

## Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất

Trang diện tử: <http://tapchi.humg.edu.vn>

# Chiết xuất SiO<sub>2</sub> tinh khiết từ tro nhà máy nhiệt điện than

Vũ Đình Hiếu<sup>1,\*</sup>, Bùi Hoàng Bắc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Mỏ, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam

<sup>2</sup> Khoa Khoa học Địa chất, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam

### THÔNG TIN BÀI BÁO

### TÓM TẮT

#### Quá trình:

Nhận bài 14/11/2018  
Chấp nhận 20/12/2018  
Đăng online 28/02/2019

#### Từ khóa:

Tro thải  
Chiết suất  
SiO<sub>2</sub>

*Trong nghiên cứu này, SiO<sub>2</sub> tinh khiết được chiết xuất từ tro nhà máy nhiệt điện sau khi tổng hợp aluminosilicate. Các điều kiện tối ưu để thu được SiO<sub>2</sub> tinh khiết là nhiệt độ 200°C, tỷ lệ tro/NaOH là 1:30, thời gian phản ứng là 24 giờ. Việc chiết xuất thành công SiO<sub>2</sub> từ tro thải là một cách hiệu quả để tận dụng nguồn tro thải và bảo vệ môi trường.*

© 2019 Trường Đại học Mỏ - Địa chất. Tất cả các quyền được bảo đảm.

## 1. Mở đầu

Hiện nay, cả nước có 19 nhà máy nhiệt điện đang hoạt động, với công suất phát điện gần 14.500 MW, mỗi năm thải khoảng 15 triệu tấn tro, trong đó lượng tro bay chiếm 75%. Dự kiến sau năm 2020, với 43 nhà máy, sẽ thải ra hơn 30 triệu tấn tro/năm, hầu hết các nhà máy chỉ có bãi thải chứa trong khoảng 5 năm và chủ yếu là chôn lấp. Hiện nay, tái sử dụng tro thải chủ yếu phục vụ cho các ngành như phụ gia sản xuất xi măng, sản xuất bê tông, gạch không nung, vật liệu làm đường, vật liệu san lấp. Tuy nhiên, tái sử dụng tro để sản xuất các vật liệu có giá trị kinh tế cao còn hạn chế. Do các thành phần chính của tro bay chủ yếu là SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nên một số phương pháp đã được thực hiện để giảm thiểu tác động môi trường từ tro bay cũng như tái chế 2 loại ôxít này một cách hiệu quả để chế tạo thành các vật liệu xốp có cấu trúc nano là

rất cần thiết và hữu ích. Mặt khác, các vật liệu xốp có cấu trúc nano với các chức năng tiên tiến có kích thước lỗ đồng đều, diện tích bề mặt lớn và kết nối đã tìm thấy nhiều ứng dụng như tinh chế, xúc tác, hấp phụ, hỗ trợ, thiết bị điện tử và cảm biến (Misran, 2007; El-Safty, 2011; Kumar, 2001; Adjdair, 2009) và kiểm soát độ ẩm (Vu, 2011), nó cũng được sử dụng để hấp thụ các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) từ không khí, nitrobenzene, phenol, và hấp thụ kim loại từ nước thải (Minmin, 2013).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xem xét cách chiết xuất dung dịch SiO<sub>2</sub> tinh khiết một cách hiệu quả từ tro thải sau khi hong nước tổng hợp aluminosilicate. Một số nhà nghiên cứu đã cố gắng chiết xuất SiO<sub>2</sub> tinh khiết từ tro bay than để tổng hợp zeolite (Nam, 2014; Huyền, 2012), nhưng không lấy SiO<sub>2</sub> tinh khiết làm sản phẩm cuối cùng. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là thiết lập điều kiện tối ưu cho chiết xuất SiO<sub>2</sub> tinh khiết và xác định các yếu tố, kiểm soát độ tinh khiết và số lượng của SiO<sub>2</sub> được chiết xuất. Các kết quả có thể được áp dụng để tái chế hiệu quả một lượng lớn

\*Tác giả liên hệ

E - mail: [vudinhhiieu@humg.edu.vn](mailto:vudinhhiieu@humg.edu.vn)

tro thải từ các nhà máy nhiệt điện đốt than.

