

## CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ ZEOLITE 4A TỪ TRO TRÁU

PHAN THỊ HOÀNG OANH\*, NGUYỄN BÌNH NGUYỄN\*\*

### TÓM TẮT

Đã điều chế zeolite 4A từ tro trấu – một chất thải nông nghiệp chứa silic dioxit hoạt tính. Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp và xác định được điều kiện tối ưu để tổng hợp zeolite 4A từ  $\text{SiO}_2$  tro trấu. Sản phẩm ở dạng tinh thể lập phương  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.1,85\text{SiO}_2.5,1\text{H}_2\text{O}$ , kích thước 700–900nm. Diện tích bề mặt riêng 14,662m<sup>2</sup>/g, bền dưới 400°C.

**Từ khóa:** tro trấu,  $\text{SiO}_2$  hoạt tính, tổng hợp zeolite, zeolite 4A.

### ABSTRACT

#### *Factors affecting the synthesis of 4A zeolite from rice husk ash*

The 4A zeolite was prepared from rice husk ash, an agricultural waste material in large quantity that contains amorphous, active silica. The factors affecting the synthesis were investigated to determine the optimal conditions for synthesis. The 4A zeolite crystal with the formula  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.1,85\text{SiO}_2.5,1\text{H}_2\text{O}$  has cubic shape, crystal size in range of 700–900 nm, almost decomposes completely at 400°C. Surface area is 14.662 m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** Rice husk ash, active silica, synthesis of zeolite, 4A zeolite.

### 1. Giới thiệu

Zeolite là một trong các khoáng aluminosilicat quan trọng và phổ biến với hơn 40 loại trong tự nhiên. Bên cạnh đó, zeolite vẫn được tổng hợp với trên 200 loại do những tính chất đặc biệt như làm chất xúc tác trong công nghiệp dầu mỏ, hấp phụ kim loại nặng, trao đổi ion, làm sạch nguồn nước, làm phân bón... [1–3; 7]. Trên thế giới, hiện nay đã có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp thành công zeolite từ những nguồn khác nhau như cao lanh, tro bay... [4–6]; một trong những nguồn đó là tro trấu. 80 – 90% khối lượng của tro trấu là  $\text{SiO}_2$  vô định hình có hoạt tính hóa học rất cao, đây là nguyên liệu để tổng hợp rất nhiều sản phẩm có giá trị, có nhiều tính chất quý giá như các chất phụ gia trong công nghiệp xi măng, một số loại aerogel, zeolite, silicagel... Tuy nhiên ở Việt Nam, trấu hiện tại bị đổ bỏ hay đốt để lấy năng lượng. Lượng tro tạo thành sau đó cũng được sử dụng rất hạn chế, phần lớn thải bỏ. Việc nghiên cứu điều chế zeolite 4A từ tro trấu và tìm hiểu ứng dụng của nó sẽ giúp nâng cao giá trị sử dụng của trấu, giảm thiểu tình trạng ô nhiễm môi trường và có thể tăng thêm thu nhập cho người dân.

\* TS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM; Email: oanhpth@hcmup.edu.vn

\*\* CN, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

## 2. Thực nghiệm

Trấu được lấy tại khu phố 1, thị trấn Vàm Láng, huyện Gò Công Đông, tỉnh Tiền Giang, được rửa sạch bằng nước, sấy khô ở 105°C trong 6 giờ rồi nung ở 600°C trong 60 phút và 800°C trong 30 phút. Sản phẩm được để nguội ở nhiệt độ phòng. Lượng silic có trong tro trấu được xác định bằng phương pháp ICP – AES.

Dung dịch natri silicat được điều chế từ tro trấu và dung dịch NaOH. Nhôm được bổ sung từ một trong ba nguồn: (1) natri aluminat điều chế từ nhôm bột với NaOH (kí hiệu mẫu ZA\*); (2) natri aluminat điều chế từ  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  với NaOH (kí hiệu mẫu MZA\*); (3) bột nhôm hidroxit (kí hiệu mẫu HZA\*). Tỷ lệ mol  $SiO_2/Al_2O_3$ ;  $Na_2O/SiO_2$  và  $H_2O/Na_2O$  được khảo sát qua các giá trị tương ứng lần lượt là (1; 2; 3); (2; 4; 6; 8; 10) và 56,51.

Hỗn hợp các phối liệu chứa silic và nhôm được khuấy trộn trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó thủy nhiệt để kết tinh zeolite 4A bằng cách cho hỗn hợp phối liệu vào bình thủy tinh có nút chặt (hoặc không nút), đặt trong bể điều nhiệt ở 100°C từ 4 – 12 giờ. Sau khi kết thúc, để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng rồi lọc lấy zeolite 4A. Sau đó rửa sạch kiềm và sấy khô ở 80°C đến khối lượng không đổi.

