



Bài báo nghiên cứu

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ AMMONIA BẰNG ZEOLITE 4A ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ SILICA TRO TRÁU

Lê Vĩnh Phong*, Nguyễn Thị Kim Anh

Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Tác giả liên hệ: Lê Vĩnh Phong – Email: levinhphong1998@gmail.com

Ngày nhận bài: 12-7-2021; ngày nhận bài sửa: 16-9-2021; ngày duyệt đăng: 17-10-2021

TÓM TẮT

Công trình sử dụng vỏ trấu – một dạng phế phẩm nông nghiệp như một nguồn nguyên liệu tiềm năng để chiết xuất silica, nhằm tổng hợp zeolite 4A có khả năng hấp phụ ammonia trong khí thải, ứng dụng xử lý môi trường. Trong bài báo này, mẫu tro trấu thu được có độ tinh khiết cao, với tỉ lệ SiO₂ chiếm 97,10% theo khối lượng. Kết quả phân tích XRD và SEM cho thấy, mẫu zeolite 4A tổng hợp được kết tinh dưới dạng những khối lập phương đặc trưng, cùng diện tích bề mặt riêng được phân tích bằng phương pháp BET là 2,549 m²/g. Đồng thời, nghiên cứu còn đánh giá khả năng xử lý ammonia của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp bằng cách thiết lập mô hình thí nghiệm. Dưới các điều kiện tối ưu của mô hình, mẫu zeolite 4A cho hiệu suất xử lý ammonia lên đến 70,16%, cùng dung lượng hấp phụ tích lũy và thời gian đạt đến điểm cân bằng và điểm bão hòa lần lượt là: 5,75 mg/g và 180 phút; 7,26 mg/g và 330 phút.

Từ khóa: phế phẩm nông nghiệp; tro trấu; silica; zeolite 4A; ammonia; khí thải

1. Giới thiệu

Ammonia là một hợp chất vô cơ phân cực có công thức phân tử là NH₃. Ở điều kiện thường, đây là chất khí không màu, mùi khai, tan nhiều trong nước, và là một chất khí quan trọng có trong khí quyển, tham gia vào chu trình chuyển hóa nitrogen (Dang, 1999; Hoang, 2006). Tuy nhiên, NH₃ khi tồn tại trong không khí với nồng độ cao sẽ gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường. NH₃ có thể gây kích thích mắt, bỏng đường hô hấp, ức chế thần kinh, gây viêm cuống phổi nếu phơi nhiễm trong thời gian dài và thậm chí là tử vong (Gustafsson, 1997). Không những thế, NH₃ còn có thể phản ứng với các hơi acid trong không khí như H₂SO₄, HNO₃ tạo thành các muối (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ (bụi thứ cấp). Sau

Cite this article as: Le Vinh Phong, & Nguyen Thi Kim Anh (2021). Utilization of zeolite 4A synthesized from silica in rice husk ash for ammonia removal. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 18(12), 2178-2189.

đó, các muối này sẽ trải qua các quá trình lắng đọng khô, lắng đọng ướt xuống đất, gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng (Baek & Aneja, 2004).

Có nhiều công nghệ để loại bỏ ammonia khỏi dòng khí thải, trong đó, công nghệ hấp phụ được ưa chuộng vì có những ưu điểm như hiệu suất xử lý cao, tiết kiệm chi phí. Hơn thế nữa, vật liệu hấp phụ có giá rẻ, dễ tìm và khi bão hòa có thể được giải hấp để tái sử dụng.

Hiện nay, bên cạnh than hoạt tính, cao lanh, chitin... thì zeolite cũng là một loại vật liệu hấp phụ đang được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trên thị trường. Zeolite là hợp chất vô cơ aluminosilicate, tinh thể có cấu trúc không gian ba chiều với hệ thống mao quản sắp xếp trật tự và đồng đều, chính điều này đã giúp zeolite có khả năng phân chia (rây) phân tử theo hình dạng và kích thước. Công thức chung của zeolite: $M_{a/n}[(AlO_2)_a(SiO_2)_b].cH_2O$, trong đó M là kim loại kiềm hoặc kiềm thổ, n là hóa trị của kim loại M, b/a là tỉ số nguyên tử Si/Al (tỉ số này thay đổi theo từng loại zeolite) và c là số phân tử nước kết tinh trong phân tử zeolite (Georgiev et al., 2009).

Có nhiều loại zeolite khác nhau, tuy nhiên, dựa vào đường kính động học của ammonia, theo nghiên cứu của Breck (1974), khi ammonia thẩm thấu qua màng xốp silica thì đường kính động học của ammonia là 2,6 Å. Mặt khác, nghiên cứu của Leeuwen (1994) thì chỉ ra rằng đường kính động học của ammonia là 3,26 Å khi ammonia thẩm thấu qua silica vô định hình. Từ đó, nghiên cứu quyết định lựa chọn zeolite 4A – loại zeolite ứng với ion bù là Na^+ (Drioli & Giorno, 2016) và có đường kính mao quản khoảng 4 Å (Nakano & Nozue, 2007) để tiến hành nghiên cứu loại bỏ ammonia khỏi dòng khí thải.