## 2. Vật liệu và thí nghiệm

### 2.1. Vật liệu ban đầu

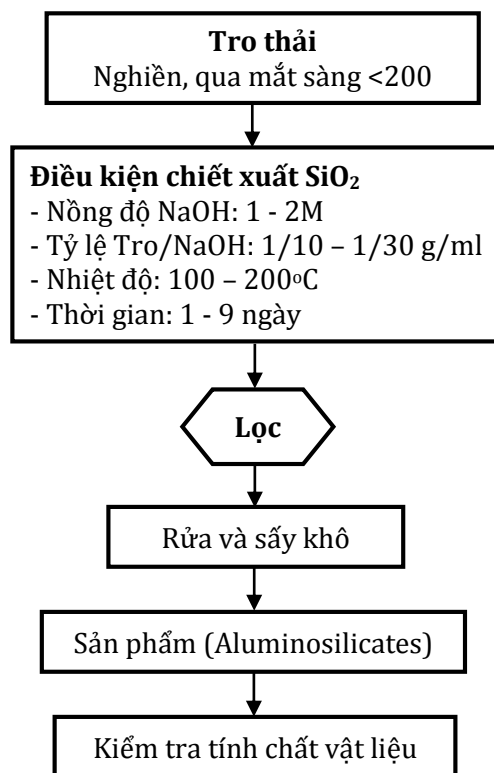
Các mẫu tro thải trong nghiên cứu này được thu thập từ nhà máy nhiệt điện Uông Bí tại thành phố Uông Bí, tỉnh Quảng Ninh. Tại nhà máy, tro thải có 2 phương pháp làm mát sau khi đốt và được chia làm 2 loại (loại một được làm lạnh nhanh bằng nước - WCS, loại 2 được làm mát bằng không khí - ACS). Nhóm nghiên cứu lấy mẫu của cả 2 loại, sau đó mẫu được nghiền thành các hạt nhỏ bằng cách sử dụng máy nghiền bi trong 15 phút và trộn kỹ. Bột có kích thước hạt dưới 75  $\mu\text{m}$  được sử dụng để tổng hợp vật liệu xốp và để tách  $\text{SiO}_2$  trong các bước tiếp theo. Bên cạnh đó, mẫu tro bay của nhà máy nhiệt điện Cẩm Phả, thành phố Cẩm Phả, Quảng Ninh cũng được lấy để so sánh.

### 2.2. Chiết xuất $\text{SiO}_2$

Thí nghiệm được hình thành bởi 25 loại bột tro thải, mỗi loại khoảng từ 3,3~30g và dung dịch NaOH được trộn theo các tỷ lệ xác định (1:10, 1:20 và 1:30) được đưa vào nung ở các nhiệt độ khác nhau (100°C, 150°C và 200°C) trong thời gian phản ứng khác nhau (1~9 ngày) trong hệ thống nồi hấp. Nồng độ của dung dịch NaOH cũng được thử nghiệm với các trường hợp khác nhau 1,2 và 5 M. Dung dịch sau phản ứng sau đó được lọc qua màng 0,45. Các sản phẩm thu được bao gồm dư lượng rắn và dung dịch giàu Si còn lại. Dư lượng chất rắn chứa Si và Al được rửa bằng nước cất nhiều lần và sấy khô ở nhiệt độ 100°C trong 1 ngày. Nồng độ của Si và Al trong dung dịch được xác định bằng cách sử dụng phương pháp quang phổ tử ngoại (UV) để kiểm tra độ tinh khiết và lượng Si và Al trong dung dịch. Sơ đồ thí nghiệm cho quá trình chiết xuất  $\text{SiO}_2$  được trình bày trong Hình 1.

### 2.3. Đặc điểm thí nghiệm

Các đặc tính của tro thải và vật liệu chiết xuất được xác định bằng cách sử dụng các kỹ thuật khác nhau như phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử (SEM), quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX), Hồng ngoại biến đổi quang phổ (FT-IR), và đo diện tích bề mặt, tỷ lệ lỗ rỗng



Hình 1. Sơ đồ khối triết xuất  $\text{SiO}_2$  từ tro thải.

trong vật liệu (BET).

Các mẫu nhiễu xạ của tro thải và vật liệu cũng được đo bằng máy đo nhiễu xạ bột mô hình Mac Science MXP-3 với bức xạ Cu-K $\alpha$  ở 40 kV và 30 mA. Tất cả các mẫu được quét từ 2 đến 70°C với tỷ lệ 20 min. Các pha tinh thể của vật liệu trình bày trong mẫu được xác định bằng cách sử dụng phần mềm hỗn hợp tiêu chuẩn nhiễu xạ bột (JCPDS). Tỷ lệ phần trăm tương đối của các khoáng chất tổng hợp được tính bằng phương pháp FULLPAT cho các mẫu XRD. Các đặc tính hình thái và các yếu tố chính của của tro thải và sản phẩm được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) với quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX, JMS 5800). Phổ FT-IR cho các khoáng chất tổng hợp thu được ở chế độ truyền trên các viên có chứa hỗn hợp ép khoảng 1,5 mg mẫu và 100 mg KBr. Phổ IR được ghi lại trong phạm vi từ 4000 đến 400  $\text{cm}^{-1}$  (Perkin Elmer) với 200 lần quét. Diện tích bề mặt cụ thể của các sản phẩm có chứa zeolit được đo từ sự hấp phụ khí  $\text{N}_2$  ở 77 K bằng cách sử dụng dụng cụ NOVA 3200 BET.