Các sản phẩm được ghi XRD, chụp SEM, ghi giản đồ nhiệt, đo BET và tính kích thước hạt tinh thể trung bình theo công thức Scherrer:  $D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ , với D là kích thước

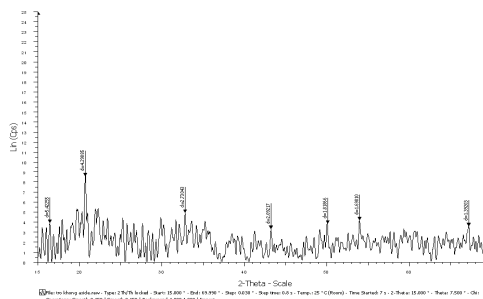
hạt (nm);  $\lambda$  là bước sóng tia X của ống phát Cu ( $\lambda_{Cu K\alpha} = 0,15406$  nm);  $\beta$  là độ rộng bán phổ (rad);  $\theta$  là góc nhiễu xạ (rad).

## 3. Kết quả và thảo luận

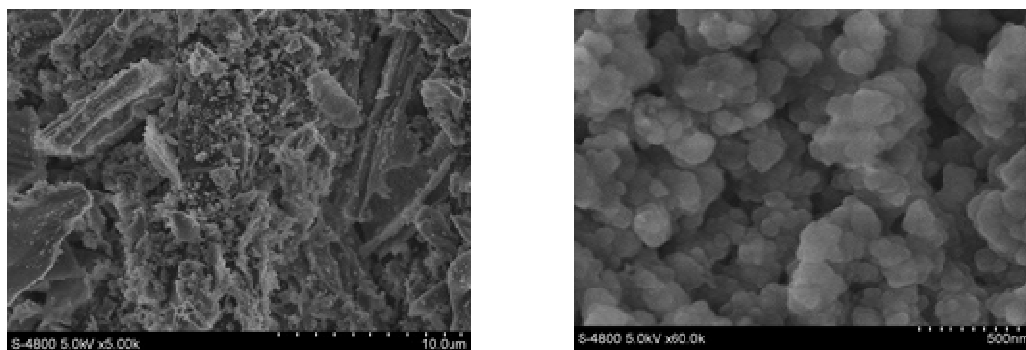
### 3.1. Silica từ trấu

Sản phẩm tro trấu thu được có màu trắng, khá mịn. Lượng tro thu được là 9,54% so với lượng trấu ban đầu. Trong tro trấu có 40,6% silic hay 87%  $SiO_2$ . Như vậy, vỏ trấu chứa khoảng 3,87%  $SiO_2$ .

Giản đồ XRD cho thấy  $SiO_2$  trong tro trấu tồn tại dưới dạng vô định hình. Ảnh SEM thể hiện silica tro trấu là những hạt nhỏ có kích thước nanomet, kết tụ thành đám, phù hợp với kết quả thu được ở giản đồ XRD.



Hình 1a. XRD của tro trấu



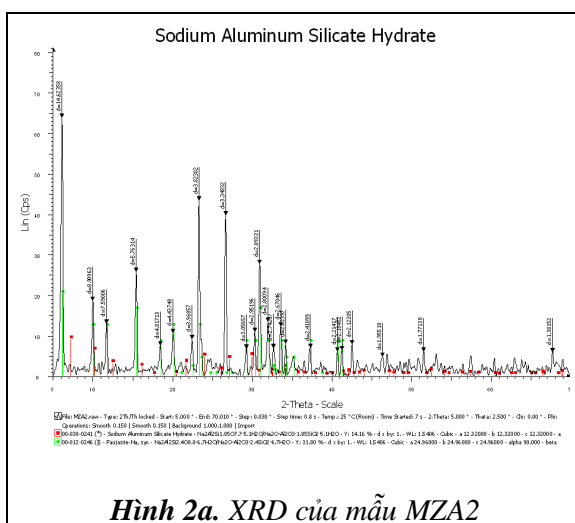
Hình 1b. Ảnh SEM của tro trấu

SiO<sub>2</sub> tro trấu tan dễ dàng trong dung dịch NaOH chứng tỏ hoạt tính hóa học cao của SiO<sub>2</sub> nano.

