**TỔNG HỢP ZEOLIT 4A VÀ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ NƯỚC**

**Nguyễn Đức Minh, Nguyễn Đức Vượng**

*Trường Đại học Quảng Bình*

***Tóm tắt.*** *Bài viết trình bày phương pháp tổng hợp* *Zeolit 4A từ tro trấu bằng các phương pháp vật lý hiện đại như nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (IR). Nghiên cứu đã xác định được các đặc trưng của zeolit, với thành phần của zeolit 4A là Na2O.Al2O3.2SiO2.2H2O. Tiến hành thử nghiệm zeolit 4A trên các mẫu nước cho thấy hàm lượng các chất giảm đáng kể: Sắt tổng giảm 6,3 lần; nitơ tổng giảm 1,8 lần. Như vậy, zeolit 4A có thể ứng dụng tốt trong quá trình lọc nước và xử lý nước thải*.

***Từ khóa****: Tổng hợp, zeolit A, tro trấu, xử lý nước.*

**1. GIỚI THIỆU**

Từ những năm đầu thế kỉ XX các nhà khoa học đã quan tâm đến một loại vật liệu mới có nhiều tính chất ưu việt, đó chính là zeolite. Zeolite thuộc nhóm vật liệu vi mao quản được nghiên cứu lần đầu tiên vào năm 1756 bởi Cronstedt. Tuy nhiên, trong những thập niên gần đây, nhiều nhà khoa học đã khám phá được nhiều ứng dụng của nó trong sản xuất và trong đời sống như: hấp phụ [5], xử lý các ion kim loại trong nước [6, 7], xúc tác cho các quá trình [8], trao đổi ion [9, 3]...

Trấu là chất thải của ngành nông nghiệp sản xuất lúa gạo. Thành phần chủ yếu của trấu là xenlulozơ và các hợp chất vô cơ. Hằng năm, ở nước ta lượng trấu được thải ra ngoài ước tính khoảng 3 - 4 triệu tấn, chủ yếu được sử dụng để làm chất đốt, chất độn trong sản xuất bếp lò. Tro trấu có chứa 87 - 97% khối lượng là SiO2 và thường được sử dụng để làm phân bón cho cây trồng hoặc thải loại, gây lãng phí một lượng nguyên liệu lớn. Chính vì vậy, việc tận dụng nguồn nguyên liệu tro trấu để chế tạo zeolite là một hướng đi thiết thực.

Bên cạnh đó, vấn đề ô nhiễm ở nước ta đang ngày càng nghiêm trọng, gây ảnh hưởng to lớn đến đời sống, kinh tế của con người. Trong đó, ô nhiễm nguồn nước là vấn đề rất cấp thiết, cần được giải quyết một cách triệt để. Vì vậy, việc nghiên cứu, chế tạo vật liệu xử lý nước có chất lượng cao và giá thành rẻ là một trong những ưu tiên đang được quan tâm.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp zeolite từ các nguồn nguyên liệu khác nhau chứa nhôm và silic. Ở Việt Nam cũng như các nước khác trên thế giới các nhà khoa học quan tâm đến việc tổng hợp zeolite đi từ những nguồn nguyên liệu sẵn có, rẻ tiền, có thể sản xuất với số lượng lớn như khoáng sét, cao lanh, tro trấu, tro bay [1, 2, 4]…

Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi trình bày quy trình chế tạo Zeolit 4A từ nguồn chất thải nông nghiệp là trấu với các bước tiến hành đơn giản, dễ thực hiện và chi phí thấp, từ đó có thể ứng dụng trong lọc nước và xử lý nước thải.

**2. THỰC NGHIỆM**

### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

*2.1.1. Nguyên liệu*

Nguyên liệu được sử dụng để tổng hợp zeolite 4A là vỏ trấu được lấy tại xã Hoàn Trạch, huyện Bố Trạch, tỉnh Quảng Bình.

*2.1.2. Hóa chất và dụng cụ*

- Hóa chất:Dung dịch NaOH tinh khiết (Trung Quốc), nước cất, Al(OH)3 tinh khiết (Trung Quốc),

- Dụng cụ:

+ Bình tam giác, phễu lọc, giấy lọc.