## 3. Kết quả và đánh giá

### 3.1. Đặc điểm tro thải

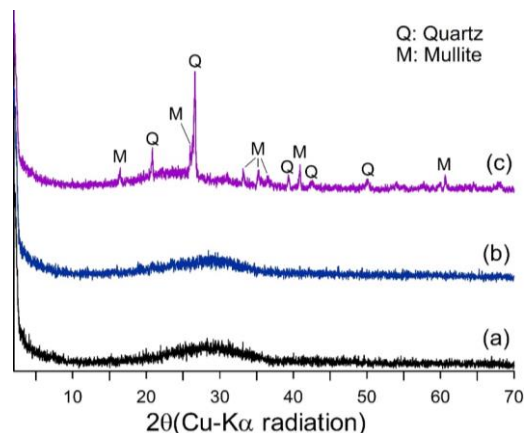
Thành phần hóa học của 2 mẫu tro xỉ làm lạnh bằng không khí (ACS) và làm lạnh bằng nước (WCS) được trình bày trong Bảng 1. Kết quả cho thấy rằng thành phần chính chủ yếu là  $\text{SiO}_2$  (45,68 ~ 47,07%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,25 ~ 12,40%),  $\text{CaO}$  (10,80 ~ 16,14%) và một ít oxit Fe, Mg, Na, Mg, K, P, Ti, v.v ... Hàm lượng  $\text{CaO}$  cao có thể là do thêm vôi vào trong quá trình đốt lò. Một số khác biệt về thành phần khối lượng giữa ACS và WCS có lẽ là do tính không đồng nhất của than được đưa vào lò. Tro bay được đặc trưng bởi  $\text{SiO}_2$  tương đối cao (49,97 wt.%) và hàm lượng  $\text{CaO}$  thấp (3,59 wt.%).

Bảng 1. Thành phần hoá học của tro xỉ và tro bay từ nhà máy nhiệt điện than.

| Thành phần              | Tro xỉ (wt. %)          |                    |       | Tro bay (wt. %) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------|-------|-----------------|
|                         | Làm lạnh bằng không khí | Làm lạnh bằng nước |       |                 |
| $\text{SiO}_2$          | 45.68                   | 47.07              | 49.97 |                 |
| $\text{TiO}_2$          | 0.66                    | 0.33               | 1.38  |                 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 10.25                   | 12.40              | 21.64 |                 |
| $\text{FeO}^*$          | 6.20                    | 3.13               | 8.35  |                 |
| $\text{MgO}$            | 2.80                    | 3.66               | 1.42  |                 |
| $\text{MnO}$            | 0.28                    | 0.78               | 0.23  |                 |
| $\text{CaO}$            | 16.14                   | 10.80              | 3.59  |                 |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 7.56                    | 9.07               | 0.56  |                 |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0.99                    | 0.75               | 2.83  |                 |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 4.65                    | 5.01               | 3.64  |                 |
| $\text{V}_2\text{O}_5$  | 0.34                    | 0.64               | 0.49  |                 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 1.24                    | 0.85               | 2.01  |                 |
| $\text{NiO}$            | 0.52                    | 1.34               | 0.74  |                 |
| $\text{ZnO}$            | 1.87                    | 1.55               | 2.39  |                 |
| $\text{PbO}$            | 0.80                    | 1.33               | 0.77  |                 |

\* Thành phần Fe được tính như  $\text{FeO}$ .

Hình 2a và 2b cho thấy sự hiện diện của một lượng lớn các cấu trúc vô định hình trong mẫu (không có đỉnh trong hình) ACS và WCS. Tuy nhiên, mẫu XRD của tro thải cho thấy một đỉnh cao trong khoảng từ 20 đến 35 của Quarts, và một số đỉnh thấp hơn của Mullite trong tro bay (Hình 2c), điều này khẳng định sự tồn tại của thạch anh ( $\text{SiO}_2$ ) và mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) là các pha tinh thể chính trong mẫu (Hình 2c). Hàm lượng  $\text{SiO}_2$  cao trong thành phần hóa học và sự xuất hiện của một lượng lớn aluminosilic vô định hình trong các mẫu khẳng định mạnh mẽ rằng tro bay, tro xỉ (ACS và WCS) là nguồn tiềm năng lớn có thể làm nguyên liệu tái chế hiệu quả thông qua tổng hợp aluminosilicate và chiết xuất  $\text{SiO}_2$  tinh khiết.



Hình 2. Kết quả XRD từ vật liệu đầu vào (a) Tro xỉ làm lạnh từ không khí, (b) Tro xỉ làm lạnh từ nước, (c) tro bay.