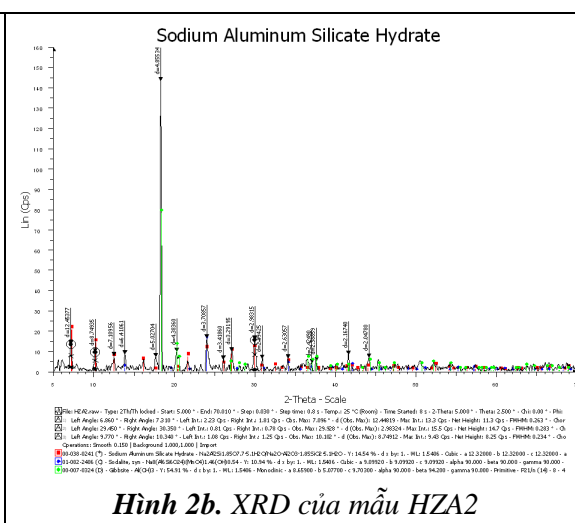
### 3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế zeolite 4A từ tro trấu

#### - Ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu

Các mẫu khảo sát có tỉ lệ mol cố định SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2; Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=8,09; H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O= 56,51 với nguồn nhôm khác nhau. Giảm đồ XRD của mẫu MZA2 (NaAlO<sub>2</sub> điều chế từ AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và NaOH, hình 2a) không có pic nhiều xạ của zeolite 4A, chỉ có pic của zeolite Faujasite–Na, nên không thể sử dụng nguồn nguyên liệu nhôm này. Mẫu ZA20 (NaAlO<sub>2</sub> điều chế từ Al bột và NaOH, hình 4) có pic nhiều xạ của zeolite 4A và của zeolite Faujasite–Na. Mẫu HZA2 (dùng bột Al(OH)<sub>3</sub>, hình 2b) có pic nhiều xạ đặc trưng của zeolite 4A và pic đặc trưng của zeolite sodalite, gibbsite. Như vậy, có thể sử dụng nhôm bột + natri hidroxit hay bột Al(OH)<sub>3</sub> làm nguyên liệu tổng hợp zeolite 4A ở điều kiện tiến hành khảo sát.



Hình 2a. XRD của mẫu MZA2

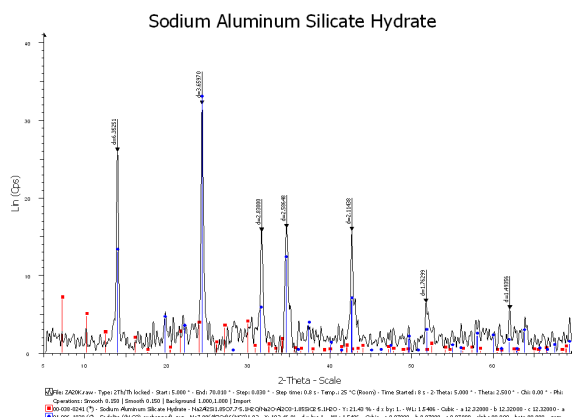


Hình 2b. XRD của mẫu HZA2

Kết quả tính toán cho thấy kích thước hạt của mẫu ZA20 (33,800 nm) lớn hơn HZA2 (30,743 nm) và FWHM bé hơn nên ZA20 kết tinh hoàn chỉnh hơn. Vì vậy nguồn nhôm để tổng hợp zeolite 4A được chọn là dung dịch natri aluminat được điều chế từ nhôm bột và dung dịch natri hidroxit.

- Ảnh hưởng của cách tiến hành tổng hợp

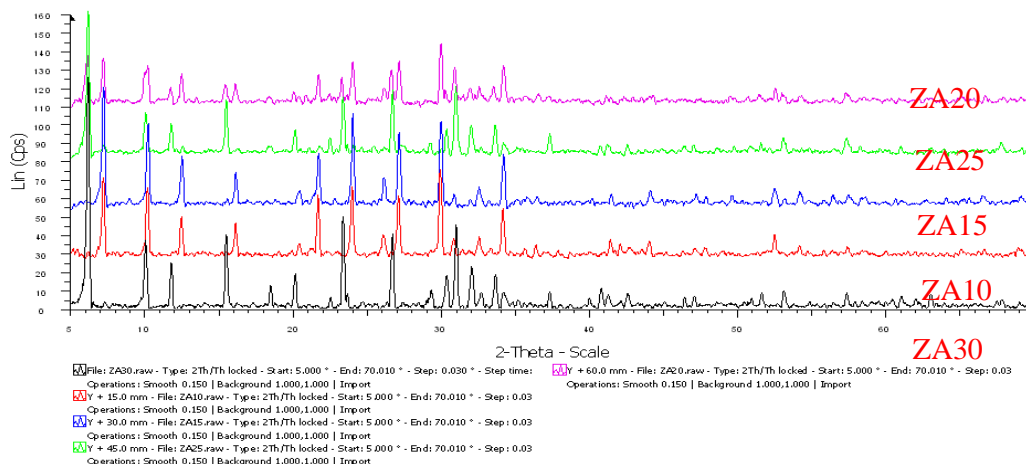
Mẫu ZA20K (điều chế trong bình không đậy nắp) chỉ cho zeolite sodalite. Có lẽ khi không đậy nắp, áp suất không đủ để kết tinh zeolite 4A, đồng thời sự bay hơi nước ảnh hưởng đến tỉ lệ mol  $H_2O/Na_2O$ .



