

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP HCM
KHOA HÓA**



**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP
CỬ NHÂN HÓA HỌC**

**TỔNG HỢP ZEOLITE NaA TỪ SILICA TRO TRẤU
NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA SILICA VÀ NaA**

Chuyên ngành: Hóa Vô cơ

TP HỒ CHÍ MINH, 05/2012

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP HCM
KHOA HÓA**



**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP
CỬ NHÂN HÓA HỌC**

**TỔNG HỢP ZEOLITE NaA TỪ SILICA TRO TRẤU
NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA SILICA VÀ NaA**

Chuyên ngành: Hóa Vô cơ

GVHD: TS. PHAN THỊ HOÀNG OANH

SVTH: HOÀNG THỊ NGỌC NỮ

KHÓA 2008 - 2012

TP HỒ CHÍ MINH, 05/2012

LỜI TRI ÂN

Lời đầu tiên của khóa luận này, tôi xin chân thành gửi lời tri ân sâu sắc đến cô Phan Thị Hoàng Oanh. Cô đã đồng hành cùng tôi trong suốt thời gian thực hiện khóa luận. Cô đã tận tình hướng dẫn, đưa ra những góp ý, định hướng và chỉ dạy tôi không những để hoàn thành khóa luận mà còn định hướng cho tôi cách tiếp cận vấn đề trong nghiên cứu khoa học. Hơn thế nữa, trong thời gian thực hiện, có những lúc trở ngại, chính nhờ những lời động viên và khuyến khích của Cô đã giúp tôi vững tin vượt qua mọi khó khăn để hoàn thành tốt khóa luận này.

Tôi cũng xin gửi lời tri ân đến toàn thể quý thầy cô trong các Bộ môn Hóa Lý, Hóa Vô cơ và Hóa Phân tích đã nhiệt tình giúp đỡ, tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành khóa luận.

Tôi xin chân thành gửi lời tri ân đến tất cả các quý thầy cô trong Khoa Hóa trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh đã tận tình giảng dạy, giúp đỡ tôi trong suốt bốn năm qua.

Tôi cũng xin tri ân ba mẹ đã luôn bên tôi, ủng hộ, khích lệ tôi.

Và cũng xin gửi lời tri ân đến tất cả bạn bè gần xa, những người đã luôn đồng hành cùng tôi.

Do thời gian, điều kiện, cũng như kinh nghiệm của bản thân còn hạn chế nên khóa luận chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Vì vậy, tôi xin chân thành ghi nhận những ý kiến đóng góp quý báu của quý thầy cô và bạn bè để khóa luận được hoàn thiện hơn.

Một lần nữa xin gửi lời tri ân tới tất cả.

TP Hồ Chí Minh, ngày 17 tháng 05 năm 2012

Hoàng Thị Ngọc Nữ

MỤC LỤC

LỜI TRI ÂN	1
MỤC LỤC	2
MỤC LỤC BẢNG.....	6
MỤC LỤC HÌNH	8
LỜI MỞ ĐẦU	12
CHƯƠNG 1	13
TỔNG QUAN.....	13
1.1. Silica tro trấu	13
1.1.1. Giới thiệu silica.....	13
1.1.2. Cấu trúc silica	13
1.1.3. Tính chất silica.....	15
1.1.4. Ứng dụng silica.....	16
1.1.5. Điều chế silica từ vỏ trấu	16
1.1.6. Thành phần silica trong tro trấu.....	17
1.2. Zeolite.....	18
1.2.1. Giới thiệu zeolite	18
1.2.2. Khái niệm zeolite.....	19
1.2.3. Cấu trúc zeolite.....	19
1.2.3. Phân loại zeolite	21
1.2.3.1. Phân loại theo nguồn gốc	21
1.2.3.2. Phân loại theo kích thước lỗ xốp.....	22
1.2.3.3. Phân loại theo khung cấu trúc hình học	23
1.2.4. Tính chất zeolite	24
1.2.4.1. Tính chất trao đổi ion của zeolite	24

1.2.4.2. Tính chất hấp phụ của zeolite	25
1.2.4.3. Tính axit của zeolite	25
1.2.4.4. Tính bền của zeolite.....	26
1.2.5. Ứng dụng zeolite	26
1.2.5.1. Ứng dụng trong công nghiệp.....	26
1.2.5.2. Ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường	28
1.2.5.3. Ứng dụng trong nông nghiệp.....	28
1.2.5.4. Ứng dụng trong y dược	28
1.2.6. Tổng hợp zeolite	29
1.2.7. Giới thiệu về zeolite NaA	30
1.3. Cơ sở lý thuyết hấp phụ.....	31
1.3.1. Hiện tượng hấp phụ	31
1.3.2. Hấp phụ trong môi trường nước	32
1.3.3. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ	32
CHƯƠNG 2.....	35
NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	35
2.1. Nội dung nghiên cứu	35
2.1.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silica tro trấu.....	35
2.1.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ màu metylen xanh của silica tro trấu	35
2.1.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp zeolite NaA	36
2.1.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ màu metylen xanh của zeolite NaA	36
2.2. Phương pháp nghiên cứu	36
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD: X-ray Diffraction)	36