+ Các mẫu zeolit A được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8-Advance (Đức), ghi phổ hấp thụ hồng ngoại trên máy FT/IR6300 (Nhật Bản) tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

+ Hàm lượng Sắt tổng, Nitơ tổng và Pb2+ trong mẫu nước được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) tại Trung tâm kỹ thuật Đo lường Thử nghiệm - Chi cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng Quảng Bình.

### 2.2. Tổng hợp zeolit 4A

*2.2.1. Xử lý trấu*

Ban đầu, trấu được rửa kỹ với nước để loại bỏ bụi bẩn. Sau đó, trấu được xử lý bằng dung dịch axit H2SO4 10% trong 24 giờ để loại bỏ hết các tạp chất. Trấu đã xử lý được rửa kỹ bằng nước cất, sấy khô ở 100oC trong 2 giờ và nung ở nhiệt độ 750oC trong 3 giờ.

*2.2.2. Tổng hợp zeolit 4A*

Zeolit 4A được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Quy trình tổng hợp zeolit 4A gồm các bước như sau:

Bước 1: Chuẩn bị dung dịch natri silicat: Cho 0,65 gram tro trấu sau khi nung và 20 mL dung dịch NaOH 1M vào chén sứ. Đun trên bếp điện và khuấy đều tạo hỗn hợp đồng nhất. Sau đó lọc qua giấy lọc để loại bỏ phần cặn.

Bước 2: Chuẩn bị dung dịch natri aluminat: Cho 0,81gram nhôm lá tác dụng với 30 mL dung dịch NaOH 1M. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn tiếp tục lọc với giấy lọc để loại bỏ phần cặn.

Bước 3: Cho dung dịch natri silicat phản ứng với dung dịch natri aluminat và khuấy trộn trong thời gian 24 giờ ở nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp gel.

Bước 4: Lọc hỗn hợp gel thu được, rửa bằng nước cất đến môi trường trung tính rồi nung ở nhiệt độ 109oC trong 12 giờ, sau đó để nguội ở nhiệt độ phòng. Khi đó ta thu được zeolit 4A.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Nghiên cứu thành phần của Zeolit 4A bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)**

Sau khi tổng hợp được zeolit 4A từ tro trấu, chúng tôi đã tiến hành xác định thành phần của zeolit 4A bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả được thể hiện ở Hình 1.

|  |
| --- |
| C:\Users\Administrator\Desktop\hinh 1.jpg |
| Hình 1. Giản đồ XRD mẫu nghiên cứu |

Qua giản đồ cho thấy đã tổng hợp thành công zeolite 4A. Trong vùng góc 2θ từ 10 ÷ 35oC, là vùng có các pic rất đặc trưng cho việc bán định lượng pha tinh thể zeolit 4A, vùng này cũng xuất hiện trong giản đồ của mẫu zeolit 4A mà chúng tôi tổng hợp. Cụ thể là pic với giá trị góc 2θ = 24,5 và d = 3,652. Điều đó cho phép xác nhận trong pha tinh thể của mẫu tổng hợp là zeolite 4A [2].

Như vậy, bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, đã xác định được công thức của zeolit là Na2O.Al2O3.2SiO2.2H2O. Tỉ lệ SiO2/Al2O3 = 2, đặc trưng cho zeolite 4A.

## 3.2. Nghiên cứu zeolit 4A bằng phương pháp IR

Mẫu zeolit A sau khi nghiên cứu bằng phương pháp XRD được nghiên cứu tiếp bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR). Phổ hồng ngoại của zeolit 4A được thể hiện trong Hình 2.

|  |
| --- |
|  |
| Hình 2. Phổ IR của zeolite 4A |

Trên phổ hồng ngoại của mẫu tổng hợp có các pic đặc trưng của zeolite: các dải hấp thụ ở vùng từ 400 - 1400 cm-1 trên phổ hồng ngoại của các mẫu cho thấy có sự hiện diện của các tứ diện [SiO4]4- và [AlO4]5- trong các sản phẩm [8]. Các dải ở ~3500 cm-1 và ~1651 cm-1 được quy kết tương ứng với dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm H-O-H.