Để vật liệu này có khả năng ứng dụng vào thực tế rộng rãi thì cần tìm kiếm và tổng hợp chúng từ những nguồn nguyên liệu có sẵn, rẻ tiền như phế phẩm nông nghiệp, mà cụ thể hơn là tro trấu (RHA). Tro trấu có hàm lượng silica vô định hình lớn với hoạt tính hóa học cao, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau (Rahman et al., 2009; Phan & Nguyen, 2015; Mohamed et al., 2015). Mục tiêu của bài báo này là tổng hợp zeolite 4A từ silica tro trấu và khảo sát khả năng xử lý ammonia của mẫu vật liệu tổng hợp được.

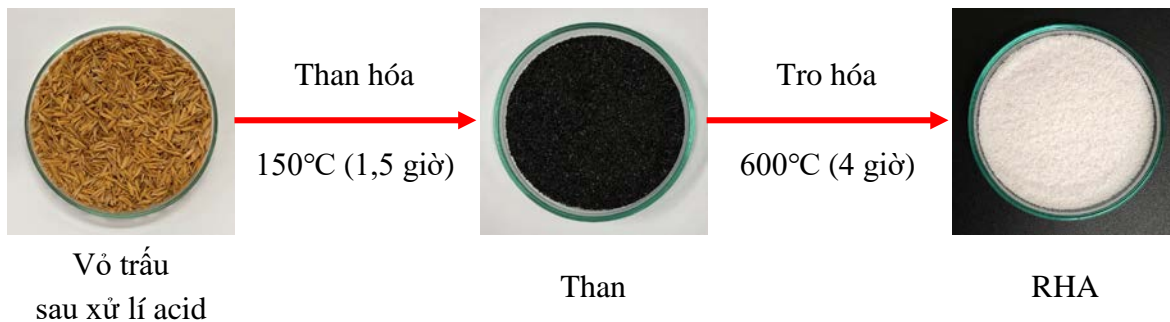
2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu của hãng Xilong (Trung Quốc), bao gồm: aluminum chloride hexahydrate ($\geq 97,0\%$), boric acid ($\geq 99,5\%$), ethanol ($\geq 99,7\%$), hydrochloric acid (36,0 ~ 38,0%), methyl red, methylene blue trihydrate ($\geq 98,5\%$), sodium hydroxide ($\geq 96,0\%$), sulfuric acid (95,0 ~ 98,0%).

2.2. Phương pháp chiết xuất silica từ vỏ trấu

Vỏ trấu được rửa bằng nước máy để loại bỏ bụi bẩn, đất cát trước khi được xử lý bằng dung dịch H_2SO_4 1 M trong 24 giờ nhằm loại bỏ các tạp chất kim loại. Sau đó, vỏ trấu được rửa lại bằng nước cất đến pH trung tính, rồi mang đi phơi khô. Cuối cùng, than hóa vỏ trấu ở $150^\circ C$ trong 1,5 giờ, và tro hóa mẫu sau khi than hóa ở $600^\circ C$ trong 4 giờ để thu RHA. Mẫu RHA thu được ở dạng bột màu trắng (Hình 1) và có chứa silica.



Hình 1. Sơ đồ tóm tắt quá trình chiết xuất silica từ vỏ trấu

2.3. Phương pháp tổng hợp zeolite 4A từ silica

Tỉ lệ mol các thành phần của zeolite được quy về dạng oxide (Doan et al., 2015) và được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Tỉ lệ mol các thành phần trong zeolite 4A

Tỉ lệ mol các oxide	Khoảng giá trị bắt buộc	Giá trị được chọn
SiO_2/Al_2O_3	1,6 – 2,2	2,0
Na_2O/SiO_2	1,8 – 2,8	2,0
H_2O/Na_2O	30 – 50	50

Để tổng hợp zeolite, trước tiên, NaOH 4 M được thêm vào cốc chịu nhiệt có chứa silica tro trấu và khuấy trộn đều trong 1 giờ. Tiếp theo, lọc hỗn hợp trên để thu dung dịch, rồi thêm nguồn nhôm (dung dịch $AlCl_3$ 1 M) vào để tạo hỗn hợp gel. Quá trình kết thúc, tiến hành già hóa động hỗn hợp trong 24 giờ. Sau đó, kết tinh zeolite bằng cách cho hỗn hợp phản ứng thủy nhiệt ở $100^\circ C$ trong 24 giờ tiếp theo. Cuối cùng, lọc và gạn rửa kết tủa về pH trung tính, rồi sấy khô ở $105^\circ C$ đến khối lượng không đổi, thu được zeolite và bảo quản trong cốc đậy kín.

