

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG TRO BAY NHÀ MÁY NHIỆT ĐIỆN ĐỐT THAN TẦNG SÔI CFBC LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ XỬ LÝ NƯỚC

KS. Khổng Thị Giang, TS. Tạ Minh Hoàng,
ThS. Nguyễn Thị Tâm, KS. Phạm Bằng Hải, KS. Nguyễn Hồng Quang
TT. Thiết bị, Môi trường và An toàn lao động - Viện Vật liệu xây dựng

Nhân bài ngày 19/06/2014, chấp nhận đăng ngày 05/09/2014

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu bước đầu chế tạo tro bay CFBC thành vật liệu hấp phụ (VLHP) và khả năng hấp phụ xử lý một số chất ô nhiễm của tro bay trước và sau biến tính. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro bay CFBC bằng phương pháp thủy nhiệt với dung dịch hoạt hóa NaOH 1 - 2M; tỷ lệ tro bay/NaOH thay đổi dưới điều kiện nhiệt độ 90°C và thời gian khuấy 24h. Các phương pháp xác định tính chất của tro bay sau khi biến tính: Phân tích thành phần hóa (XRF); phân tích thành phần khoáng (XRD); ảnh chụp hiển vi điện tử (SEM). Đánh giá khả năng hấp phụ một số chất ô nhiễm của sản phẩm: diện tích bề mặt riêng (SSA); dung lượng hấp phụ với một số chất ô nhiễm Fe²⁺, Mn²⁺, As³⁺ và chất màu methyl da cam.

Từ khóa: CFB, tro bay, zeolite nhân tạo, xử lý nước, các kim loại nặng.

ABSTRACT

The paper presents initial results from CFBC fly ash into adsorbent and pollution adsorption ability of fly ash which after and before modifying. The fly ash underwent a hydrothermal activation with 1 - 2M NaOH solution; different proportion of fly ash / NaOH at 90°C for 24h. The experimental products were characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM), While X-Ray Fluorescence (XRF) was applied for the determination of their chemical composition. The products were evaluated in terms of specific surface area (SSA), adsorption capacity with Fe²⁺, Mn²⁺, As³⁺, and methyl orange pigment.

Keywords: CFB, coal fly ash, synthetic zeolites, water treatment, heavy metals.

1. Giới thiệu

Tro xỉ của các nhà máy nhiệt điện đốt than tầng sôi tuần hoàn (CFBC) thường phun trực tiếp đá vôi trong quá trình đốt để xử lý lưu huỳnh nên có hàm lượng CaO, SO₃ cao, ngoài ra tro bay ở một số nhà máy còn có hàm lượng mất khi nung (MKN) rất cao, vì vậy khó ứng dụng trong sản xuất xi măng, gạch... [1]. Hiện nay, hầu hết tro xỉ CFBC đều được chứa tại các hồ đang trở thành mối nguy hại lớn cho môi trường như nhà máy nhiệt điện Cao Ngạn, Na Dương.... Tro bay CFBC có chứa hàm lượng nhôm oxit và silic oxit, đồng thời còn một lượng lớn cacbon chưa cháy hết tạo thành các hạt rỗng có thể tạo thành vật liệu hấp phụ tiềm năng.

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro bay CFBC để xử lý chất màu, kim loại nặng.... Theo nghiên cứu của Shoabin Wang cùng các đồng nghiệp [2] hàm lượng mất khi nung trong tro bay có khả năng hấp phụ rất tốt các chất màu, khả năng hấp phụ chất màu không phụ thuộc vào thành phần hóa học hay thành

phần khoáng của tro bay ban đầu mà phụ thuộc chính vào hàm lượng MKN. Như vậy bản thân tro bay ban đầu đã có khả năng hấp phụ tùy nhiên để ứng dụng rộng rãi được trong lĩnh vực xử lý môi trường, tro bay thải cần được biến tính để có diện tích bề mặt cao hơn. Có 2 phương pháp biến tính tro bay [3,4,5]: phương pháp phân hủy nhiệt và phương pháp thủy nhiệt. Mục tiêu chính của cả hai phương pháp trên là hòa tan, chuyển hóa các thành phần nhôm oxit và silic hoạt tính nằm trong các khoáng và pha vô định hình thành zeolite có khả năng hấp phụ rất cao. Phương pháp thủy nhiệt thường được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi hơn. Trong nhiều nghiên cứu theo phương pháp thủy nhiệt, quá trình hoạt hóa tro bay thực hiện trong bình phản ứng, tác nhân phản ứng khác nhau NaOH hoặc KOH, nhiệt độ từ 100 - 200°C, thời gian từ 3 - 48h, tỷ lệ dung dịch/mẫu (1 - 20 ml/g) [4].