2.2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM: Scanning Electron Microscope).....	37
2.2.3. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng (BET: Brunauer – Emmett - Teller).....	38
2.2.4. Phương pháp xác định thành phần nguyên tố (XRF: X-ray Fluorescence).....	38
2.2.5. Phương pháp trắc quang xác định nồng độ (UV – VIS).....	39
2.3. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị	39
CHƯƠNG 3	40
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	40
3.1. Điều chế silica tro trấu.....	40
3.1.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silica tro trấu	40
3.1.1.1. Quy trình điều chế silica tro trấu	40
3.1.1.2. Ảnh hưởng của dung dịch axit ngâm trấu	41
3.1.1.3. Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu	43
3.1.1.3.1. Khảo sát với H_2SO_4 1 M	43
3.1.1.3.2. Khảo sát với dung dịch HCl 1 M	44
3.1.1.4. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch axit ngâm trấu	46
3.1.1.5. Ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu	47
3.1.2. Phân tích thành phần silica tro trấu	48
3.1.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X	48
3.1.4. Phương pháp chụp ảnh SEM.....	49
3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của silica tro trấu.....	49
3.2.1. Đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh	49
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	50

3.2.3.	Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	52
3.2.4.	Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	54
3.3.	Tổng hợp zeolite NaA	58
3.3.1.	Pha dung dịch	58
3.3.2.	Quy trình tổng hợp zeolite NaA tổng quát	58
3.3.3.	Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	59
3.3.4.	Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	62
3.3.5.	Ảnh hưởng của chế độ thủy nhiệt và thời gian già hóa	64
3.4.	Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của zeolite NaA.....	66
3.4.1.	Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.....	66
3.4.2.	Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.....	68
3.4.3.	Ảnh hưởng của lượng zeolite đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.....	70
CHƯƠNG 4.....		75
KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT.....		75
4.1.	Kết luận.....	75
4.2.	Đề xuất.....	76
TÀI LIỆU THAM KHẢO		77
PHỤ LỤC		81

MỤC LỤC BẢNG

Bảng 1.1: Thành phần các nguyên tố trong vỏ trấu.....	17
Bảng 1.2: Thành phần các oxit trong tro trấu.....	18
Bảng 1.3: Đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU ứng với 7 nhóm	23
Bảng 3.1: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của dung dịch axit ngâm trấu	41
Bảng 3.2: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung sau khi ngâm trấu với H_2SO_4 1 M.....	43
Bảng 3.3: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung sau khi ngâm trấu với HCl 1 M.....	44
Bảng 3.4: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit ngâm trấu	46
Bảng 3.5: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu.....	47
Bảng 3.6: Thành phần hóa học của tro trấu.....	48
Bảng 3.7: Kết quả giá trị mật độ quang của dung dịch chuẩn.....	50
Bảng 3.8: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	51
Bảng 3.9: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu	52
Bảng 3.10: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng tro đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	54
Bảng 3.11: Bảng số liệu dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của silica tro trấu	56
Bảng 3.12: Bảng phối liệu khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ SiO_2/Al_2O_3	60
Bảng 3.13: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của SiO_2/Al_2O_3	60
Bảng 3.14: Kết quả tính kích thước hạt.....	62
Bảng 3.15: Bảng phối liệu khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ Na_2O/Al_2O_3	62
Bảng 3.16: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Na_2O/SiO_2	63

Bảng 3.17: Kết quả tính kích thước hạt của mẫu khảo sát tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	63
Bảng 3.18: Bảng kết quả khảo sát chế độ thủy nhiệt và già hóa	64
Bảng 3.19: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.....	66
Bảng 3.20: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.....	68
Bảng 3.21: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng zeolite đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA	71
Bảng 3.22: Bảng số liệu dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của zeolite NaA.....	72

MỤC LỤC HÌNH

Hình 1.1: Cấu trúc mô phỏng của tứ diện SiO_4	13
Hình 1.2: Cấu trúc mô phỏng cách thức liên kết trong silica.....	14
Hình 1.3: Cấu trúc mô phỏng trật tự sắp xếp các đơn vị tứ diện của silica.....	14
Hình 1.4: Giải đồ XRD của silica tro trấu	15
Hình 1.5: Ảnh SEM của silica tro trấu	15
Hình 1.6: Cấu trúc mô phỏng liên kết của 2 tứ diện	19
Hình 1.7: Sơ đồ các đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU khác nhau trong zeolite	20
Hình 1.8: Cấu trúc đơn vị sodalite (β -cage).....	21
Hình 1.9: Mô tả việc hình thành một số zeolite từ đơn vị cấu trúc sơ cấp.....	21
Hình 1.10: Mô hình minh họa hệ thống mao quản trong zeolite A.....	22
Hình 1.11: Mô hình minh họa hệ thống mao quản trong zeolite ZSM-5	23
Hình 1.12: Mô hình minh họa các mao quản trong zeolite faujasite.....	23
Hình 1.13: Ảnh mô phỏng cấu trúc của zeolite NaA	30
Hình 3.1. Sơ đồ tổng quát điều chế silica tro trấu	40
Hình 3.2: Các mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của dung dịch axit	42
Hình 3.3: Một số mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu sau khi ngâm dung dịch H_2SO_4 1 M.....	44
Hình 3.4: Một số mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu sau khi ngâm dung dịch HCl 1 M	45
Hình 3.5: Các mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit	46
Hình 3.6: Các mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu.....	47
Hình 3.7: Giải đồ XRD của mẫu silica tro trấu RHAS_4	48
Hình 3.8: Ảnh SEM của mẫu RHAS_4.....	49
Hình 3.9 : Đường chuẩn xác định nồng độ của metylen xanh	50

Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của silica tro trấu	51
Hình 3.11: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ	52
Hình 3.12: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ của silica tro trấu	53
Hình 3.13: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của pH.....	53
Hình 3.14: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng tro đến dung lượng hấp phụ của silica tro trấu	55
Hình 3.15: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của lượng silica tro trấu	55
Hình 3.16: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của silica tro trấu đối với metylen xanh	56
Hình 3.17: Đường đẳng nhiệt Langmuir dưới dạng đường thẳng.....	56
Hình 3.18: Đường đẳng nhiệt Freundlich của silica tro trấu đối với metylen xanh.....	57
Hình 3.19: Sơ đồ tổng hợp zeolite NaA tổng quát	59
Hình 3.20: Giản đồ XRD mẫu $N_8S_1AH_{450}$	61
Hình 3.21: Ảnh SEM của mẫu $N_8S_1AH_{450}$	64
Hình 3.22: Giản đồ XRD mẫu NaA100-4-24.....	65
Hình 3.23: Ảnh SEM của mẫu NaA100-4-24	65
Hình 3.24: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của zeolite NaA	67
Hình 3.25: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ	67
Hình 3.26: Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của silica tro trấu SiO_2 và zeolite NaA vào thời gian	68
Hình 3.27: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ của zeolite NaA.....	69
Hình 3.28: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của pH.....	70

Hình 3.29: Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của silica SiO_2 và zeolite NaA vào pH	70
Hình 3.30: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng zeolite đến dung lượng hấp phụ của zeolite NaA	71
Hình 3.31: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của lượng zeolite NaA	72
Hình 3.32: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của zeolite NaA đối với metylen xanh	73
Hình 3.33: Đường đẳng nhiệt Langmuir dưới dạng đường thẳng	73
Hình 3.34: Đường đẳng nhiệt Freundlich của zeolite NaA đối với metylen xanh	74
Hình H.1: Kết quả đo XRF mẫu silica tro trấu RHAS_4	81
Hình H.2: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$	82
Hình H.3: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_8\text{S}_{1,65}\text{AH}_{450}$	82
Hình H.4: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_8\text{S}_2\text{AH}_{450}$	83
Hình H.5: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_3\text{S}_1\text{AH}_{450}$	83
Hình H.6: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_5\text{S}_1\text{AH}_{450}$	84
Hình H.7: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_7\text{S}_1\text{AH}_{450}$	84
Hình H.8: Giảm đồ XRD mẫu zeolite $\text{N}_{10}\text{S}_1\text{AH}_{450}$	85
Hình H.9: Độ bán rộng của mẫu zeolite $\text{N}_3\text{S}_1\text{AH}_{450}$	85
Hình H.10: Độ bán rộng của mẫu zeolite $\text{N}_5\text{S}_1\text{AH}_{450}$	86
Hình H.11: Độ bán rộng của mẫu zeolite $\text{N}_7\text{S}_1\text{AH}_{450}$	86
Hình H.12: Độ bán rộng của mẫu zeolite $\text{N}_{10}\text{S}_1\text{AH}_{45}$	87
Hình H.13: Giảm đồ XRD của mẫu NaA90-4-1	87
Hình H.14: Kết quả đo BET mẫu zeolite $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	88
Hình H.15: Phổ UV-VIS của dãy dung dịch metylen xanh	89
Hình H.16: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu	89

Hình H.17: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	90
Hình H.18: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của khối lượng tro đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.....	90
Hình H.19: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA	91
Hình H.20: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.....	91
Hình H.21: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của khối lượng zeolite đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA	92

LỜI MỞ ĐẦU

Nước ta với ngành nghề truyền thống là chuyên canh cây lúa nước, sản lượng xuất khẩu gạo hàng năm đứng thứ hai trên thế giới. Như vậy, hàng năm lượng vỏ trấu tách ra từ quá trình xay xát lúa là rất lớn. Trong vỏ trấu chứa khoảng 80÷90% là chất hữu cơ dễ bay hơi sẽ cháy trong quá trình đốt, còn lại khoảng 10÷20% sẽ chuyển thành tro. Thành phần tro trấu chứa 80÷90% là SiO_2 vô định hình có hoạt tính hóa học cao, đây là thành phần được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như: phụ gia cho xi măng, nguyên liệu dùng tổng hợp aerogel, zeolite...

Zeolite là một khoáng aluminosilicat, được tìm thấy trong tự nhiên và một số được tổng hợp. Chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học cũng như trong công nghiệp với vai trò chính là chất xúc tác, chất hấp phụ và trao đổi ion. Thực tế ở Việt Nam, nguồn nước đang ngày càng ô nhiễm, các mạch nước ngầm cũng như nước mặt đều có các kim loại và các hợp chất hữu cơ, các nguồn nước thải từ nhà máy dệt nhuộm luôn chứa một lượng chất màu vượt quá mức cho phép rất nhiều lần. Vì vậy, việc sử dụng zeolite làm vật liệu hấp phụ đang là vấn đề cấp bách và thiết thực.

Chính nhờ những đặc tính nổi trội của nó như: diện tích bề mặt lớn, có thể điều chỉnh được lực axit và nồng độ tâm axit, cấu trúc tinh thể xốp với kích thước mao quản đồng đều phù hợp với nhiều loại phân tử có kích cỡ từ $5 \div 12 \text{ \AA}$ và khả năng biến tính tốt. Do đó, zeolite được đánh giá là loại vật liệu có hoạt tính, khả năng hấp phụ và chọn lọc cao, thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu tổng hợp ở Việt Nam cũng như trên thế giới. Tuy nhiên, nguồn nguyên liệu SiO_2 để tổng hợp zeolite từ tro trấu chưa được sử dụng rộng rãi ở Việt Nam.