2.4. Phương pháp nghiên cứu đặc tính vật liệu

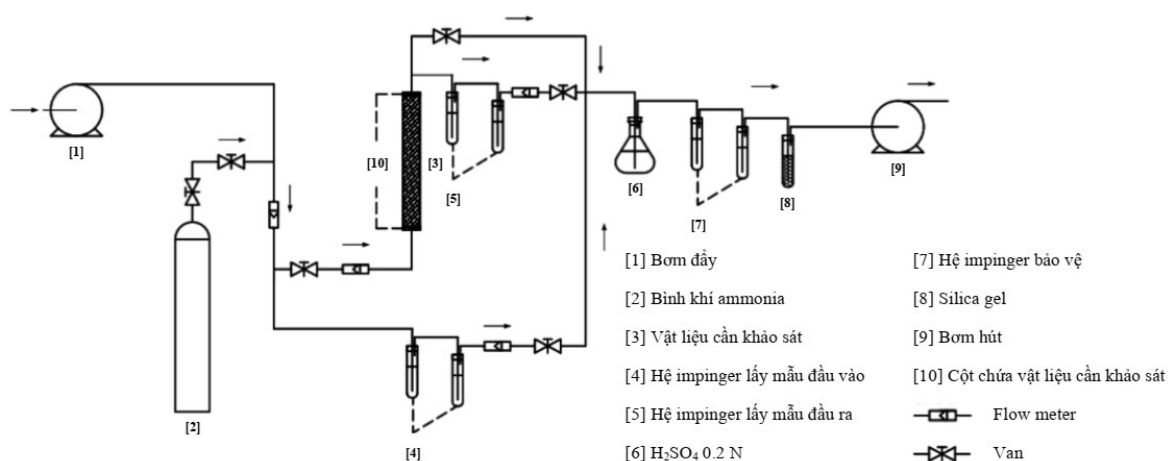
Thành phần hóa học của mẫu tro trấu được xác định bằng phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X (XRF) trên thiết bị Shimadzu LAB CENTER XRF-1800. Các liên kết và các nhóm chức trong mẫu tro trấu được ghi bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) bởi thiết bị Bruker TENSOR 27 trên nền KBr.

Hình thái bề mặt của mẫu zeolite 4A được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JEOL JSM-6400. Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) từ đường đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp phụ khí N_2 ở 77 K trên thiết bị Quantachrome NovaWin. Cấu trúc của mẫu zeolite 4A được ghi bằng phương

pháp nhiễu xạ tia X (XRD) bởi thiết bị Bruker D8 ADVANCE, với nguồn bức xạ Cu-K α (có bước sóng $\lambda = 0,154184$ nm), góc quét 2θ từ 5° đến 50° .

2.5. Phương pháp thiết lập mô hình thí nghiệm

Hệ thống mô hình khảo sát khả năng xử lý ammonia của zeolite 4A được thiết lập như Hình 2 với nguyên lí hoạt động như sau: Dòng khí thải đầu vào có chứa ammonia (NH $_3$) của hệ thống được tạo ra nhờ quá trình hòa trộn với tỉ lệ xác định giữa không khí được bơm đẩy [1] đưa vào và dòng khí ammonia từ bình khí ammonia hóa lỏng [2] (nồng độ 99%). Lưu lượng dòng khí được kiểm soát bởi các flow meter và được điều chỉnh bởi các van. Nồng độ NH $_3$ đầu vào và đầu ra lần lượt được xác định thông qua hai hệ impinger mắc nối tiếp [4] và [5] có chứa 10 mL dung dịch hấp thu (dung dịch boric acid có thêm hỗn hợp chỉ thị methyl red và methylene blue) ở mỗi impinger. Trong hệ thống mô hình, dòng khí thải đầu vào được dẫn qua cột chứa vật liệu [10] có chứa zeolite 4A [3] theo chiều từ dưới lên trên. Một bơm hút [9] được sử dụng để đảm bảo lưu lượng lấy mẫu cũng như lưu lượng dòng khí qua cột. Dòng khí thải đầu ra được dẫn qua một erlen dung tích 500 mL có chứa dung dịch H $_2$ SO $_4$ 0,2 N [6] để hấp thu hoàn toàn lượng NH $_3$ còn sót lại.



Hình 2. Hệ thống mô hình khảo sát khả năng loại bỏ ammonia khỏi dòng khí thải bằng phương pháp hấp phụ trên zeolite 4A đã tổng hợp

Sau mỗi 30 phút, dung dịch sau hấp thu được mang đi phân tích ngay bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch HCl 0,1 N. Quy trình lấy mẫu và phân tích mẫu được lặp lại cho đến khi vật liệu bão hòa ammonia.

3. Kết quả và thảo luận

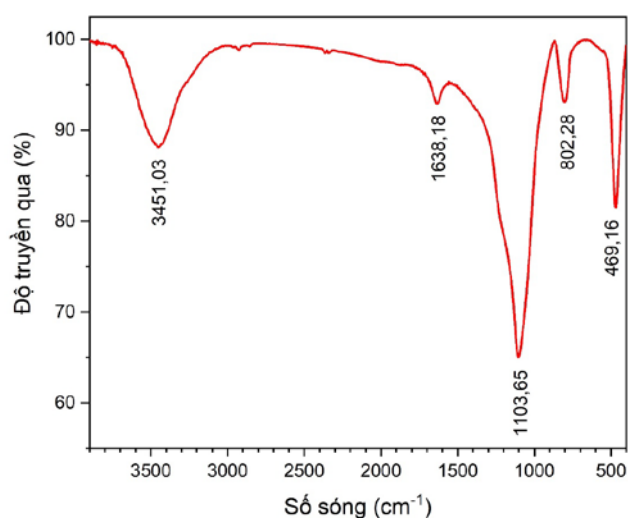
3.1. Kết quả chiết xuất silica từ vỏ trấu

Sau khi tiến hành quy trình như trong sơ đồ ở Hình 1, trung bình với 100 g vỏ trấu ban đầu sẽ thu được khoảng 13,48 g tro thành phẩm. Mẫu tro thu được với tỉ lệ phần trăm theo khối lượng các thành phần hóa học được xác định bằng phương pháp XRF và thể hiện ở Bảng 2.