Hiện tại ở trong nước chưa có nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro bay CFBC. Việc tận dụng một chất thải để xử lý một chất thải khác là một điều rất có ích và

ý nghĩa trong việc xử lý ô nhiễm môi trường. Vì vậy cần có nghiên cứu bước đầu sử dụng tro bay đốt than tầng sôi CFBC làm vật liệu hấp phụ và đánh giá khả năng hấp phụ với một số chất ô nhiễm.

2. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm

2.1. Nguyên liệu và thiết bị thí nghiệm

- Nguyên liệu: Tro bay từ nhà máy nhiệt điện đốt than tầng sôi tuần hoàn có khử khí sunphua Cao Ngạn.

- Các hóa chất tinh khiết, xuất xứ Trung Quốc: NaOH, FeSO₄.7H₂O, MnSO₄.H₂O, oxit As₂O₃ và metyl da cam...

- Bình thí nghiệm phản ứng thủy nhiệt do nhóm đề tài tự chế tạo bằng thép không gỉ, thể tích 1L.

- Máy khuấy, tủ sấy và các dụng cụ thí nghiệm cần thiết khác.

2.2. Phương pháp thí nghiệm

2.2.1. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ tro bay: phương pháp thủy nhiệt

Thí nghiệm chế tạo (biến tính) VLPH từ tro bay: Khuấy dung dịch NaOH và tro bay theo các tỉ lệ khác nhau ở nhiệt độ ≈ 90°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 rửa sản phẩm tro bay sau biến tính đến pH ≈ 7 - 8. Lọc, sấy sản phẩm ở 80°C đến khối lượng không đổi. Sản phẩm được bảo quản trong bình hút ẩm.

Tiến hành phân tích thành phần khoáng (XRD) các mẫu tro bay sau biến tính, lựa chọn mẫu thích hợp cho các thí nghiệm tiếp theo: phân tích thành phần hóa (XRF); ảnh chụp hiển vi điện tử (SEM); diện tích bề mặt riêng (SSA).

Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần hóa và khoáng tro bay Cao Ngạn

Thành phần hóa*	% Khối lượng	Thành phần khoáng*	% Khối lượng
<i>Phân tích hóa ướt và XRF</i>		<i>Phân tích XRD</i>	
Mất khi nung	22,50	Quartz SiO ₂	8
SiO ₂	25,40	Anhydrite CaSO ₄	16
Fe ₂ O ₃	10,60	Hematite Fe ₂ O ₃	9
Al ₂ O ₃	12,50	Albite Na(AlSi ₃ O ₈)	2
CaO	14,90	Ettringite	3
MgO	0,75	Calcite CaCO ₃	2
SO ₃	10,90	Sodium Silicate Na ₂ SiO ₃	-
K ₂ O	1,12	Pha vô định hình	60
Na ₂ O	0,00		
TiO ₂	0,49	Tỷ lệ Si/Al	6,65
P ₂ O ₅	0,86	Tỷ lệ H ₂ O/Al – Lượng kiềm hóa tan hết (SiO ₂ và Al ₂ O ₃) /1g tro bay	227
* Phân tích thành phần hóa tại Viện VLXD		* Phân tích thành phần khoáng tại Viện VLXD	
Phân tích nguyên tố độc hại ICP - MS **			
As		221,5 mg/kg	
Mn		1543 mg/kg	
** Phân tích tại Viện Công nghệ Môi trường VN			

Bảng 2. Ký hiệu mẫu tro bay trước và sau biến tính

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ dung dịch NaOH/tro bay (ml/g)	Tỷ lệ H ₂ O/Al	Thời gian (giờ)	Nhiệt độ °C
GTB	-	-	-	-
GTB 20.1.24	20	453,4	24	90
GTB 10.1.24	10	226,7	24	90

Bảng 3. Kết quả phân tích thành phần hóa học của tro bay GTB và GTB 10.1.24

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	GTB	GTB 10.1.24
1	Mất khi nung	%	22,50	30,45
2	SiO ₂	%	25,40	29,32
4	Al ₂ O ₃	%	12,50	8,92
5	CaO	%	14,90	15,96
7	SO ₃	%	10,90	0,56
9	Na ₂ O	%	0,00	0,77

2.2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ của tro bay trước và sau khi biến tính

Các bước tiến hành khảo sát so sánh khả năng hấp phụ của tro bay trước và sau biến tính, xác định dung lượng hấp phụ cực đại của chất hấp phụ theo mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir:

- Xác định khả năng hấp phụ của tro bay trước và sau biến tính với ion kim loại Fe²⁺, Mn²⁺ ở điều kiện pH từ 2 - 5; ion kim loại As³⁺ và chất màu metyl da cam ở điều kiện pH ≈ 7.