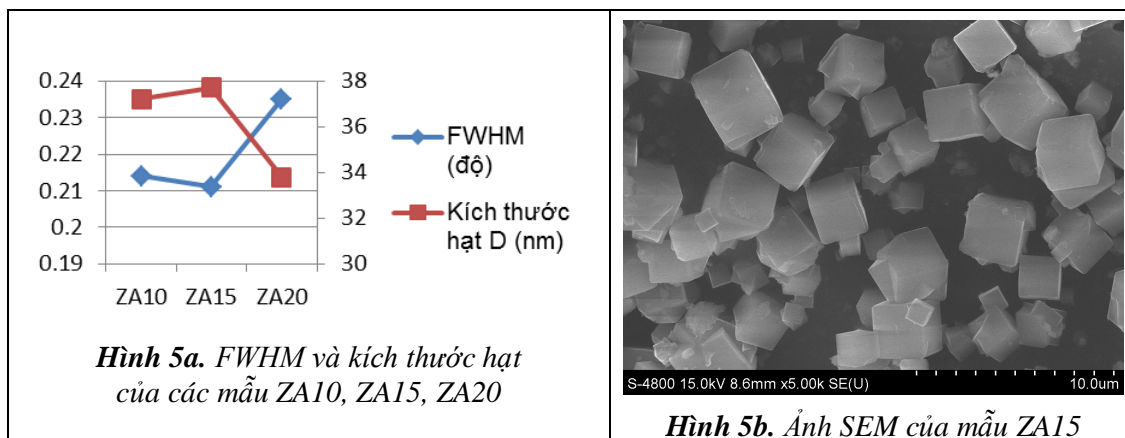
Hình 3. XRD của mẫu ZA20K

- Ảnh hưởng của tỉ lệ mol  $SiO_2/Al_2O_3$

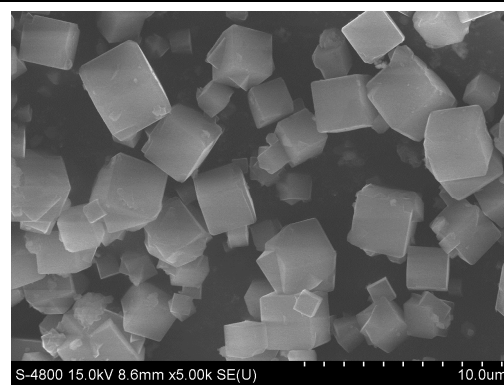
Giản đồ XRD (hình 4) của các sản phẩm có tỉ lệ mol  $SiO_2/Al_2O_3$  thay đổi cho thấy tỉ lệ mol  $SiO_2/Al_2O_3$  lớn hơn 2,0 không thuận lợi cho quá trình kết tinh zeolite 4A. ZA15 có kích thước hạt lớn nhất và FWHM bé nhất (hình 5a), chứng tỏ zeolite 4A ở mẫu ZA15 phát triển tinh thể hoàn chỉnh hơn hai mẫu ZA10 và ZA20. Ảnh SEM (hình 5b) cho thấy hạt tinh thể zeolite 4A kết tinh ở dạng lập phương đặc trưng, tuy nhiên cấp hạt chưa đồng đều.



**Hình 4.** Kết quả XRD của các mẫu từ ZA10 đến ZA30 (tỉ lệ mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8,09; \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 56,51$ )