Từ những nhu cầu thực tế đó, chúng tôi quyết định chọn đề tài **“Tổng hợp zeolite NaA từ silica tro trấu, nghiên cứu khả năng hấp phụ của silica và NaA”**, nhằm tìm ra điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp zeolite có khả năng hấp phụ cao, đạt hiệu quả kinh tế, đáp ứng được nhu cầu các ngành công nghiệp cũng như trong đời sống.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. Silica tro trấu

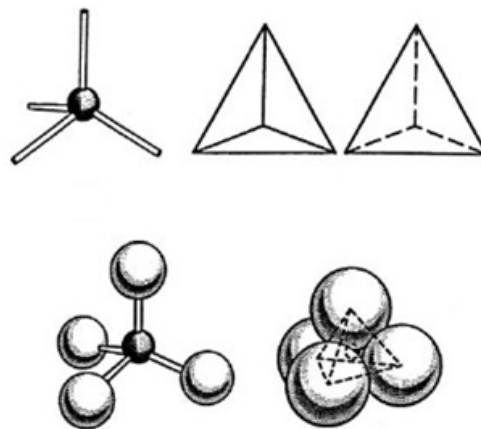
1.1.1. Giới thiệu silica

Silica hay silic đioxit, là thành phần chính trong vỏ trái đất, kết hợp với các oxit khác như magie, nhôm, canxi, sắt tạo thành khoáng silicat trộn lẫn trong đá và đất.

Cách đây hàng triệu năm, silica ở dạng thạch anh đã được tách ra từ đá silicat bằng phương pháp rửa với nước, một số nơi trên trái đất silica tồn tại ở dạng vô định hình như khoáng opal [11].

1.1.2. Cấu trúc silica

Mô hình khối của cấu trúc silica là cấu trúc tứ diện SiO_4 . Trong tứ diện SiO_4 , nguyên tử Si nằm ở trung tâm của tứ diện liên kết hóa trị với bốn nguyên tử O nằm ở các đỉnh của tứ diện, được mô phỏng như ở hình 1.1.

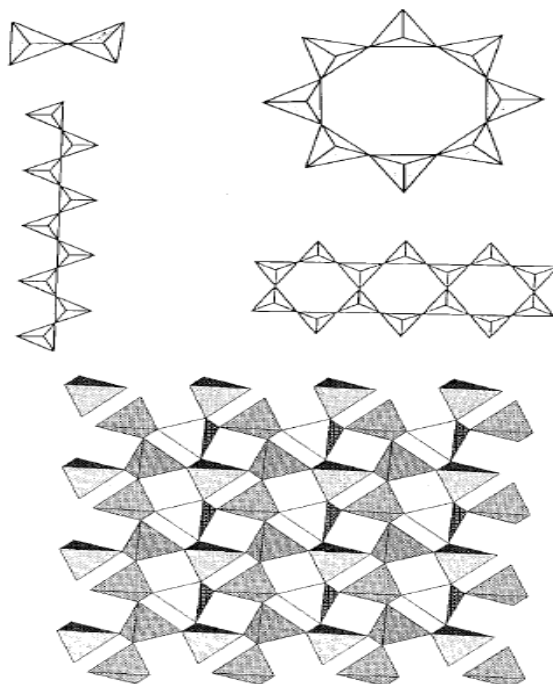


Hình 1.1: Cấu trúc mô phỏng của tứ diện SiO_4 [11]

Ion oxi quá lớn so với ion Si^{4+} , vì thế 4 nguyên tử oxi trong phân tử SiO_4 tiếp xúc lẫn nhau, trung tâm là ion silic tạo thành cấu trúc tứ diện và do đó cấu trúc bên trong của các đơn vị tứ diện SiO_4 này có chứa các lỗ trống, đây gọi là cấu trúc “lỗ rỗng tứ diện”.

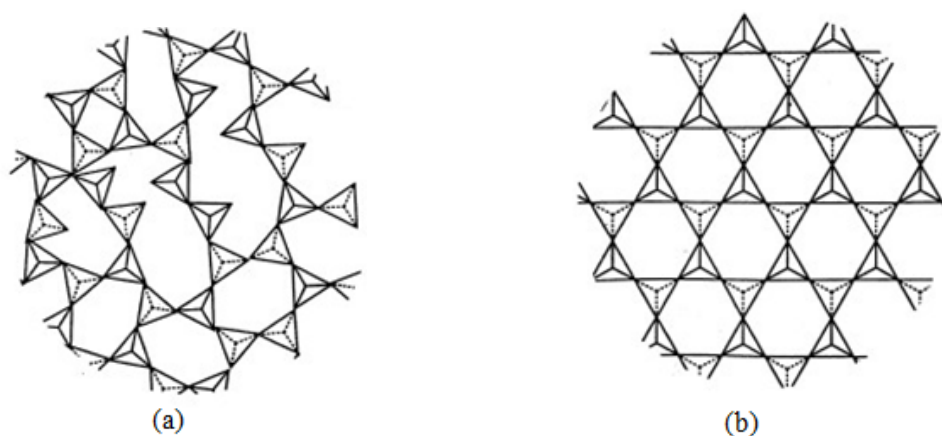
Silica trong tự nhiên có thể tồn tại ở dạng tinh thể như thạch anh, cristobalite, tridymite, coesite và stishovite hoặc vô định hình như opal [11].

Tính đa hình của silica dựa trên các liên kết khác nhau của đơn vị tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$, được mô phỏng như Hình 1.2.



Hình 1.2: Cấu trúc mô phỏng cách thức liên kết trong silica [12]

Silica cấu trúc vô định hình có hình thức trái với silica tinh thể được xác định thông qua sự sắp xếp ngẫu nhiên của các đơn vị $[\text{SiO}_4]^{4-}$, kết quả được mô phỏng như ở Hình 1.3.