- Xác định dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} tại khoảng thời gian và pH hấp phụ tối ưu.

Pha các dung dịch chứa ion Fe²⁺, Mn²⁺, As³⁺ và chất màu có nồng độ thấp hơn từ dung dịch gốc. Tỷ lệ chất hấp phụ/dung dịch ô nhiễm là: 10g/L.

3. Kết quả nghiên cứu

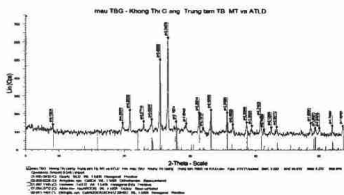
3.1. Vật liệu hấp phụ từ tro bay

Phân tích thành phần khoáng, hòa:

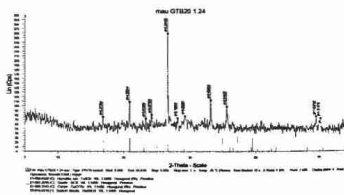
Phổ nhiễu xạ tia X của tro bay trước xử lý bao gồm các pha vô định hình, tinh thể, trong đó tinh thể gồm quartz, hematite, albite, ettringite, calcite và đặc biệt một lượng lớn anhydrite lên đến 16%. Đối với tất cả các mẫu tro bay sau biến tính kiềm, một số các pic tinh thể albite, ettringite, anhydrite CaSO₄ không còn và xuất hiện thêm pic mới. Như vậy hàm lượng Si - Al trong albite, ettringite dễ hòa tan hoàn toàn trong dung dịch kiềm. Kết hợp với bảng 3 thành phần hóa học của tro bay trước và sau biến tính: hàm lượng SiO₂, Al₂O₃ và MKN đều tăng so với ban đầu, riêng hàm lượng SO₃ trong vật liệu hấp phụ từ tro bay giảm mạnh, chứng tỏ SO₄²⁻ trong quá trình khuấy trộn, lọc rửa đã bị kiềm rửa trôi hết trong khi hàm lượng CO₃²⁻ không bị kiềm rửa trôi nên tổng % khối lượng calcite trong các mẫu tro bay sau biến tính đối với mẫu tro bay ban đầu đều tăng.

Các khoáng trong tro bay dưới tác dụng của kiềm có thể bị hòa tan theo thứ tự: vô định hình > quartz > mullite,

quartz và mullite là hai khoáng khó hòa tan nhất [4]. Mẫu tro bay sau biến tính GTB 20.1.24 với tỷ lệ H₂O/Al ban đầu lớn hơn có thể hòa tan khoáng quartz, hàm lượng pha tinh thể quartz giảm so với mẫu tro bay trước khi xử lý.

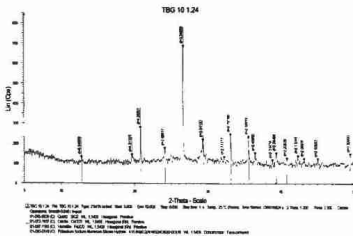


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của tro bay ban đầu



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của tro bay sau biến tính GTB 20.1.24

Mẫu tro bay sau biến tính GTB 10.1.24 xuất hiện pic tinh thể Sodium Silicate Na₂SiO₃ - sản phẩm của phản ứng giữa kiềm với oxit silic, mẫu tro bay sau biến tính GTB 10.1.24 xuất hiện pic tinh thể Potassium Sodium Aluminum Silicate Hydrate K_{15,8}Na_{0,2}(Al₁₆Si₂₄O₈₀)(H₂O)₁₆ - một loại tinh thể zeolite (vật liệu hấp phụ có dung lượng hấp phụ cao) đã được hình thành, tuy nhiên pic xuất hiện chưa rõ và mạnh.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của tro bay sau biến tính GTB 10.1.24

Với các mẫu thí nghiệm hàm lượng pha vô định hình đều tăng so với mẫu tro bay ban đầu, dung dịch kiểm đã hòa tan các pha chứa Si - Al và chưa đủ nồng độ quá bão hòa hoặc chưa kịp kết tinh khoáng mới nên đều nằm lại ở pha vô định hình.

Thông qua kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X, nhóm đề tài lựa chọn mẫu tro bay sau biến tính GTB 10.1.24 có hàm lượng pha vô định hình nhỏ nhất và có xuất hiện khoáng zeolite mới cho các bước nghiên cứu tiếp theo.