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy, thành phần chính của tro trấu là SiO_2 (chiếm tỉ lệ 97,10%), ngoài ra còn có BaO, PbO, CaO, Fe_2O_3 , SO_3 , cùng một số thành phần khác chiếm tỉ lệ không đáng kể. Kết quả thu được có sự tương đồng với các nghiên cứu trước đây, khi tiến hành chiết xuất silica từ vỏ trấu, thì thu được SiO_2 với tỉ lệ phần trăm theo khối lượng trong tro có giá trị lớn hơn 85% (Kalapathy et al., 2000; Rahman et al., 2009; Mohamed et al., 2015), cao nhất là 99,44% (Real et al., 1996).

Bảng 2. Kết quả phân tích XRF thành phần hóa học của tro trấu theo khối lượng

Thành phần	SiO_2	BaO	PbO	CaO	Fe_2O_3	SO_3	Chất khác
Hàm lượng (%)	97,10	1,87	0,32	0,22	0,18	0,16	0,15



Hình 3. Phổ đồ FT-IR của mẫu tro trấu

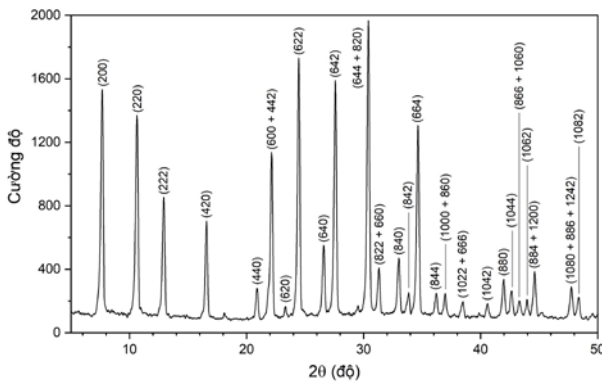


Hình 4. Mẫu zeolite 4A đã tổng hợp

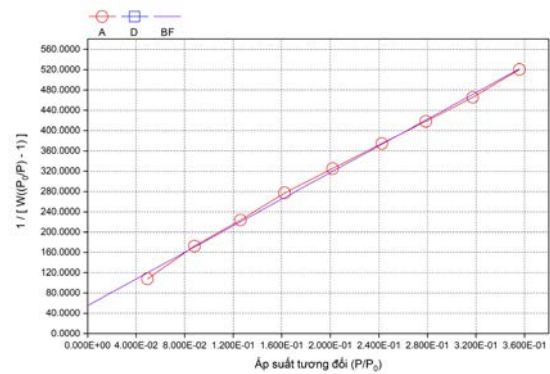
Phổ đồ FT-IR của mẫu tro trấu (Hình 3) cho thấy, các vân hấp thụ tại $469,16 \text{ cm}^{-1}$, $802,28 \text{ cm}^{-1}$ và $1103,65 \text{ cm}^{-1}$ được quy gán lần lượt cho dao động uốn, dao động kéo dãn đối xứng và bất đối xứng của liên kết Si-O-Si. Còn vân hấp thụ tại $1638,18 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động uốn của các phân tử nước bao quanh ma trận silica. Bên cạnh đó, trong phổ đồ FT-IR còn có vân hấp thụ tại $3451,03 \text{ cm}^{-1}$, là do sự hiện diện của nhóm silanol (Si-O-H) và các phân tử nước bị hấp phụ (Luo et al., 2012; Simanjuntak et al., 2016).

3.2. Kết quả tổng hợp zeolite 4A từ silica tro trấu

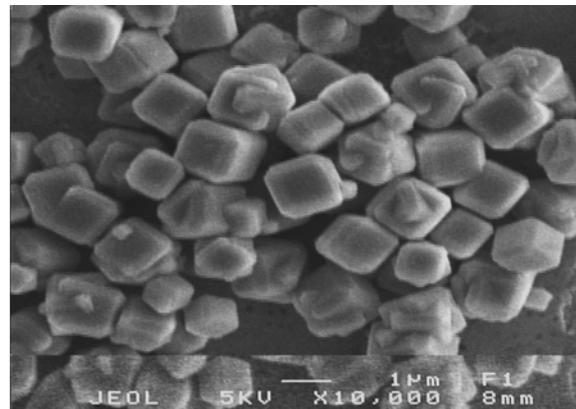
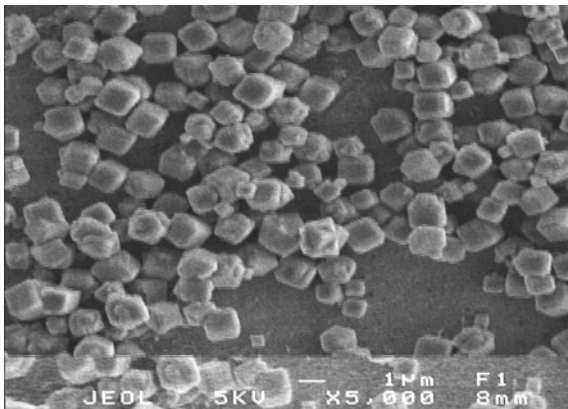
Mẫu zeolite 4A thu được ở dạng bột rắn, trắng, mịn (Hình 4). Kết quả XRD trong Hình 5 cho thấy mẫu nghiên cứu có các đỉnh nhiễu xạ chính quan sát được ở các góc 2θ lần lượt là $7,68^\circ$ (200); $10,62^\circ$ (220); $12,93^\circ$ (222); $22,13^\circ$ (600 + 442); $24,46^\circ$ (622); $27,57^\circ$ (642); $30,40^\circ$ (644 + 820); $34,64^\circ$ (664). Kết quả này có sự tương đồng với các nghiên cứu trước đây (Treacy & Higgins, 2001; Zavareh et al., 2018; Wang et al., 2019). Từ đó, có thể kết luận đã tổng hợp thành công mẫu zeolite 4A từ silica tro trấu.