Hình 1.3: Cấu trúc mô phỏng trật tự sắp xếp các đơn vị tứ diện của silica [11]

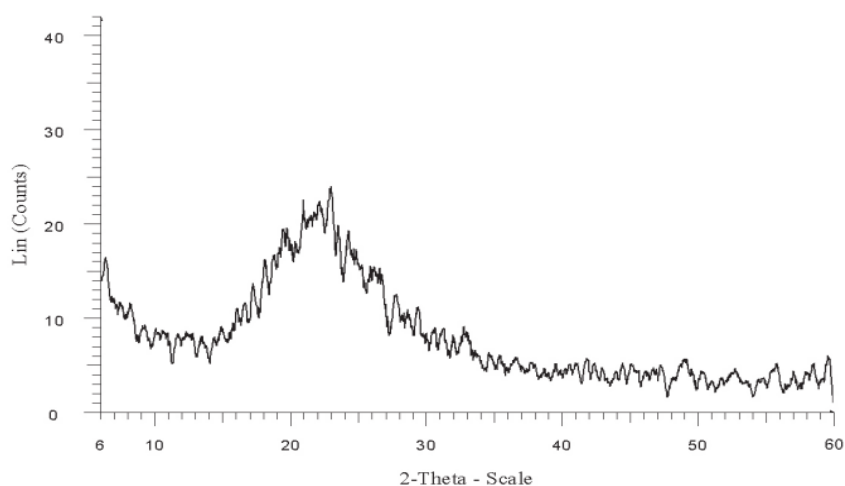
(a) Dạng vô định hình

(b) Dạng tinh thể

1.1.3. Tính chất silica

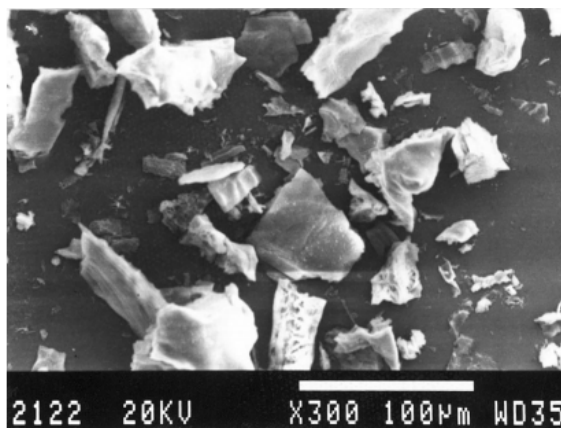
Vỏ trấu có cấu trúc dạng tổ ong, thành phần chính là silica và các hợp chất hữu cơ. Khi nung trấu cháy hoàn toàn, các chất hữu cơ bay hết, tro trấu chuyển từ màu xám sang màu trắng, màu của tro trấu phụ thuộc vào quá trình nung, nếu nung cháy không hoàn toàn thì màu của tro trấu hơi xám. Để thu được silica tinh khiết, người ta xử lý trấu bằng axit nhằm loại bỏ tạp bản [17, 19, 21].

Theo dữ liệu XRD (Hình 1.4), silica tro trấu sẽ cho pic đặc trưng ở dạng pic tù ở $2\theta = 22^\circ$ với cường độ pic thấp < 25 Cps, đó là dạng silica vô định hình [16, 17, 19, 20, 21].



Hình 1.4: Giảm đồ XRD của silica tro trấu [20]

Ảnh SEM của silica tro trấu (Hình 1.5) không có hình dạng đồng nhất, kích thước hạt khác nhau, chứng tỏ silica ở dạng vô định hình.



Hình 1.5: Ảnh SEM của silica tro trấu [21]

Silica vô định hình có kích thước nhỏ, hoạt tính cao, diện tích bề mặt lớn. Vì vậy, silica vô định hình có nhiều ứng dụng, như dùng làm chất xúc tác, hấp phụ và thuận lợi dùng làm nguyên liệu để tổng hợp zeolite [21].

1.1.4. Ứng dụng silica

Với hoạt tính cao, trữ lượng lớn, silica tro trấu được sử dụng nhiều trong nhiều lĩnh vực:

- Dùng làm phụ gia hoạt tính cho xi măng giúp cho xi măng có độ ổn định thể tích cao, đồng thời làm tăng độ bền nước của xi măng [3].
- Dùng làm chất độn trong giấy, cao su, sơn, thủy tinh, keo dán, thuốc trừ sâu và phân bón. Khi thêm silica vào thì các tính chất của vật liệu đều được cải thiện. [19].
- Dùng làm chất xúc tác cho các quá trình oxi hóa hợp chất hữu cơ nhằm làm tăng tốc độ phản ứng, đồng thời làm tăng hiệu suất phản ứng [13, 15].
- Dùng làm nguyên liệu tổng hợp những vật liệu ưu việt, đắt tiền, nhiều tính năng hơn như:
 - Tổng hợp aerogel – một vật liệu nhẹ, cách điện tốt, có độ xốp và diện tích bề mặt lớn, ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: vật liệu cách điện, cách nhiệt, hàng không vũ trụ, kính chống đạn, detector... [22, 23]
 - Tổng hợp zeolite – một vật liệu có nhiều ứng dụng với những tính năng vượt trội [24, 25] (chi tiết trong phần 1.2).