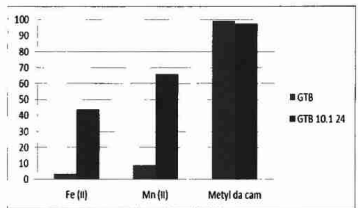
Từ Hình 4 và Bảng 4 có thể thấy trong tro bay trước khi biến tính có tồn tại các hạt thô được bao phủ bởi một lớp vô định hình. Sau phản ứng thủy nhiệt bằng dung dịch kiềm, cấu trúc vật liệu tro bay sau biến tính trở nên lỗ lôm hơn, xuất hiện các tinh thể hình que có kích thước

nhỏ hơn và không đồng nhất. Điều này có nghĩa bề mặt hấp phụ của tro bay sau biến tính so với ban đầu sẽ tăng lên. Theo bảng 4, diện tích bề mặt tro bay sau biến tính tăng tăng gấp 3,5 lần so với nguyên liệu tro bay ban đầu.

3.2. Khả năng hấp phụ của tro bay trước và sau khi biến tính

Kết quả thí nghiệm khả năng hấp phụ của tro bay trước và sau biến tính cho thấy:

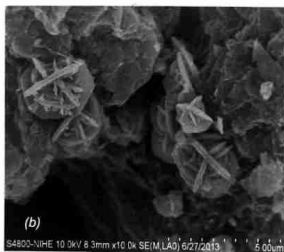
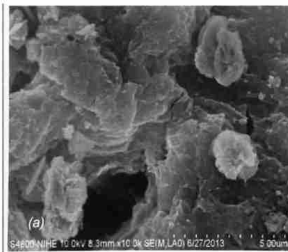
- Tro bay sau biến tính có khả năng hấp phụ được các ion Fe^{2+} , Mn^{2+} và chất màu chất màu metyl da cam tốt hơn tro bay ban đầu.
- Tro bay trước và sau biến tính đều không có khả năng hấp phụ ion As^{3+} .
- Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} đối với kim loại Fe^{2+} và Mn^{2+} như bảng 5.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của tro bay sau biến tính GTB 10.1.24

Bảng 4. Diện tích bề mặt của tro bay trước và sau biến tính

Vật liệu hấp phụ	Đơn vị	GTB	GTB 10.1.24
Diện tích bề mặt riêng	m ² /g	18,59	65,27



Hình 4. Ảnh SEM của tro bay trước (a) và sau biến tính (b)

Bảng 5. Dung lượng hấp phụ cực đại của tro bay sau biến tính đối với Fe²⁺ và Mn²⁺

Vật liệu hấp phụ	Diện tích bề mặt riêng	Dung lượng hấp phụ
VLHP chế tạo từ tro bay CFBC	65,27 m ² /g	- q _{max} Fe ²⁺ : 31,25 mg/g - q _{max} Mn ²⁺ : 40 mg/g

4. Kết luận

Đề tài đã chế tạo chất hấp phụ từ tro bay nhiệt điện đốt than tầng sôi tuần hoàn có khử khí sunphua theo phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu sản phẩm vật liệu hấp phụ có tính chất: diện tích bề mặt riêng: 65,27 m²/g; dung lượng hấp phụ cực đại của Fe²⁺: q_{max} = 31,25 mg/g; Mn²⁺: q_{max} = 40 mg/g. Hấp phụ tốt methyl da cam; không hấp phụ được As³⁺.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. TS. Tạ Minh Hoàng. Nghiên cứu đề xuất giải pháp sử dụng tro xỉ nhiệt điện đốt than tầng sôi tuần hoàn khử lưu huỳnh sản xuất vật liệu xây dựng. Viện Vật liệu xây dựng.

[2]. Shoabin Wang, Yashveersingh Boyjoo, Ali Choueib, Esther Ng, Hongwei Wu and Zonghua Zhu. Technical Note: Role of Unburnt Carbon in Adsorption of dyes on fly ash Australia, 2005

[3]. Nikolaos Koukousas, ... Characterization of CFBC coal fly ash zeolitic materials and their potential use in wastewater treatment, 2009 Worl of coal ash, 2009 in Lexington, KY, USA

[4]. X Querol, N Moreno, ... Synthesis of Zeolites from coal fly ash: an overview. Insitute of Earth Science "Taume Almera", SCIC, C/ Luis Sole Sobarrng, s/n, 08028 Barcelona, Spain, 30/1/2002.

[5]. Hamzah Fansuri, Deborah Prichard, Dong-ke Zhang. Manufacture of low-grade zeolites from fly ash for fertliser applications Curtin University of Technology.