Hình 5. *Giải đồ XRD của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp*



Hình 6. *Kết quả phân tích BET của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp*



Hình 7. *Kết quả phân tích SEM của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp*

Dựa vào giản đồ XRD và công thức Scherrer $D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$ với D là kích thước trung bình của tinh thể (nm), K là yếu tố hình dạng (thông thường có giá trị khoảng 0,9), λ là bước sóng tia X tới (nm), β là độ mở rộng vạch phổ ở vị trí một nửa chiều cao tối đa của đỉnh nhiễu xạ (rad), và θ là góc Bragg (độ), nghiên cứu đã tính được kích thước trung bình của tinh thể zeolite 4A trong mẫu khoảng 35,86 nm.

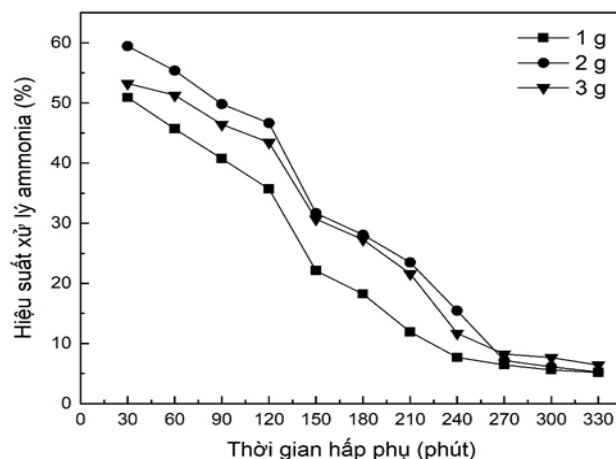
Kết quả phân tích BET (Hình 6) xác định được diện tích bề mặt riêng của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp là 2,549 m²/g. Bên cạnh đó, kết quả phân tích SEM (Hình 7) cho thấy, các hạt tinh thể hình thành ở mẫu vật liệu tổng hợp được tồn tại dưới dạng những khối lập phương đặc trưng của zeolite 4A.

3.3. *Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ ammonia của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp*

3.3.1. *Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ*

Nhằm xác định khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu, nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm bằng cách giữ ổn định lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu ở 2,0 L/phút, nồng độ ammonia đầu vào là 7000 ppmv, sau đó thay đổi khối lượng zeolite 4A ở ba mức giá trị 1 g, 2 g và 3 g. Sau mỗi 30 phút, dung dịch sau hấp thu ở các hệ impinger lấy mẫu đầu vào và

đầu ra được mang đi phân tích nồng độ. Mô hình thí nghiệm được vận hành liên tục cho đến khi vật liệu bão hòa ammonia. Hiệu suất xử lý ammonia theo thời gian của mẫu zeolite 4A với các khối lượng vật liệu khảo sát được thể hiện ở Hình 8.



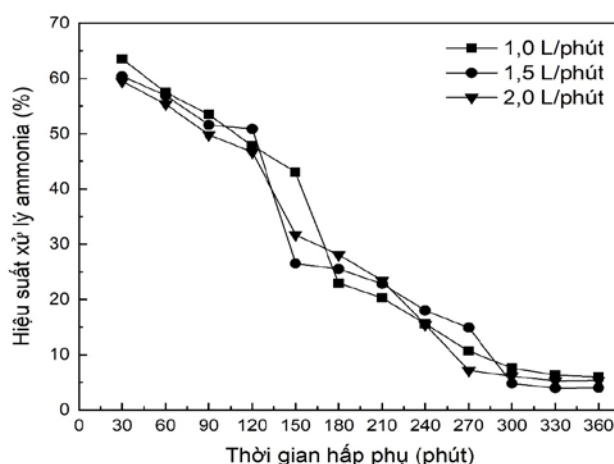
Hình 8. Hiệu suất xử lý ammonia theo thời gian của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp với các khối lượng vật liệu hấp phụ là 1 g, 2 g và 3 g

Kết quả trong Hình 8 cho thấy, điểm cân bằng của vật liệu ở cả ba mức khối lượng khảo sát đều xuất hiện sau khoảng 120 phút kể từ khi tiến hành thí nghiệm. Tuy nhiên, thời gian đạt đến điểm bão hòa ứng với lượng zeolite là 2 g và 3 g lại lâu hơn (270 phút). Điều này có thể được giải thích là do khi khối lượng zeolite ít (1 g), khả năng hấp phụ của vật liệu diễn ra mạnh và khiến cho hệ nhanh đạt đến trạng thái bão hòa. Bên cạnh đó, ứng với lượng zeolite 4A là 2 g cho hiệu suất xử lý ammonia sau 30 phút đầu tiên vận hành mô hình là lớn nhất (59,47%). Nguyên nhân có thể xuất phát từ việc nếu khối lượng vật liệu nhiều (3 g) sẽ gây nên bí tắc cục bộ trong lớp vật liệu, dẫn đến giảm diện tích tiếp xúc giữa vật liệu và chất ô nhiễm, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý ammonia của vật liệu.