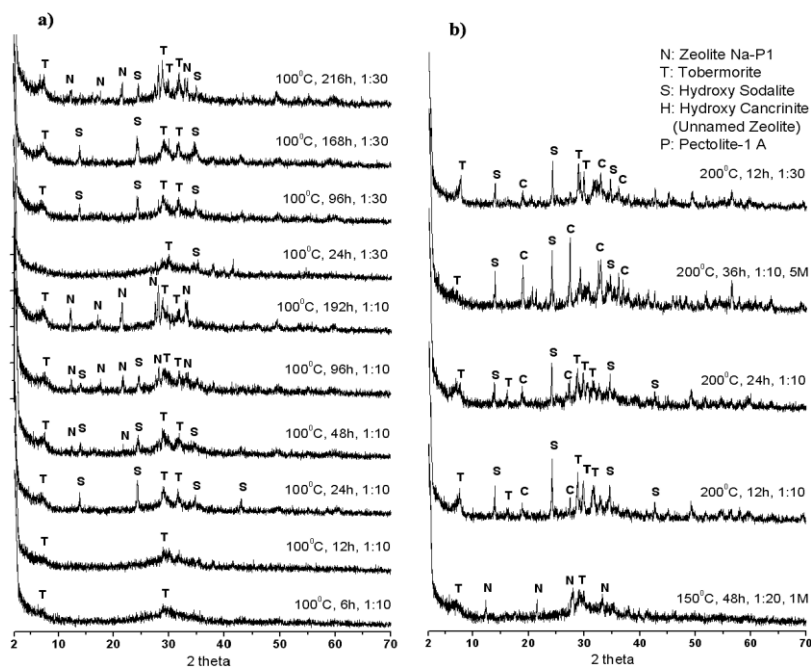
### 3.2. Đặc điểm của sản phẩm

Các loại tinh thể và tỷ lệ phần trăm của từng loại trong sản phẩm thu được đã được xác định bằng phân tích XRD và được coi là các yếu tố tiềm năng để kiểm soát độ tinh khiết và số lượng của dung dịch  $\text{SiO}_2$  chiết xuất, các dư lượng này được xác định trong hình 3 và 4. Các thành phần chính trong sản phẩm là tobermorite ( $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), pectolite-1A ( $\text{NaCa}_2\text{HSi}_3\text{O}_9$ ), Na-P1 hydroxycancrinite ( $\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) và Hydroxysodalite ( $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), tỷ lệ phần trăm của các khoáng chất này được liệt kê trong Bảng 2. Trong đó: Tobermorite là silicat giàu Ca, được quan sát là thành phần chính trong hầu hết sản phẩm khi điều chế cho cả ACS và WCS (7,8 ~ 38,5%), ngoại trừ các điều kiện ở 200°C trong 72 giờ đối với WCS (số 22 và 24 trong Bảng 2). Tiếp đó pectolite-1A, một silicat giàu Ca khác được xác định là thành phần chính (20,6 ~ 31,7%), giải thích cho vấn đề này, có khả năng tobermorite đã được chuyển thành pectolite-1A bằng cách tăng thời gian phản ứng ở 200°C. Sự xuất hiện của các thành phần giàu Ca được giải thích là do quá trình đốt than đã cho thêm đá vôi vào để làm tăng độ tro của than, tăng khả năng giữ nhiệt cho than. Thêm vào đó, Hydroxysodalite (8,6 ~ 22,2%) và zeolite Na-P1 hydroxycancrinite (3,9 ~ 12,4%) được tìm thấy trong hầu hết các sản phẩm ở điều kiện nhiệt độ phản ứng là 100°C, trong khi Na-P1 hydroxycancrinite chỉ được xác định là thành phần chính trong điều kiện ở 200°C cho cả hai ACS (24,4 ~ 41,9%) và WCS (12,4 ~ 31,2%) (Hình 3, 4

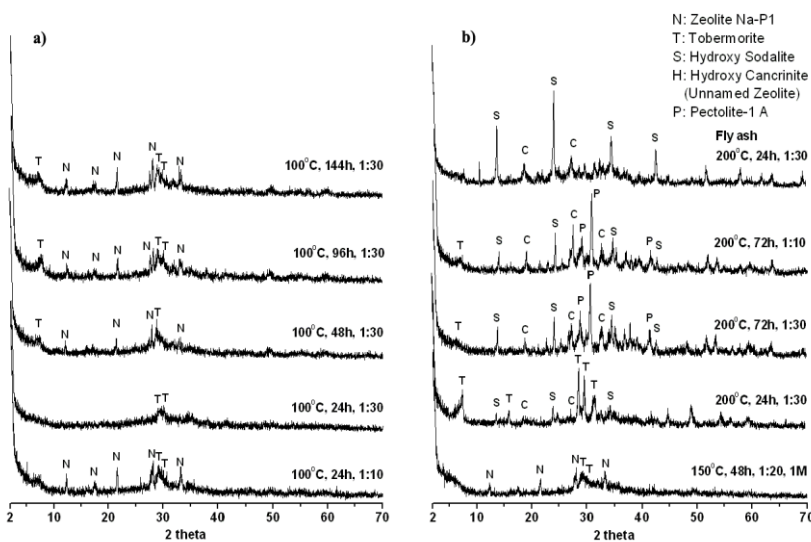
và Bảng 2).

Từ Bảng 2 cho thấy, ở nhiệt độ 200°C (mẫu 12-15 đối với ACS và 22-25 đối với WCS) tất cả các mẫu thí nghiệm đều xuất hiện H<sup>4</sup> (hydroxycancrinite, PDF 31-1270) với giá trị từ 24,4 ~ 39,1% đối với ACS và 12,4 ~ 31,2% đối với WCS. Trong đó, tại mẫu thí nghiệm số 14 của ACS (có điều kiện 200°C, tỷ lệ 1:10, 36 giờ, NaOH 5M) có giá trị H<sup>4</sup> (hydroxycancrinite, PDF 31-1270) lớn nhất với giá trị là 41,9%. Khi so sánh với các giá trị