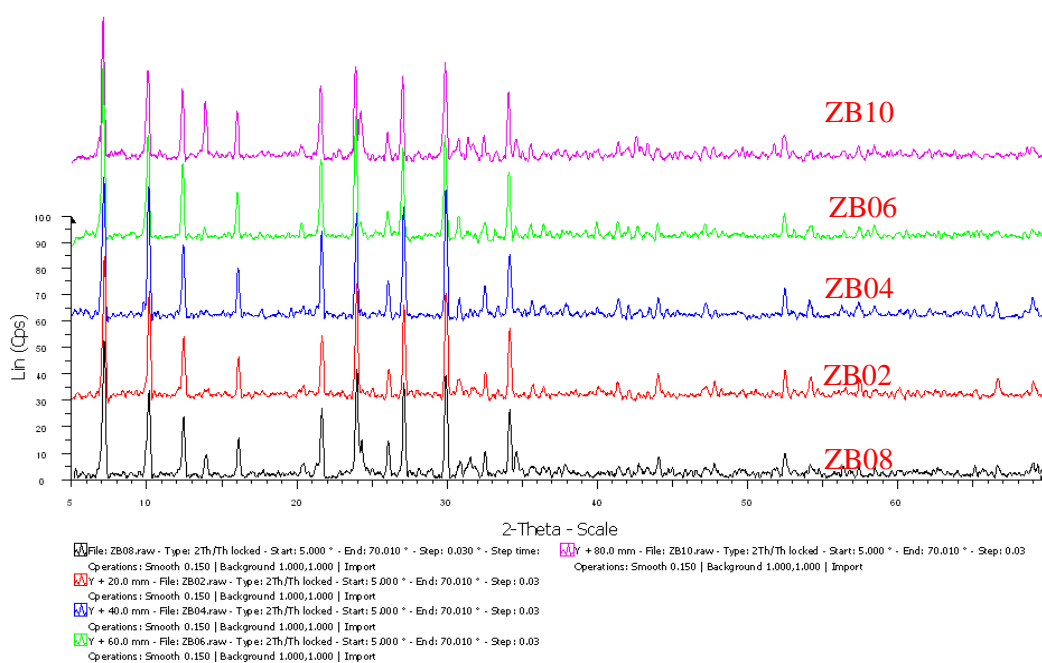
**Hình 5a.** FWHM và kích thước hạt của các mẫu ZA10, ZA15, ZA20



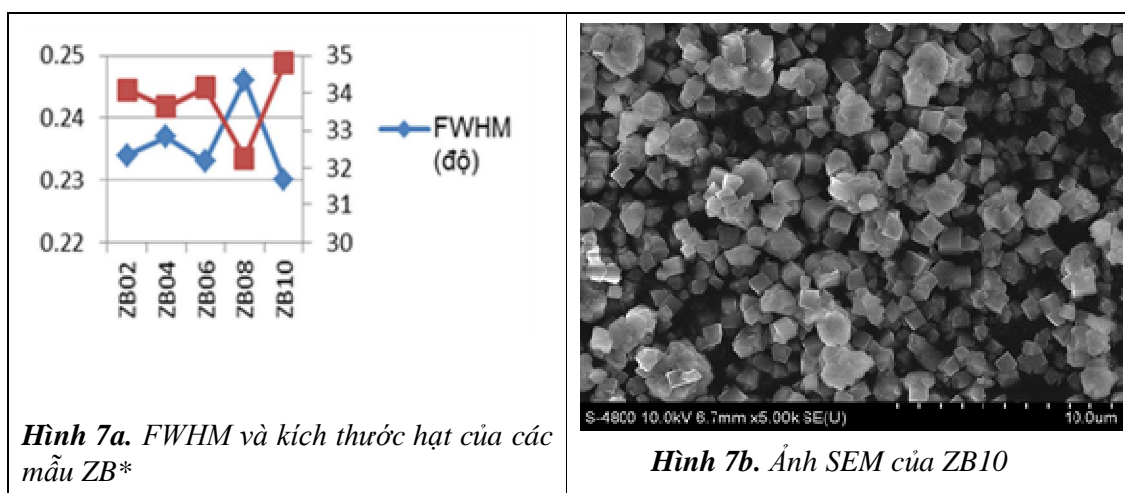
**Hình 5b.** Ảnh SEM của mẫu ZA15

**- Ảnh hưởng của tỉ lệ mol  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$**

Khi cố định tỉ lệ mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$  và cho tỉ lệ mol  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  thay đổi qua các giá trị 2; 4; 6; 8; 10 sản phẩm thu được đều có pic đặc trưng của zeolite 4A (hình 6). Giá trị FWHM, kích thước hạt tinh thể trung bình, ảnh SEM của các mẫu được trình bày ở hình 7.