1.1.5. Điều chế silica từ vỏ trấu

Silica tro trấu được điều chế bởi hai quy trình sau:

➤ **Quy trình 1** [16, 17, 18]

Trấu rửa sạch, sấy khô, sau đó được xử lý bằng cách đun hồi lưu với dung dịch axit như HCl, HNO₃, H₂SO₄ ở nhiệt độ 373K trong thời gian ngắn, sau đó lọc lấy trấu, sấy rồi xử lý nhiệt bằng cách nung ở nhiệt độ cao.

➤ **Quy trình 2** [5, 13, 14, 15]

Trấu rửa sạch, sấy khô, sau đó được xử lý bằng cách ngâm trấu với dung dịch axit như HCl, HNO₃, H₂SO₄ trong 24 giờ nhằm loại bỏ tạp chất, sau đó lọc, sấy rồi xử lý nhiệt bằng cách nung ở nhiệt độ cao.

Trong khóa luận này, chúng tôi điều chế silica tro trấu thực hiện theo quy trình 2, vì điều kiện này ít tốn kém năng lượng, có thể điều chế lượng tro nhiều, áp dụng được với quy mô lớn, nhằm giảm giá thành sản phẩm.

1.1.6. Thành phần silica trong tro trấu

Như đã nói ở trên, cấu trúc của vỏ trấu gồm một lớp màng polymer – silica. Các hợp chất hữu cơ này được loại bỏ bằng cách nung ở nhiệt độ cao, trung bình sẽ thu được khoảng 20% tro. Tro trấu có chứa khoảng 87÷97% silica vô định hình dạng ngậm nước như bột silica gel [21].

Phân tích thành phần các nguyên tố trong vỏ trấu và thành phần các oxit trong tro trấu thể hiện trong Bảng 1.1 và 1.2.

Bảng 1.1: Thành phần các nguyên tố trong vỏ trấu [34]

Nguyên tố	% khối lượng
Carbon	41,44
Hidro	4,94
Oxi	37,32
Nitơ	0,57
Silic	14,66
Kali	0,59
Natri	0,035
Lưu huỳnh	0,3
Phospho	0,07
Canxi	0,06
Sắt	0,006
Magie	0,003

Kết quả Bảng 1.1 cho thấy thành phần chủ yếu trong vỏ trấu gồm 3 nguyên tố cấu thành hợp chất hữu cơ là carbon, oxi, hidro và 1 nguyên tố cấu thành chất vô cơ là silic. Kết quả này phù hợp với những nhận định trên.

Bảng 1.2: Thành phần các oxit trong tro trấu [34]

Hợp chất	% khối lượng
Silica (SiO_2)	80÷90
Nhôm oxit	1÷2,5
Sắt oxit	0,5
Titan oxit	Không tìm thấy
Canxi oxit	1÷2
Magie oxit	0,5÷2
Natri oxit	0,2÷0,5
Kali cacbonat	0,2
Mất khi nung	10÷20

Kết quả Bảng 2.2 cho thấy thành phần silica trong tro trấu khá lớn, chiếm tới 80÷90%. Vì vậy, sử dụng trấu là nguồn nguyên liệu điều chế silica đã và đang được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu.

1.2. Zeolite

1.2.1. Giới thiệu zeolite

Vật liệu zeolite được khám phá đầu tiên bởi nhà khoáng học Thụy Điển, Axel Fredrik Cronstedt vào năm 1756. Do bị mất nước khi nung nên nó có tên là “zeolite”. Cronstedt nhận thấy khi nung nóng nó với đèn xì, nó kêu rít và sủi bọt như đang sôi nên đặt tên nó là zeolite, bởi tiếng Hy Lạp “zeo” nghĩa là sôi, “lithos” là đá.

Zeolite được khám phá từ rất lâu, tuy nhiên, đến những năm 60 của thế kỉ trước, zeolite mới được nghiên cứu sâu sắc và khám phá nhiều ứng dụng hữu ích đa dạng [1].

Trong tự nhiên có nhiều mỏ zeolite lớn, với khoảng 56 loại. Các zeolite tự nhiên chủ yếu được dùng làm vật liệu xây dựng khối lượng nhẹ, làm chất hấp phụ xử lý nước thải.

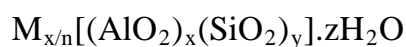
Với những tính năng vượt trội, zeolite đã thu hút sự tập trung nghiên cứu. Đã có rất nhiều công trình đã công bố và các phát minh sáng kiến về tổng hợp zeolite. Hiện nay có hơn 150 loại zeolite tổng hợp [4].

Trong tất cả các zeolite hiện có, người ta đã biết rõ thành phần, tính chất, ứng dụng, cấu trúc tinh thể của nhiều loại zeolite tự nhiên và tổng hợp như: zeolite A, zeolite X, zeolite Y, zeolite ZSM-5...

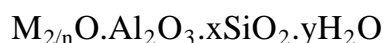
1.2.2. Khái niệm zeolite

Zeolite là tên chung để chỉ một họ vật liệu khoáng vô cơ có cùng thành phần là aluminosilicate [1]. Nó có cấu trúc mạng lưới anion cứng chắc với các lỗ xốp và các kênh/mao quản chạy khắp mạng lưới, giao nhau ở các khoang trống. Các khoang trống chứa các ion kim loại có thể trao đổi được (Na^+ , K^+ ...) và có thể giữ, trao đổi thuận nghịch với các phân tử bên ngoài xâm nhập vào. Các khoang trống này có kích thước khoảng $0,2 \div 2$ nm nên zeolite được xếp vào loại vật liệu vi mao quản [4].