ở nhiệt độ 100 - 150°C cho thấy rằng sự hoà tan và kết tinh phản ứng hoạt động mạnh hơn nhiều ở nhiệt độ 200°C. Khi xét về tỷ lệ tro thải và NaOH trong sản phẩm (1:10; 1:20; 1:30) cho thấy không có nhiều sự khác biệt về giá trị cấu trúc tạo thành. Trong tất cả các mẫu thí nghiệm, chỉ có tro bay (mẫu 25) hình thành H<sup>4</sup> (Hydroxycancrinite, PDF 31-1270) ở giá trị lớn nhất với 71,6% tương ứng với một lượng Tobermorite (7,8%) ở 200°C, 24 giờ, tỷ lệ 1:30, và NaOH 2M, đây có thể là do có



Hình 3. Kết quả XRD của các loại sản phẩm với các điều kiện khác nhau của tro xỉ làm lạnh từ không khí.



Hình 4. Kết quả XRD của các loại sản phẩm với các điều kiện khác nhau của tro xỉ làm lạnh từ nước.

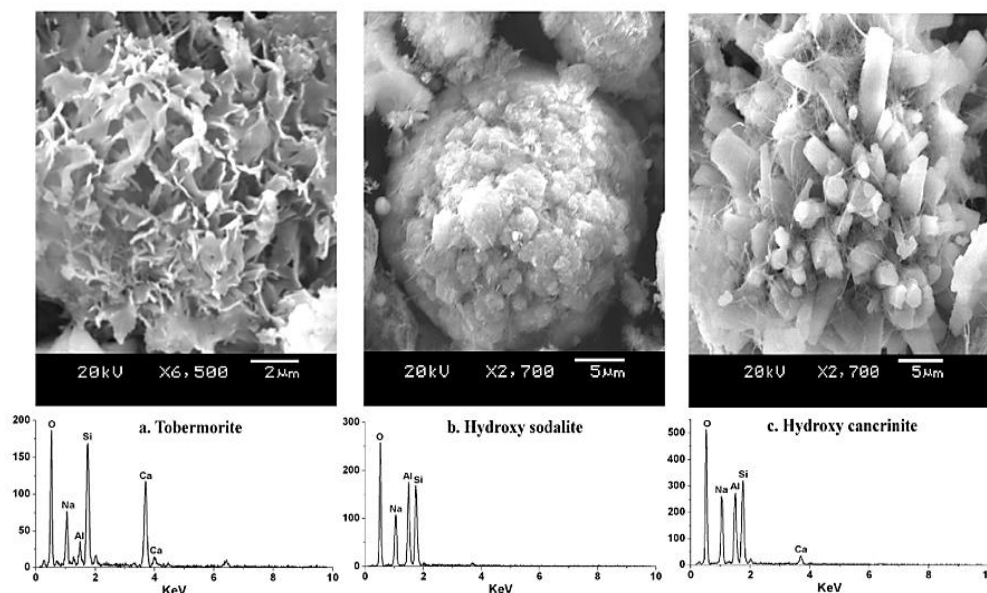
sự khác biệt về thành phần khối của tro bay và tro xỉ. Hầu hết các mẫu XRD cho thấy một đỉnh nhỏ trong khoảng từ 20 đến 35, điều này khẳng định rằng một lượng đáng kể các cấu trúc vô định hình vẫn luôn tồn tại trong sản phẩm.

Cấu trúc và hình dạng thành phần trong vật liệu sản phẩm cũng được nhận biết bằng kính hiển vi điện tử (SEM) và dữ liệu nhận biết hoá học (EDX). Kết quả từ Hình 5 cho thấy 3 loại cấu trúc nổi bật được nhận biết đó là HS<sup>1</sup> (Hydroxysodalite), T<sup>2</sup> (Tobermorite), và H<sup>4</sup> (Hydroxycancrinite). Trong đó, HS<sup>1</sup>

(Hydroxysodalite) xuất hiện lớn nhất ở mẫu số 3 trong Bảng 2 và Hình 5b với điều kiện ở 100°C, tỷ lệ 1:10, 24 giờ và NaOH 2M cho ACS. T<sup>2</sup> (Tobermorite) là một loại Aluminosilicate giàu Ca ở mẫu số 23 trong Bảng 2 và Hình 5a với điều kiện ở 200°C, tỷ lệ 1:30, 24 giờ, và NaOH 2M cho WCS. H<sup>4</sup> (Hydroxycancrinite) xuất hiện ở mẫu số 14 và 25 trong Bảng 2 và Hình 5c với điều kiện 200°C, tỷ lệ 1:10, 36 giờ, và NaOH 5M đối với ACS. Nhìn chung, hầu hết các vật liệu tổng hợp thu được cho thấy các dạng tinh thể với kích thước khác nhau, nhưng không điển hình, và lượng chất thải rắn

Bảng 2. Tổng hợp điều kiện thí nghiệm, phần trăm sản phẩm và lượng SiO<sub>2</sub> thu được. <sup>1</sup>Hydroxysodalite (PDF 41-0009), <sup>2</sup>Tobermorite (PDF 19-0050, 19-1364), <sup>3</sup>Zeolite Na-P1 (PDF 39-0219), <sup>4</sup>Hydroxycancrinite (PDF 46-1457) hoặc Unnamed zeolite (PDF 31-1270), và <sup>5</sup>Pectolite-1A (PDF 33-1223).

