa xử lý lại không rõ nét và đường nền không phẳng. Ngược lại, tro than bay sau khi xử lý, lớp thủy tinh vô định hình này mất đi, làm lộ rõ các hạt tròn, khá đồng đều và bề mặt hạt không bị che phủ bởi các chất khác, hình 3b. Đặc biệt, bên trong các hạt của vật liệu tro than bay sau xử lý được cấu thành từ nhiều hạt hình cầu và hình sợi có kích thước rất nhỏ. Điều này có nghĩa bề mặt hấp phụ của vật liệu là rất lớn.



a



b

Hình 3. Ảnh SEM của tro than bay trước (a) và sau (b) khi xử lý.

Hiệu quả tách chất của tro than bay xử lý kiềm. Các chất trong hỗn hợp M1 được tách ra khỏi cột sắc ký có chứa 0,5 gam tro than bay xử lý kiềm chủ yếu tập trung trong phân đoạn 2. Hiệu quả tách của cột đối với hỗn hợp M1 được

đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi chất, kết quả nêu trong bảng 2. Hiệu suất thu hồi các chất HCH, DDD, DDE, DDT tách trên cột là khá cao và ổn định, nằm trong khoảng từ 83,3% đến 89,5%.

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi chất trong hỗn hợp M1 trên cột tro than bay xử lý với kiềm (n = 3)

Chất nghiên cứu	Số đếm diện tích pic		Hiệu suất thu hồi (%)
	Chuẩn	Mẫu	
HCH	2133,097	1871,735	87,7
DDD	3701,015	3082,792	83,3
DDE	9123,811	8165,382	89,5
DDT	1,3496e4	1,1314e4	84,0

Các chất có trong hỗn hợp M2 được tách ra khỏi cột sắc ký có chứa 0,5 gam tro than bay xử lý kiềm chủ yếu tập trung ở phân đoạn 1. Hiệu suất thu hồi chất được nêu trong bảng 3. Hiệu suất thu hồi chất tính cho phân đoạn 1 nằm trong khoảng từ 51,28 - 88,23%.

Để phân tích các chất trong mẫu môi trường có nồng độ thấp, cỡ ppb hoặc ppt cho phép chấp nhận kết quả tách chất đạt hiệu suất thu hồi chất từ 40 - 130% /3/. Như vậy hiệu suất tách chất của cột sắc ký sử dụng tro than bay xử lý kiềm đối với những hỗn hợp M2 nằm trong khoảng từ 51,28 - 88,23% là chấp nhận được.

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi chất trong hỗn hợp M2 trên cột tro than bay xử lý với kiềm (n = 3)

Chất nghiên cứu	Đáp ứng detector		Hiệu suất thu hồi (%)	Chất nghiên cứu	Đáp ứng detector		Hiệu suất thu hồi (%)
	Chuẩn	Mẫu			Chuẩn	Mẫu	
				123478-HCDD	75	58	77,33
2378-TCDF	85	75	88,23	123678-HCDD	55	45	81,82
2378-TCDD	78	40	51,28	123789-HCDD	1,57e4	1,24e4	78,98
12378-PCDF	32	30	93,75	123789-HCDF	1,85e4	1,34e4	72,43
23478-PCDF	51	32	62,75	1234678-HCDF	2,19e4	1,35e4	61,64
12378-PCDD	50	28	56,0	1234678-HCDD	1,81e4	1,10e4	61,11
123478-HCDF	75	55	73,33	1234789-HCDF	1,79e4	1,31e4	73,18
123678-HCDF	72	55	76,39	Octa-CDD	1,47e4	1,00e4	68,03
234678-HCDF	75	56	74,67	Octa-CDF	2,16e4	1,53e4	70,83

Từ kết quả nêu trong bảng 2 và 3 cho thấy tro than bay được xử lý bằng kiềm có thể sử dụng làm chất hấp phụ trong tách chất phục vụ phân tích môi trường. Tuy nhiên, những kết quả thu được ở trên chỉ là kết quả nghiên cứu bước đầu, muốn có những đánh giá sâu hơn cần phải có những bước khảo sát tiếp theo.

4. Kết luận

Tro than bay được xử lý bằng kiềm 3,5M có khả năng sử dụng làm chất hấp phụ trong phân tích môi trường. Từ việc khảo sát phổ nhiễu xạ tia X và ảnh vi điện tử quét (SEM) đối với tro than bay sau xử lý kiềm nhận thấy sản phẩm tạo thành là một hỗn hợp các hạt rất nhỏ, hình cầu

và tương đối đồng đều; và trong đó có chứa chủ yếu là các hạt Quartz, Mullite và Zeolit P1 (Na). Tro than bay sau xử lý được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ và tách chất đối với hai hỗn hợp M1 và M2. Hiệu suất thu hồi chất đối với M1 là 83,3 đến 89,5%, đối với M2 là 51,28 đến 93,75%.

Tài liệu tham khảo

- [1] Kim Wan Bok, Synthetic of Na-P1 Zeolit from coal fly ash, *J. Ind. Eng. Chem.* (1997) 185.
- [2] Dioxin Quality Assurance Advisory Committee, Internal Quality Assurance Requirements for the Analysis of Dioxins in Environmental Samples, *Report EPS I/RM/23*, October 1992.
- [3] D.W. Break, *Zeolit Molecular sieves*, John Wiley & Sons. Inc, 1974.
- [4] E. Flanigen, L.B. Eyland, *Molecular Sieves Zeolit I*, Washington, D.C, 1971.
- [5] T. Henmi, Chemical conversion of coal as into sythetic Zeolit and its recycling, *Nyu Seramikkusu*, 10, 7 (1997) 54.
- [6] H.G. Jang, T. Fukuyame, T. Henmi, Effect of Additional ion-exchange material on hydroponics of Muskmelons, *J. of Shita* 8, 1(1996) 223.

Produce absorbent material from coal fly ash using in environmental analysis

Part 1. Produce absorbent material from coal fly ash

Do Quang Huy¹, Dam Quoc Khanh¹, Nghiem Xuan Truong², Nguyen Duc Hue¹

¹College of Sciences, VNU, ²Vietnam-Russian Tropical Center, VNU

Coal fly ash of Phalai Power Plant after treatment with 3.5M NaOH can be use as absobent material in environmental analysis. XRD patterns and SEM images of the product indicated that this material contain a very small and spherical beads. Quartz, Mullite and Zeolite P1 (Na) were the main components formed during the modification process.

It is clear that an excellent enrichment and seperation of the analytes of interest were obtained for M1 and M2 mixtures using the 300mm x 6mm glass column packed with 0.5 g of coal fly ash after alkaline treatment. The recovery of substances in M1 and M2 mixtures was 83.3 – 89.5% and 51.28 – 93.75%, appropriately.