Hình 6. Kết quả XRD của các mẫu từ ZB02 đến ZB10

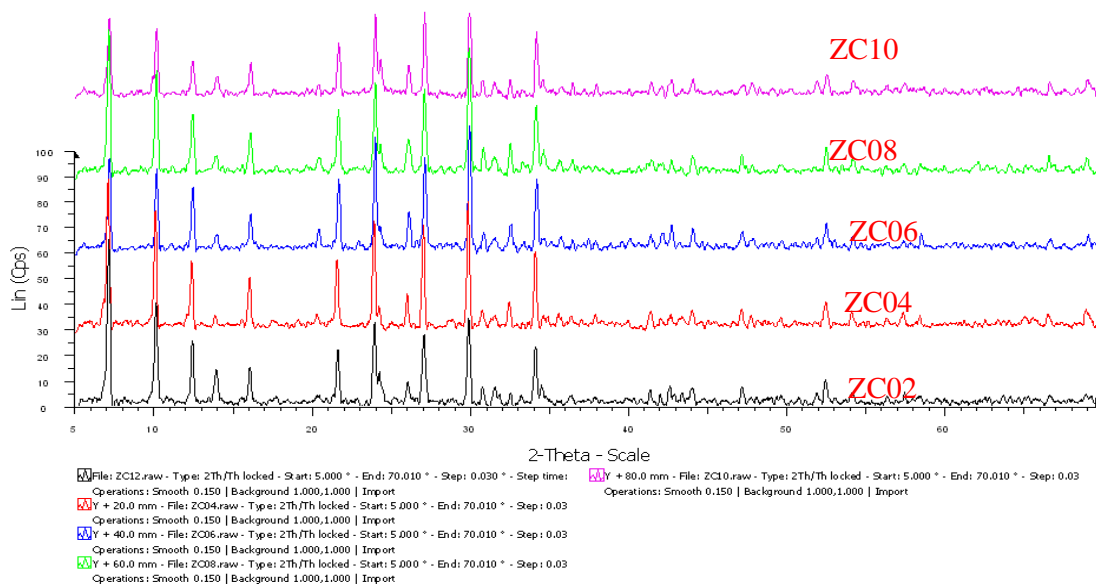


Hình 7a. FWHM và kích thước hạt của các mẫu ZB\*

Hình 7b. Ảnh SEM của ZB10

Mẫu ZB10 có FWHM bé nhất và kích thước hạt lớn nhất chứng tỏ zeolite 4A ở mẫu ZB10 phát triển hoàn chỉnh hơn. Zeolite 4A của ZB10 kết tinh ở dạng lập phương đặc trưng. Kích thước hạt khoảng 700 nm. Mức độ đơn pha zeolite 4A của sản phẩm đã tăng lên khá nhiều, tuy nhiên cấp hạt vẫn chưa có độ đồng đều cao. Để thu được sản phẩm tốt hơn, tỉ lệ mol  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10$  được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo về ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt.

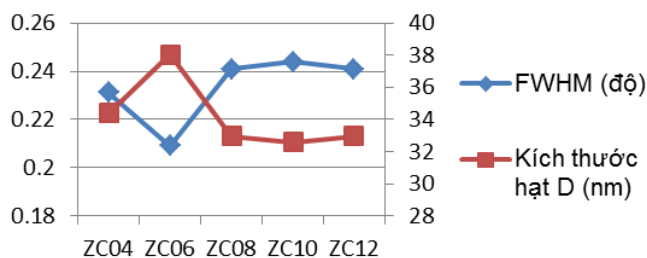
## - Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt



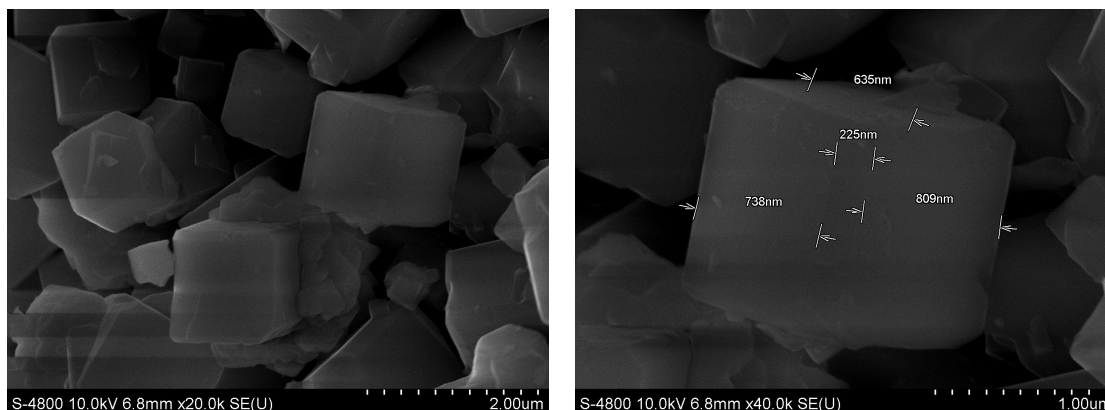
Hình 8. Kết quả XRD của các mẫu từ ZC04 đến ZC12

Thời gian thủy nhiệt được tăng dần từ 4 giờ đến 12 giờ (kí hiệu các mẫu: ZC04; ZC06; ZC08; ZC10; ZC12). Giảm đồ XRD cho thấy các mẫu ZC04 – ZC12 đều cho zeolite 4A (hình 8). Độ rộng bán phổ FWHM và kích thước hạt tinh thể trung bình của các mẫu được cho ở hình 9.