| TT  | Điều kiện thí nghiệm                   | Thành phần sản phẩm |                |                |                |                | Nồng độ dung dịch |        | SiO <sub>2</sub> |
|---|--|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|--------|------------------|
|   | Nhiệt độ-Mẫu-Tỷ lệ<br>-Thời gian- NaOH | HS <sup>1</sup>     | T <sup>2</sup> | N <sup>3</sup> | H <sup>4</sup> | P <sup>5</sup> | Si                | Al     | Hiệu suất        |
|   | [(°C)-(g)-(g/ml)-(h)-(M)]              | (%)                 | (%)            | (%)            | (%)            | (%)            | (mg/l)            | (mg/l) | (%)              |
| <i>I. Tro xỉ làm lạnh bằng không khí (ACSs)</i> |  |                     |                |                |                |                |                   |        |                  |
| 1   | 100-10-1:10-6-2                        | -                   | 8.99           | -              | -              | -              | 745.0             | 59.5   | 3.94             |
| 2   | 100-10-1:10-12-2                       | -                   | 11.35          | -              | -              | -              | 728.3             | 48.0   | 3.85             |
| 3   | 100-10-1:10-24-2                       | 22.16               | 14.54          | -              | -              | -              | 774.9             | 20.2   | 4.09             |
| 4   | 100-10-1:10-48-2                       | 12.31               | 13.11          | 3.86           | -              | -              | 716.7             | 19.4   | 3.79             |
| 5   | 100-10-1:10-96-2                       | 8.59                | 9.5            | 5.9            | -              | -              | 770.3             | 8.3    | 4.07             |
| 6   | 100-10-1:10-192-2                      | -                   | 14.77          | 12.37          | -              | -              | 581.5             | 3.1    | 3.07             |
| 7   | 100-20-1:30-24-2                       | -                   | 8.45           | -              | -              | -              | 491.6             | 56.9   | 7.79             |
| 8   | 100-3.3-1:30-96-2                      | 15.36               | 15.17          | -              | -              | -              | 888.9             | 4.3    | 14.23            |
| 9   | 100-3.3-1:30-168-2                     | 20.01               | 15.17          | -              | -              | -              | 456.0             | 8.4    | 7.30             |
| 10  | 100-3.3-1:30-216-2                     | 8.58                | 22.15          | 8.72           | -              | -              | 452.6             | 4.3    | 7.24             |
| 11  | 150-25-1:20-48-1                       | -                   | 13.64          | 8.86           | -              | -              | 1203.0            | 9.7    | 12.70            |
| 12  | 200-30-1:10-12-2                       | -                   | 27.93          | -              | 39.12          | -              | 1056.0            | 2.4    | 5.58             |
| 13  | 200-30-1:10-24-2                       | -                   | 17.55          | -              | 24.37          | -              | 845.7             | 3.4    | 4.47             |
| 14  | 200-30-1:10-36-5                       | -                   | 7.8            | -              | 41.87          | -              | 584.3             | -      | 3.09             |
| 15  | 200-10-1:30-12-2                       | -                   | 28.81          | -              | 28.44          | -              | 988.7             | 5.3    | 15.67            |
| <i>II. Tro xỉ làm lạnh bằng nước (WCSs)</i>     |  |                     |                |                |                |                |                   |        |                  |
| 16  | 100-10-1:10-24-2                       | -                   | 14.99          | 8.84           | -              | -              | 1433.5            | 3.5    | 6.81             |
| 17  | 100-20-1:30-24-2                       | -                   | 10.11          | -              | -              | -              | 1166.4            | 5.3    | 16.60            |
| 18  | 100-3.3-1:30-48-2                      | -                   | 15.71          | 7.93           | -              | -              | 1056.1            | 11.6   | 15.20            |
| 19  | 100-3.3-1:30-96-2                      | -                   | 14.76          | 8.96           | -              | -              | 1043.2            | 7.2    | 15.00            |
| 20  | 100-3.3-1:30-144-2                     | -                   | 14.48          | 10.11          | -              | -              | 910.5             | 2.0    | 13.10            |
| 21  | 150-25-1:20-48-1                       | -                   | 11.64          | 8.84           | -              | -              | 1467.1            | 3.8    | 14.00            |
| 22  | 200-30-1:10-72-2                       | -                   | -              | -              | 31.16          | 31.69          | 1751.3            | 4.8    | 8.33             |
| 23  | 200-10-1:30-24-2                       | -                   | 38.5           | -              | 12.43          | -              | 1709.2            | 6.2    | 24.40            |
| 24  | 200-10-1:30-72-2                       | -                   | -              | -              | 22.00          | 20.62          | 1612.4            | 3.9    | 23.00            |
| <i>III. Tro bay</i>                             |  |                     |                |                |                |                |                   |        |                  |
| 25  | 200-10-1:30-24-2                       | -                   | 7.82           | -              | 71.66          | -              | 1174.1            | 4.7    | 13.90            |



Hình 5. Kết quả SEM và EDX của thành phần sản phẩm; (a) tobermorite, (b) hydroxysodalite, (c) hydroxycancrinite.