Zeolite có công thức chung là:



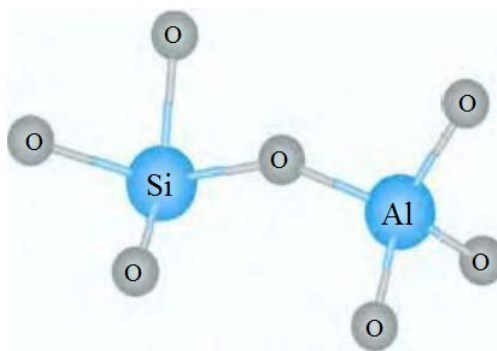
Hay:



Với M là cation hóa trị n dùng để trung hòa điện tích âm của mạng lưới aluminosilicate [4, 27].

1.2.3. Cấu trúc zeolite

Đơn vị cấu trúc của zeolite là các tứ diện silica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ và tứ diện alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$ liên kết với nhau qua các đỉnh oxi chung.

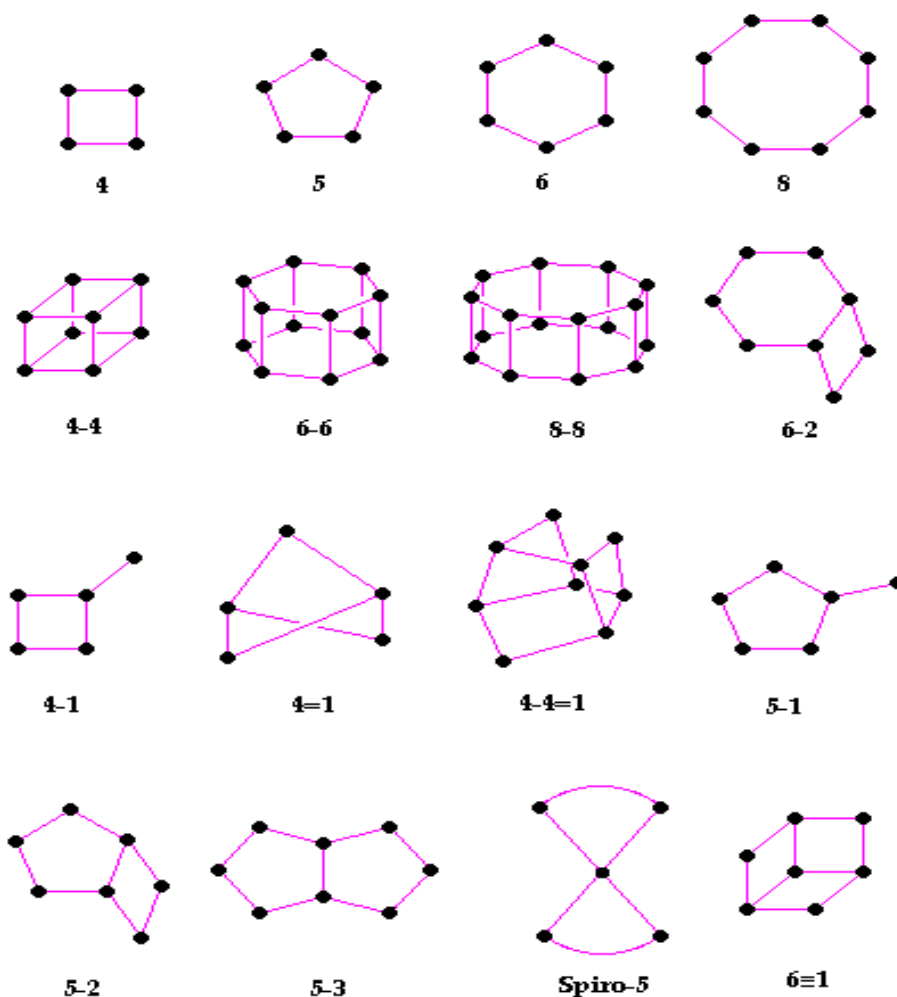


Hình 1.6: Cấu trúc mô phỏng liên kết của 2 tứ diện [4]

Khi tất cả các oxi trong tứ diện silica đã dùng chung thì tứ diện silica sẽ trung hòa điện. Sự thay thế Si(IV) bằng Al(III) làm xuất hiện trong cấu trúc zeolite một điện tích

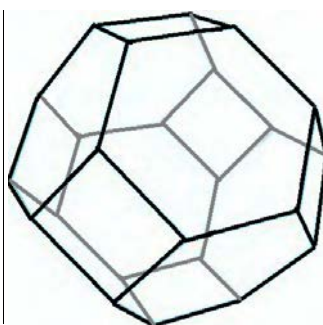
âm. Để trung hòa điện tích âm đó, trong zeolite có các cation dương bù trừ điện tích âm, thường là ion Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ... Và cũng chính nhờ sự có mặt của các cation này mà zeolite có tính chất trao đổi ion.

Các tứ diện có thể dùng chung số oxi khác nhau tạo nên các đơn vị cấu trúc thứ cấp (secondary building unit, gọi tắt là SBU) khác nhau. Điều đó làm cho zeolite trở nên đa dạng. Bằng cách mô hình hóa, biểu diễn nguyên tử trung tâm của các tứ diện bằng các nút mạng nằm ở đỉnh, các đường nối là các cầu nối oxi, các đơn vị thứ cấp được mô tả trong Hình 1.7 [1, 4, 27].