Trong phổ IR, pic hấp thụ ~3500 cm-1, mạnh, tù: υO-H dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử nước tạo liên kết hydro với nguyên tử oxi trong khung zeolit. Pic hấp thụ 1651 cm-1, mạnh: δO-H dao động biến dạng của HOH. Pic hấp thụ 987 cm-1, mạnh, hơi tù: dao động hóa trị của liên kết Si-O trong tứ diện Al(Si)-O4. Pic hấp thụ 731 cm-1, tù: là những pic hấp thụ của nước kết tinh trong tinh thể. Như vậy, kết quả XRD và IR khẳng định các zeolit 4A đã được tổng hợp thành công từ tro trấu với độ tinh khiết tương đối cao.

## 3.3. Khảo sát khả năng ứng dụng zeolit 4A trong xử lý nước

Chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng xử lý nước của sản phẩm điều chế được trong các điều kiện sau:

Lượng zeolit 4A sử dụng là 1,08 g được cho vào mẫu nước hồ có thể tích là 500 mL ở 25oC trong thời gian hấp phụ 30 giờ. Sau khi tiến hành thí nghiệm, chúng tôi tiến hành phân tích với 3 chỉ tiêu, đó là: Nitơ tổng, Fetổng, Pb2+ bằngphương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS. Kết quả thu được được thể hiện chi tiết tại Bảng 1:

**Bảng 1**. Kết quả phân tích mẫu nước hồ chưa lọc **(M1)** và sau khi lọc **(M2)**bằng zeolit 4A

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **TT** | **Chỉ tiêu** | **Đơn vị** | **Kết quả** | | | | | | | | | | | |
| **M1** | | | | | | **M2** | | | | | |
| Lần 1 | Lần 2 | Lần 3 | TB | RSD | RSDH | Lần 1 | Lần 2 | Lần 3 | TB | RSD | RSDH |
| 1 | Nitơ tổng | mg/mL | 2,52 | 2,51 | 2,48 | 2,50 | 0,85 | 13,94 | 1,40 | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 0,51 | 15,22 |
| 2 | Sắt tổng | mg/mL | 1,24 | 1,27 | 1,26 | 1,26 | 1,25 | 15,45 | 0,19 | 0,2 | 0,2 | 0,197 | 0,017 | 20,43 |
| 3 | Chì | mg/mL | KPH | KPH | KPH | KPH |  |  |  |  |  |  |  |  |

Từ kết quả thu được ở Bảng 1, chúng tôi thấy rằng kết quả có độ lặp lại tốt (RSD < 1/2RSDHorwitz). Vì vậy, kết quả xác định hàm lượng nitơ tổng và sắt tổng có độ tin cậy cao và có thể sử dụng tốt để đánh giá.

Chúng tôi đánh giá hiệu suất xử lý bằng công thức:

Trong đó:

C0: Nồng độ ion ban đầu.

Cx: Nồng độ ion trong dịch lọc sau trao đổi.

Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý của zeolit 4A đối với sắt tổng là 84,37%, đối với nitơ tổng là 44,4%. Kết quả từ Bảng 1 cũng cho thấy hàm lượng nitơ tổng và hàm lượng sắt tổng giảm đáng kể còn hàm lượng chì thì không phát hiện được, cụ thể như sau: hàm lượng nitơ tổng giảm 1,8 lần từ 2,5 mg/mL xuống 1,39 mg/mL; hàm lượng sắt tổng giảm 6,3 lần từ 1,26 mg/mL xuống còn 0,197 mg/mL. Nguyên nhân của quá trình này là do sự hấp thụ và trao đổi ion giữa sắt và nitơ đối với zeolit 4A.

Cơ chế của quá trình trao đổi của ion Fe và ion chứa nitơ có thể được miêu tả như sau:

nNa+ zeolit - + Mn+ Mn+(zeolit -)n + nNa+

Trong zeolit có chứa một lượng lớn ion Na+, khi cho zeolit vào dung dịch chứa chất điện ly chứa ion Mn+ thì sẽ xảy ra quá trình trao đổi ion. Ngoài ra, trong các tứ diện SiO4 và AlO4, các ion sắt cũng sẽ thay thế silic trong các nhóm tứ diện.