Như vậy, việc thay đổi khối lượng có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ammonia của vật liệu. Vì thế, dựa vào hiệu suất loại bỏ ammonia, bài báo quyết định chọn 2 g là khối lượng vật liệu tối ưu để tiếp tục khảo sát các thông số tiếp theo.

3.3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu đến quá trình hấp phụ ammonia, thí nghiệm được tiến hành bằng cách duy trì nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào ở 7000 ppmv, khối lượng vật liệu là 2 g, sau đó thay đổi lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu ở ba mức giá trị 1,0 L/phút; 1,5 L/phút và 2,0 L/phút. Sau mỗi 30 phút, dung dịch sau hấp thu ở các hệ impinger lấy mẫu đầu vào và đầu ra được mang đi phân tích nồng độ. Mô hình thí nghiệm được vận hành liên tục cho đến khi vật liệu bão hòa ammonia. Hiệu suất xử lý ammonia theo thời gian của mẫu zeolite 4A với các lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu khảo sát được thể hiện ở Hình 9.



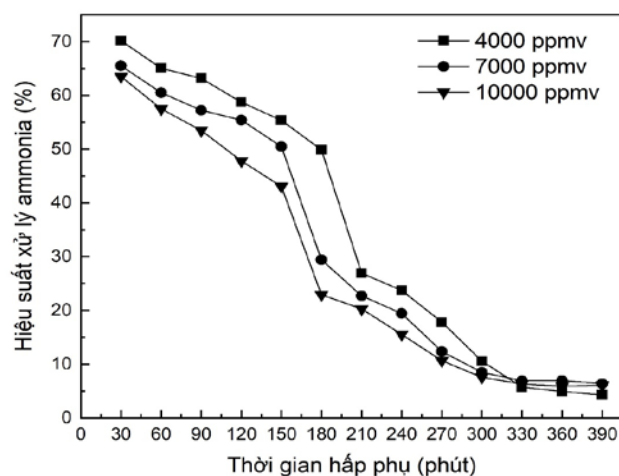
Hình 9. Hiệu suất xử lý ammonia theo thời gian của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp với các lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu là 1,0 L/phút; 1,5 L/phút và 2,0 L/phút

Kết quả trong Hình 9 cho thấy, khi giảm dần lưu lượng của dòng khí thải qua cột vật liệu từ 2,0 L/phút xuống 1,0 L/phút, thì hiệu suất xử lý ammonia của mẫu zeolite 4A tăng. Nguyên nhân có thể được lí giải là do khi lưu lượng của dòng khí thải đầu vào qua cột vật liệu quá lớn sẽ khiến cho các phân tử ammonia không đủ thời gian tiếp xúc với vật liệu, từ đó gây giảm hiệu suất xử lý ammonia. Trong Hình 9, khi lưu lượng khảo sát là 1,0 L/phút, zeolite 4A cho hiệu suất xử lý ammonia cao nhất (63,50%), cùng thời gian xảy ra điểm cân bằng và điểm bão hòa lần lượt là sau 150 phút và 300 phút. Khi tăng dần lưu lượng khảo sát lên 1,5 L/phút, mặc dù thời gian đạt bão hòa vẫn là sau 300 phút, nhưng điểm cân bằng của vật liệu này lại xuất hiện sớm hơn, sau khoảng 120 phút kể từ khi tiến hành thí nghiệm.

Qua các kết quả nêu trên đã cho thấy, việc thay đổi lưu lượng của dòng khí thải đầu vào có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ammonia của vật liệu. Kết hợp các dữ liệu đã phân tích, nghiên cứu quyết định chọn 1,0 L/phút là lưu lượng tối ưu của dòng khí thải đầu vào qua cột cho thí nghiệm tiếp theo.

3.3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào đến quá trình hấp phụ ammonia, thí nghiệm được tiến hành bằng cách giữ lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu ở 1,0 L/phút, khối lượng vật liệu là 2 g, sau đó thay đổi nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào ở ba khoảng giá trị 4000 ppmv, 7000 ppmv và 10.000 ppmv. Sau mỗi 30 phút, dung dịch sau hấp thu ở các hệ impinger lấy mẫu đầu vào và đầu ra được mang đi phân tích nồng độ. Mô hình thí nghiệm được vận hành liên tục cho đến khi vật liệu bão hòa ammonia. Hiệu suất xử lý ammonia theo thời gian của mẫu zeolite 4A với các nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào được thể hiện trong Hình 10.



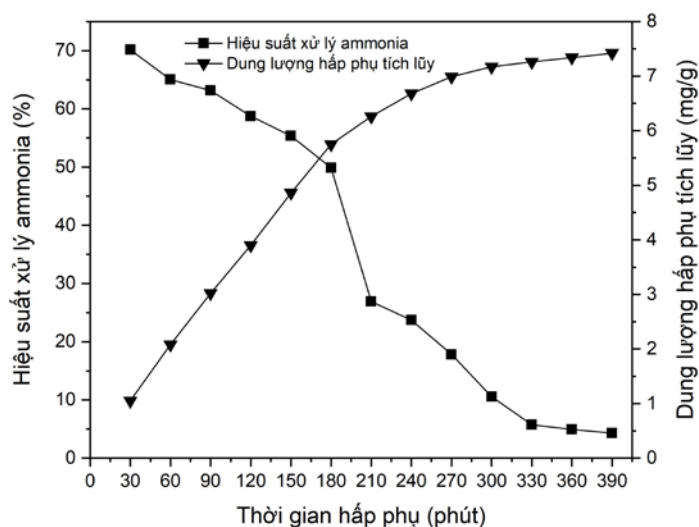
Hình 10. Hiệu suất xử lý ammonia theo thời gian của mẫu zeolite 4A đã tổng hợp với các nồng độ ammonia đầu vào là 4000 ppmv, 7000 ppmv và 10000 ppmv