đáng kể vẫn còn tồn tại trong các dư lượng đã phản ứng. Từ đó khẳng định các phản ứng hòa tan và kết tinh không được diễn ra hoàn toàn trong các điều kiện kiểm nhất định.

Diện tích lỗ rỗng là đại lượng thể hiện cấu trúc xốp của vật liệu, diện tích lỗ rỗng càng lớn thì vật liệu càng xốp và càng tiệm cận cấu trúc nano. Đối với các vật liệu được tạo thành trong thí nghiệm này, mẫu 15 (Bảng 2) cho ACS có giá trị diện tích lỗ rỗng là 41 m<sup>2</sup>/g và mẫu 25 cho tro bay có giá trị diện tích lỗ rỗng là 54 m<sup>2</sup>/g, 2 mẫu này cho giá trị cao nhất và có cấu trúc xốp tốt nhất.

### 3.3. Chiết xuất SiO<sub>2</sub> tinh khiết

Kết quả việc chiết xuất SiO<sub>2</sub> được thể hiện trong Bảng 2, trong đó nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ dung dịch / NaOH, thời gian phản ứng và nồng độ dung dịch NaOH là những yếu tố ảnh hưởng tới lượng SiO<sub>2</sub> tinh khiết. Khối lượng chiết xuất của SiO<sub>2</sub> được tính theo công thức:

$$SiO_2(g) = \frac{\text{Nồng độ Si trong dung dịch} \left(\frac{mg}{l}\right) \times \text{Thể tích dung dịch}(ml)}{1000} \times \frac{60.085(\text{khối lượng mol } SiO_2)}{28.086(\text{khối lượng nguyên tử Si})} \times \frac{\text{Thể tích dung dịch}(ml)}{1000}$$

$$\text{Lượng } SiO_2(\%) = \frac{\text{lượng } SiO_2(g)}{\text{tỷ lệ } SiO_2 \times \text{tổng khối lượng mẫu}(g)} \times 100$$

Kết quả từ Bảng 2 cho thấy, khả năng chiết xuất của SiO<sub>2</sub> (cột cuối trong Bảng 2) của WCS

(6,81 ~ 24,40) thường cao hơn so với ACS (3,07 ~ 15,67). Trong cùng loại mẫu (từ mẫu 1-5) chúng ta thấy các điều kiện giống nhau chỉ thay đổi về thời gian phản ứng. Nồng độ Al giảm dần từ 59,5 mg/l xuống còn 3,1 mg/l khi thời gian phản ứng tăng từ 6 giờ đến 192 giờ. Điều này chỉ ra rằng, khi thời gian tăng lên thì phản ứng của Al vào cấu trúc aluminosilicat tăng lên do đó không còn nguyên tử Al đơn chất và thành phần Al trong sản phẩm giảm đi. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH cũng được thấy rõ khi ở tỷ lệ nồng độ 1:10 hiệu suất của SiO<sub>2</sub> chỉ đạt (3,1 ~ 5,6%) (mẫu 12 ~ 14 trong Bảng 2) nhưng khi tăng tỷ lệ lên 1:30 thì giá trị SiO<sub>2</sub> tăng lên 15,7% và nồng độ Al vẫn thấp (mẫu 15 Bảng 2).

Đối với WCS, nồng độ Al nhỏ hơn 10 mg/l trong hầu hết các điều kiện thí nghiệm, ngoại trừ mẫu 18 là 11,6 mg/l ở 100°C, tỷ lệ 1:30, trong 48 giờ và 2M NaOH. Đối với SiO<sub>2</sub>, tăng từ 6,81 (tại mẫu số 16, 100°C, tỷ lệ 1:10 và thời gian là 24h và 2M NaOH) lên 24,4 (tại mẫu số 24, 100°C, tỷ lệ 1:30 và thời gian là 24h và 2M NaOH). Từ đó cho thấy thời gian nung không ảnh hưởng đến tỷ lệ SiO<sub>2</sub> trong sản phẩm, và giá trị của SiO<sub>2</sub> bị ảnh hưởng chính bởi tỷ lệ pha loãng của nồng độ. Đối với tro bay hiệu suất SiO<sub>2</sub> là 13,9% ở 200°C, 1:30 và thời gian phản ứng 24 giờ (số 25 trong Bảng 2).