ZC06 có FWHM bé nhất, chứng tỏ sản phẩm zeolite 4A được kết tinh tốt nhất. Bên cạnh đó, mẫu ZC06 cũng có kích thước hạt lớn hơn so với các mẫu còn lại, điều này chứng tỏ zeolite 4A ở mẫu ZC06 đạt mức độ tinh thể hóa cao nhất. Ảnh SEM của mẫu ZC06 (hình 10) cho thấy các hạt tinh thể zeolite 4A kết tinh ở dạng lập phương đặc trưng. Kích thước hạt khoảng 700 nm. Mức độ đơn pha zeolite 4A của sản phẩm đã tăng lên.



Hình 9. FWHM và kích thước hạt của các mẫu ZA\*



**Hình 10.** Ảnh SEM của mẫu ZC06

Từ các kết quả khảo sát trên, chúng tôi chọn được điều kiện thích hợp quá trình điều chế zeolite 4A từ  $\text{SiO}_2$  tro trấu như sau:

Nguồn nguyên liệu nhôm ban đầu	Tỉ lệ mol			Cách tiến hành thủy nhiệt	Nhiệt độ thủy nhiệt	Thời gian thủy nhiệt
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$			
NaAlO <sub>2</sub> từ Al và NaOH	1,5	10	56,51	Trong bình thủy tinh có nút chặt	100°C	6 giờ

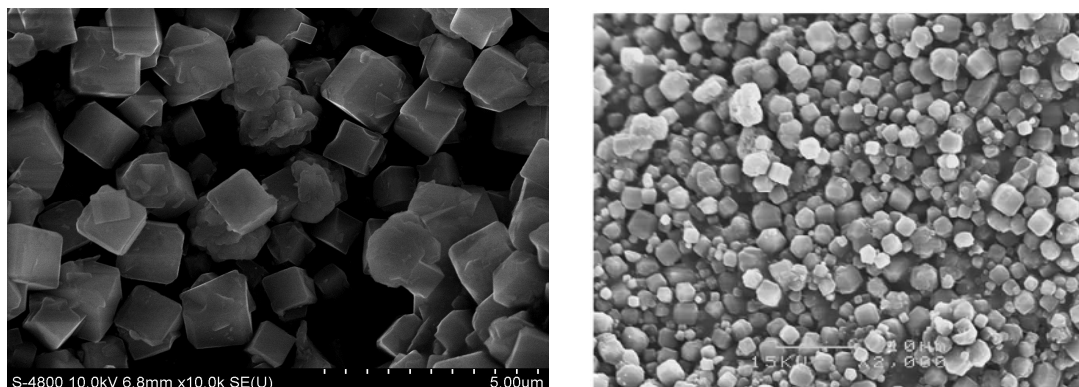
### 3.3. Một số đặc trưng của sản phẩm vật liệu zeolite 4A

#### Hình thái hạt

Một lượng lớn sản phẩm zeolite 4A được điều chế theo các điều kiện đã chọn ở trên, sản phẩm được chụp SEM (hình 11) để đánh giá hình thái hạt và so sánh với ảnh SEM của mẫu zeolite 4A được điều chế từ tro bay của K.S. Hui. [6]

*Nhận xét:* Các hạt zeolite 4A điều chế từ tro trấu theo các điều kiện đã khảo sát có dạng khối lập phương đặc trưng. Kích thước hạt đa số dao động trong khoảng từ 700 đến 900 nm, các hạt tinh thể hầu như không bị biến dạng, cấp hạt phân bố tương đối đồng đều. Vẫn còn một lượng nhỏ pha vô định hình xuất hiện trên một vài bề mặt tinh thể zeolite 4A.