Như vậy, kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy zeolit 4A mà chúng tôi đã tổng hợp được có khả năng lọc nước và xử lý nước thải tốt.

## 4. KẾT LUẬN

Sau khi tiến hành tổng hợp zeolit 4A từ tro trấu và thử khả năng hấp thụ của zeolit 4A đối với một số ion và hợp chất vô cơ, chúng tôi rút ra được một số kết luận sau:

- Đã nghiên cứu tổng hợp zeolit A từ tro trấu và xác định được thành phần của zeolit 4A là Na2O.Al2O3.2SiO2.2H2O với tỉ lệ SiO2/Al2O3 là 2 bằng phương pháp XRD là đặc trưng cho cấu trúc của zeolit 4A.

- Bằng phương pháp IR đã xác nhận được sự có mặt của các nhóm [SiO4]4- hoặc [AlO4]5- được hình thành và có sự tồn tại của vòng kép 6 cạnh của zeolit 4A tổng hợp được.

- Bước đầu khảo sát khả năng xử lý nước của zeolit 4A đã tổng hợp. Kết quả cho thấy khả năng xử lý nước của sản phẩm là tương đối tốt: Hàm lượng nitơ tổng giảm 1,8 lần; sắt tổng giảm 6,3 lần.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

**Tiếng Việt:**

[1] Phan Thị Hoàng Anh (2015), Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế zeolite 4A từ tro trấu, *Tạp chí khoa học ĐHSP TP Hồ Chí Minh*, Số 2 (67), Tr. 21 - 30.

[2] Đặng Xuân Tập (2002), *Nghiên cứu tổng hợp và tính chất của chất hấp phụ chứa Zeolit từ tro bay Việt Nam*, Luận án tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

[3] Trần Ngọc Tuyền và cộng sự (2011), Động học và các tham số nhiệt động của quá trình hấp thụ Zn(II) trong nước lên zeolit 4A tổng hợp từ tro trấu, *Tạp chí Hóa học*, Tập 49, số 5AB, Tr. 165-172.

[4] Trần Ngọc Tuyền và cộng sự (2010), Nghiên cứu tổng hợp zeolite 4A từ tro trấu, *Tạp chí Hóa học*, Tập 48, số 5A, Tr. 207-212.

**Tiếng Anh:**

[5] Ghorai, Pradip Kr, et al (2006), “Intermolecular potential for methane in zeolite A and Y: Adsorption isotherm and related properties”, *Solid state sciences,* Vol 8 (3-4), pp. 248-258.

[6] Nibou, D., et al (2010), “Adsorption of Zn2+ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous Materials,* Vol 173(1-3), pp. 637-646.

[7] Zhao, Yafei, et al (2010), “Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions”, *Journal of Hazardous Materials,* Vol 178(1-3), pp. 658-664.

[8] Tan, Wan-Cheng, et al (2011), “Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaY from rice husk ash”, *Adsorption,* Vol 17(5), pp. 863-868.

[9] Rahman, Md, and Yusof AM (2012), “Preparation, characterization and application of zeolite-Y (Na-Y) for water filtration” *Australian Journal of Basic and Applied Sciences,* Vol 6(1), pp. 50-54.

**SYNTHESIS OF THE ZEOLITE 4A AND ITS APPLICATION IN WATER TREATMENT**

***Abstract:*** *This paper presents the simple method of synthesis zeolite 4A from rice husk ash. By using the current physical methods such as X - Ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), this study identified the characterization of zeolite 4A. The formula of zeolite 4A is Na2O.Al2O3.2SiO2.2H2O. To simulation of zeolite 4A in sample water, the experiment of this study indicated that the content of substances is decreasing in general. The content of nitro and iron decrease 1.8 and 6.3 times, respectively. Thus, zeolite 4A can be useful in water filter and water treatment.*

***Keywords***: *Synthesis, zeolite 4A, rice husk ash, water treatment*

*\*Liên hệ:*

**ThS. Nguyễn Đức Minh**

*Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quảng Bình*

*Địa chỉ: 312 Lý Thường Kiệt, Đồng Hới, Quảng Bình*

*Email: nguyenducminh1070@gmail.com.*