Kết quả ở Hình 10 cho thấy, khi giảm dần nồng độ ammonia đầu vào khảo sát từ 10.000ppmv xuống 4000 ppmv thì hiệu suất xử lý ammonia của mẫu zeolite 4A tăng. Nguyên nhân có thể được lí giải là do khi nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào quá lớn sẽ khiến cho các phân tử ammonia nhanh chóng đi vào và bị giữ lại bên trong mao quản của vật liệu, làm nghẽn mao quản vật liệu, từ đó gây giảm hiệu suất xử lý ammonia. Ở cả ba nồng độ ammonia đầu vào khảo sát, hiệu suất xử lý ammonia của zeolite 4A đều lớn hơn 63%. Bên cạnh đó, khi nồng độ NH_3 đầu vào là 4000 ppmv, zeolite 4A cho hiệu suất loại bỏ cao nhất (70,16%), cùng thời gian đạt đến điểm bão hòa lên đến 330 phút.

Từ đó cho thấy, việc thay đổi nồng độ ammonia trong dòng khí thải đầu vào có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ammonia của vật liệu. Bài báo quyết định chọn 4000 ppmv là nồng độ ammonia tối ưu của dòng khí thải đầu vào, vì đây là nồng độ ammonia mà vật liệu cho hiệu suất loại bỏ cao nhất.

3.3.4. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng và bão hòa ammonia

Hiệu suất xử lý ammonia và dung lượng hấp phụ tích lũy theo thời gian dưới các điều kiện tối ưu của mô hình thí nghiệm: khối lượng vật liệu là 2 g, lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu là 1,0 L/phút, nồng độ ammonia của dòng khí thải đầu vào là 4000 ppmv trên mẫu zeolite 4A đã tổng hợp được thể hiện ở Hình 11.



Hình 11. Hiệu suất xử lý ammonia và dung lượng hấp phụ tích lũy theo thời gian ở điều kiện tối ưu của mô hình thí nghiệm trên mẫu zeolite 4A đã tổng hợp

Kết quả trong Hình 11 cho thấy, sau 30 phút đầu tiên kể từ lúc vận hành mô hình thí nghiệm, dung lượng hấp phụ tích lũy của zeolite 4A đạt 1,05 mg/g. Trong 150 phút tiếp theo, dung lượng hấp phụ tích lũy tiếp tục tăng mạnh cho đến 5,75 mg/g. Nguyên nhân có thể được giải thích là do trong giai đoạn đầu, số lượng vị trí hấp phụ trên vật liệu nhiều, chính vì thế các phân tử NH_3 dễ phân bố vào các vị trí này, làm tăng dung lượng hấp phụ tích lũy. Tuy nhiên, sau khi các vị trí này bị lấp đầy sẽ hạn chế sự hấp phụ của ammonia lên vật liệu. Từ đó khiến cho dung lượng hấp phụ tích lũy tăng chậm lại, đạt bão hòa tại 7,26 mg/g sau 330 phút kể từ khi tiến hành thí nghiệm.

Kết quả của nghiên cứu này có sự khác biệt so với nghiên cứu trước đây của Asilian et al. (2004) về khả năng xử lý ammonia bằng zeolite tự nhiên (Clinoptilolite) được lấy từ ba vùng khác nhau ở Iranian là Semnan (Z_s), Meyaneh (Z_m) và Firoozkooh (Z_f). Về dung lượng hấp phụ tích lũy, tại điểm cân bằng, zeolite 4A đã tổng hợp cho kết quả cao hơn từ 1,71-2,56 lần so với các Clinoptilolite kể trên. Không những thế, thời gian đạt đến điểm cân bằng của zeolite 4A cũng cao hơn nhiều so với ba loại zeolite tự nhiên trong nghiên cứu của Asilian et al. (2004), thậm chí cao gấp đôi so với mẫu Z_f . Không những thế, khi so sánh dung lượng hấp phụ tích lũy và thời gian đạt đến điểm bão hòa, thì mẫu zeolite 4A (7,26 mg/g; 330 phút) cho kết quả cao hơn so với Z_s (6,30 mg/g; 252 phút), Z_m (5,62 mg/g; 225 phút) và Z_f (6,00 mg/g; 242 phút).