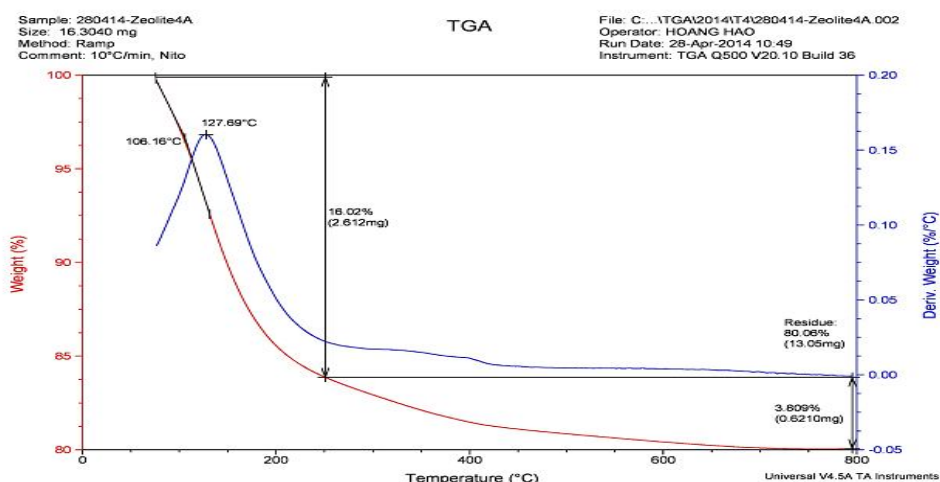


**Hình 11.** Ảnh SEM của sản phẩm zeolite 4A điều chế từ tro trấu theo các điều kiện đã khảo sát (Ảnh trái) và từ tro bay [6] (Ảnh phải)

### Độ bền nhiệt

Để khảo sát độ bền nhiệt của sản phẩm, sản phẩm zeolite 4A được ghi giản đồ nhiệt TGA (hình 12).

Giản đồ nhiệt cho thấy sản phẩm zeolite 4A tạo thành bị mất nước cấu trúc ở khoảng nhiệt độ dưới 400°C, trên nhiệt độ này cấu trúc mạng lưới của sản phẩm zeolite 4A có thể bị sập hoàn toàn.



**Hình 12.** Giản đồ TGA của zeolite 4A điều chế được

### Diện tích bề mặt riêng (BET)

Diện tích bề mặt riêng của sản phẩm zeolite 4A được xác định bằng cách ngâm sản phẩm đã rửa sạch kiềm trong dung dịch bão hòa NaCl trong vòng 30 phút, rửa sạch bằng nước cất (thử dịch lọc bằng  $\text{AgNO}_3$ ) rồi sấy khô ở 80°C đến khối lượng không đổi, sau đó tiến hành đo BET. Kết quả BET của sản phẩm zeolite 4A là 14,662  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### 4. Kết luận

- Vật liệu zeolite 4A đã tổng hợp được từ tro trấu, đây là nguồn nguyên liệu giàu silic, có sẵn, rẻ và chưa được ứng dụng nhiều trong đời sống. Chất lượng của sản phẩm zeolite 4A được xác định thông qua giản đồ XRD và ảnh SEM. Sản phẩm ở dạng đơn pha tinh thể  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,85\text{SiO}_2 \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$ , kích thước tinh thể từ 700 nm đến 900 nm, cấp hạt phân bố tương đối đồng đều.

- Điều kiện thích hợp nhất để tổng hợp zeolite 4A từ tro trấu như sau: tỉ lệ mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1,5$ : 10 : 56,51; nguồn nguyên liệu nhôm: dung dịch aluminat được điều chế từ nhôm bột và dung dịch natri hidroxít; cách tiến hành tổng hợp: thủy nhiệt trong bình thủy tinh có nút chặt tại nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong 6 giờ. Zeolite 4A tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng BET là  $14,662 \text{ m}^2/\text{g}$ , bền với nhiệt độ dưới  $300^\circ\text{C}$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Thị Hoài Nam (2010), *Sử dụng nguồn phế thải nông nghiệp để tổng hợp vật liệu nano silic và nano cacbon làm xúc tác cho quá trình chuyển hóa cặn dầu thực vật thành nhiên liệu sinh học và làm chất hấp phụ để sản xuất etanol tuyệt đối*, Đề tài Khoa học Công nghệ cấp Nhà nước, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
2. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson (2007), *Atlas of zeolite framework types*, Structure Commission of the International Zeolite Association, Elsevier.
3. Jiří Čejka, Herman van Bekkum, Avelino Corma, Ferdi Schüth (2007), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier.
4. Jin Park, Byoung Chan Kim, Seong Soo Park, Hee Chan Park (2001), “Conventional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolin”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20, pp. 531 – 533.
5. K.S. Hui, C.Y.H Chao (2006), “Pure, single phase, high crystalline, chamfered – edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B137, pp. 401 – 409.
6. K.S. Hui, C.Y.H Chao (2006), *Effects of step – change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash*, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 88, pp. 145 – 151.
7. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen (2007), *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 02-02-2015; ngày phản biện đánh giá: 08-02-2015;  
ngày chấp nhận đăng: 12-02-2015)