### 3.4. Kiểm soát các yếu tố chiết xuất SiO<sub>2</sub> tinh khiết

Sự hình thành SiO<sub>2</sub> tinh khiết được thông qua các chất sau quá trình thí nghiệm, tobermorite, một loại silicat giàu Ca, được tổng hợp thành thành phần chính trong hầu hết các điều kiện cho cả ACS và WCS. Tuy nhiên, tại điều kiện ở 200°C trong 72 giờ đối với WCS, trong đó pectolite-1A, một silicat giàu Ca khác được tạo ra nhiều hơn so với tobermorite. Mặt khác hydroxycancrinite được hình thành khi nung vật liệu ở 200°C và không phụ thuộc nhiều vào các điều kiện khác và tỷ lệ dung dịch. Lượng SiO<sub>2</sub> tăng lên khi tỷ lệ dung dịch tăng lên 1:30 và ở 200°C và không phụ thuộc vào thời gian phản ứng, tuy nhiên đó là một yếu tố quan trọng quyết định số lượng zeolite tổng hợp. Lượng SiO<sub>2</sub> cho WCS cao hơn nhiều so với ACS (Bảng 2). Nhiệt độ phản ứng là một yếu tố quan trọng kiểm soát không chỉ năng suất chiết SiO<sub>2</sub>, mà cả loại zeolite được hình thành. Sự gia tăng nồng độ NaOH phải là một yếu tố để cải thiện quá trình tổng hợp zeolite, nhưng để giảm đáng kể năng suất chiết xuất SiO<sub>2</sub> (số 14 trong Bảng 2). Năng suất SiO<sub>2</sub> cao hơn đối với WCS thay vì ACS cho thấy rằng làm lạnh nhanh chất thải nóng chảy trong lò đốt là tốt hơn cho chiết xuất SiO<sub>2</sub>, do sự gia tăng của dạng vô định hình.

Khi xem xét tất cả các kết quả thí nghiệm, điều kiện tối ưu để thu được SiO<sub>2</sub> tinh khiết hiệu quả nhất là ở 200°C trong nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ dung dịch trên mẫu là 1:30 mẫu/NaOH tại 2M NaOH và thời gian phản ứng là 24 giờ.

### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chiết xuất thành công dung dịch SiO<sub>2</sub> tinh khiết từ tro thải của nhà máy nhiệt điện than bằng phương pháp hòa tan kiềm. Các kết quả thí nghiệm cho thấy, hiệu suất lớn nhất để chiết xuất SiO<sub>2</sub> tinh khiết ở tỷ lệ 1/30 (tro thải / dung dịch kiềm NaOH 2M) ở 200°C trong thời gian 24h, khả năng chiết xuất ở WCS cao hơn so với ACS. Các loại dư lượng rắn kết tủa trong phản ứng có vai trò quan trọng để kiểm soát độ tinh khiết và năng suất của dung dịch SiO<sub>2</sub> tinh khiết được chiết xuất. Trong khi sự hình thành silicat giàu Ca (tobermorite và pectolite-1A)

là một yếu tố quan trọng làm giảm lượng của dung dịch SiO<sub>2</sub> tinh khiết. Do đó, năng suất chiết xuất SiO<sub>2</sub> và chất lượng của vật liệu dư lượng có thể được cải thiện rõ rệt bằng cách giảm thiểu Ca trong tro thải, điều này dẫn đến việc giảm vôi trong quá trình đốt than trong lò đốt.

### Tài liệu tham khảo

- Adjdir, M., Ali-Dahmane, T., Friedrich, F., Scherer T., Weidler, PG., 2009. The synthesis of Al-MCM-41 from volclay - A low-cost Al and Si source. *Applied Clay Science* 46. 185-189.
- El-Safty, S. A., 2011. Instant synthesis of mesoporous monolithic materials with controllable geometry, dimension and stability: a review. *Journal of Porous Material* 18. 259-287.
- Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamana, K., Sano, T., 2001. Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *Journal of Materials Chemistry* 11. 3285-3290.
- Mai Thế Nam, 2014. Nghiên cứu xử lý asen trong nước bằng vật liệu Zeolit biến tính bởi sắt được điều chế từ tro bay. *Luận văn thạc sỹ*. Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- Minmin Liu, Li-an Hou, Beidou Xi, Ying Zhao, Xunfeng Xia. 2013. Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash. *Applied Surface Science* 273. 706-716.
- Misran, H., Singh, R., Begum, S., Yarmo, M. A., 2007. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. *Journal of Materials Processing Technology* 186. 8-13.
- Trần Thị Minh Huyền. 2012. Nghiên cứu biến tính tro bay phủ lại với polyme chức năng để tăng dung lượng hấp thụ crom ứng dụng xử lý nước thải. *Luận văn thạc sỹ*. Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- Vũ Đình Hiếu, Wang, K. S., Bui Hoang Bac, 2011. Humidity control porous ceramics prepared from waste and porous materials. *Materials Letters* 65. 940-943.

## ABSTRACT

### Pure SiO<sub>2</sub> extraction through aluminosilicates synthesis from incinerated solid wastes

Hieu Dinh Vu<sup>1</sup>, Bac Hoang Bui<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Mining, Hanoi University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup> Faculty of Geology, Hanoi University of Mining and Geology, Hanoi, Vietnam

In this study, Pure SiO<sub>2</sub> solution extraction from incinerated solid wastes following after aluminosilicate synthesis. The optimum conditions for obtaining both the pure SiO<sub>2</sub> solution and the substantial amounts of unique residue material should be 200°C of reaction temperature, 1:30 of sample:NaOH, 2M NaOH, and enough reaction time over 24 hours. The optimization of the pure SiO<sub>2</sub> extraction proposes an effective way for recycling the abundant incinerated solid waste as well as other waste ashes.