4. Kết luận

Công trình đã thu hồi được RHA với hiệu suất thu hồi là 13,48%. Đồng thời, chiết xuất thành công silica từ vỏ trấu với tỉ lệ SiO_2 lên đến 97,10%. Bên cạnh đó, tổng hợp thành công zeolite 4A từ silica tro trấu và xác định được một số đặc tính của vật liệu. Dựa vào kết quả SEM cho thấy, mẫu zeolite 4A kết tinh dưới dạng những khối lập phương đặc trưng. Ngoài

ra, nghiên cứu cũng đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ammonia của zeolite 4A. Dưới điều kiện tối ưu của mô hình thí nghiệm: khối lượng vật liệu là 2 g, lưu lượng dòng khí thải qua cột vật liệu là 1,0 L/phút, nồng độ ammonia của dòng khí thải đầu vào là 4000 ppmv, zeolite 4A đã tổng hợp cho hiệu suất xử lý ammonia lên đến 70,16%, cùng dung lượng hấp phụ tích lũy và thời gian đạt đến điểm cân bằng và điểm bão hòa lần lượt là 5,75 mg/g và 180 phút; 7,26 mg/g và 330 phút.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Khoa Môi trường cũng như Phòng thí nghiệm Sinh hóa, Bộ môn Sinh hóa, Khoa Sinh học – Công nghệ Sinh học tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Asilian, H., Mortazavi, S. B., Kazemian, H., Phaghighzadeh, S., Shahtaheri, S. J., & Salem, M. (2004). Removal of Ammonia from Air, using Three Iranian Natural Zeolites. *Iranian Journal of Public Health*, 33(1), 45-51.
- Baek, B. H., & Aneja, V. P. (2004). Measurement and Analysis of the Relationship between Ammonia, Acid Gases, and Fine Particles in Eastern North Carolina. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(5), 623-633.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Wiley, 593-724.
- Dang, K. C. (1999). *Environmental Chemistry*. Science and Technics Publishing House, 193-204.
- Doan, V. H. T., Pham, V. D., & Le, V. X. (2015). Synstudy of micro-sized zeolite using kaolin. *Can Tho University Journal of Science*, 36, 42-46.
- Drioli, E., & Giorno, L. (2016). *Encyclopedia of Membranes*. Springer, 2055-2056.
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., & Hristov, Y. (2009). Synthetic zeolites – Structure, classification, current trends in zeolite synstudy. In *International Science Conference: Economics and Society Development on the Base of Knowledge, Stara Zagora – Bulgaria*, 1-5.
- Gustafsson, B. (1997). The health and safety of workers in a confined animal system. *Livestock Production Science*, 49(2), 191-202.
- Hoang, N. (2006). *Inorganic Chemistry – Issue 2*. Vietnam Education Publishing House, 164-169.
- Kalapaty, U., Proctor, A., & Shultz, J. (2000). A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, 73(3), 257-262.
- Leeuwen, M. E. V. (1994). Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 99, 1-18.
- Luo, Z., Cai, X., Hong, R. Y., Wang, L. S., & Feng, W. G. (2012). Preparation of silica nanoparticles using silicon tetrachloride for reinforcement of PU. *Chemical Engineering Journal*, 187, 357-366.

- Mohamed, R. M., Mkhallid, I. A., & Barakat, M. A. (2015). Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(1), 48-53.
- Nakano, T., & Nozue, Y. (2007). Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 7(5-6), 443-462.
- Phan, T. H. O., & Nguyen, B. N. (2015). Factors affecting the synstudy of 4A zeolite from rice husk ash. *Journal of Science*, 2, 21-30.
- Rahman, M. M., Hasnida, N., & Nik, W. B. W. (2009). Preparation of Zeolite Y Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source. *Journal of Scientific Research*, 1(2), 285-291.
- Real, C., Alcalá, M. D., & Criado, J. M. (1996). Preparation of Silica from Rice Husks. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), 2012-2016.
- Simanjuntak, W., Sembiring, S., Pandiangan, K. D., Syani, F., & Situmeang, R. (2016). The Use of Liquid Smoke as a Substitute for Nitric Acid for Extraction of Amorphous silica from Rice husk through Sol-Gel Route. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(4), 2079-2085.
- Treacy, M. M. J., & Higgins, J. B. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, 214-215.
- Wang, P., Sun, Q., Zhang, Y., & Cao, J. (2019). Synthesis of Zeolite 4A from Kaolin and Its Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide. *Materials*, 12(9), 1536-1547.
- Zavareh, S., Farrokhzad, Z., & Darvishi, F. (2018). Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 155, 1-8.

UTILIZATION OF ZEOLITE 4A SYNTHESIZED FROM SILICA IN RICE HUSK ASH FOR AMMONIA REMOVAL

Le Vinh Phong*, Nguyen Thi Kim Anh

University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

*Corresponding author: Le Vinh Phong – Email: levinhphong1998@gmail.com

Received: July 12, 2021; Revised: September 16, 2021; Accepted: October 17, 2021

ABSTRACT

In this project, rice husk – a form of agricultural waste, was used as a potential raw material to extract silica, which produced zeolite to adsorb ammonia in the exhaust gas as well as environmental remediation. The obtained rice husk ash sample has high purity with 97,10% SiO₂ by weight. XRD and SEM results demonstrate that zeolite 4A sample crystallizes in the form of characteristic cubes. BET result suggests that the specific surface area of material is 2,549 m²/g. Moreover, this paper also evaluated the ammonia treatment performance of the synthetic zeolite 4A sample by establishing the testing model. Under the conditions of the optimal parameters, the study observed zeolite 4A sample with ammonia treatment performance up to 70,16%, as well as the cumulative adsorption capacity and time to reach the breakthrough and saturation point: 5,75 mg/g and 180 minutes; 7,26 mg/g and 330 minutes.

Keywords: agricultural waste; rice husk ash; silica; zeolite 4A; ammonia; exhaust gas