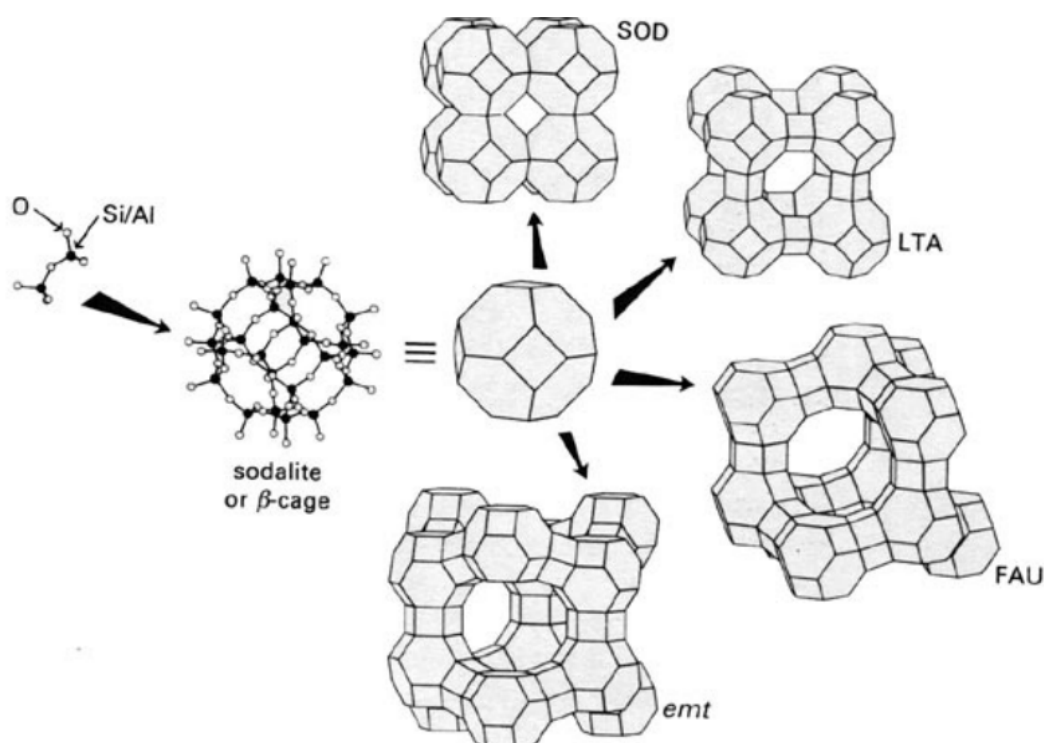
Hình 1.7: Sơ đồ các đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU khác nhau trong zeolite [4, 35]

Các đơn vị cấu trúc thứ cấp vòng 4 và vòng 6 lại liên kết với nhau tạo thành đơn vị sodalite (còn gọi là β -cage) có dạng hình bát diện cắt. Mỗi đơn vị sodalite gồm 24 tứ diện silica và alumina liên kết với nhau.



Hình 1.8: Cấu trúc đơn vị sodalite (β -cage) [4]

Các đơn vị sodalite này lại kết nối với nhau theo các cách khác nhau tạo thành các loại zeolite khác nhau. Để minh họa, trên Hình 1.9 nêu một số cách kết nối từ đơn vị cấu trúc sơ cấp đi đến cấu trúc một số loại zeolite khác nhau.



Hình 1.9: Mô tả việc hình thành một số zeolite từ đơn vị cấu trúc sơ cấp [1]

1.2.3. Phân loại zeolite

Có nhiều cách phân loại zeolite nhưng người ta thường phân loại theo nguồn gốc, kích thước lỗ xốp và theo khung cấu trúc hình học.

1.2.3.1. Phân loại theo nguồn gốc

Phân loại theo nguồn gốc ta có hai loại: zeolite tự nhiên và zeolite tổng hợp.

➤ ***Zeolite tự nhiên***

Zeolite tự nhiên được hình thành từ quá trình biến đổi thủy nhiệt của các khoáng trong núi lửa. Chúng có thành phần hóa học biến đổi, chỉ thích hợp cho các ứng dụng không đòi hỏi độ tinh khiết cao [36]. Một số tên của zeolite tự nhiên là Clinoptilolite, Heulandite, Chabazite, Dachiardite...[37]

➤ ***Zeolite tổng hợp***

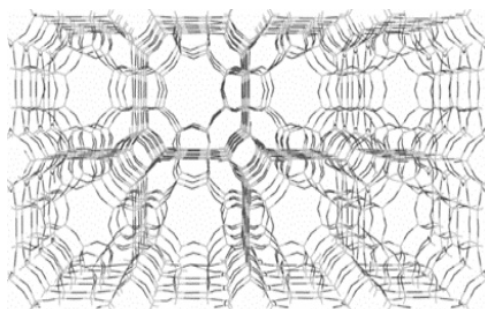
Zeolite tổng hợp được sản xuất trong các quá trình đòi hỏi năng lượng cao, vì vậy nó đắt tiền hơn zeolite tự nhiên. Tuy nhiên, nó có thành phần hóa học đồng nhất và tinh khiết hơn. Vì vậy, hiện nay, zeolite tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong một số ứng dụng ngành thương mại và công nghiệp hơn zeolite tự nhiên [36].

1.2.3.2. Phân loại theo kích thước lỗ xốp [4]

➤ ***Zeolite có lỗ xốp nhỏ***

Đại diện đặc trưng cho nhóm này là sodalite và zeolite A. Sodalite có cửa sổ vòng 4 đường kính 260 pm. Zeolite A có cửa sổ vòng 8 đường kính 410 pm.

Các lỗ xốp nhỏ có thể chứa được các phân tử mạch thẳng như hidrocarbon mạch thẳng, rượu, amin bậc nhất. Vì vậy, chúng có thể được dùng để tách các hợp chất hữu cơ mạch thẳng và mạch nhánh.

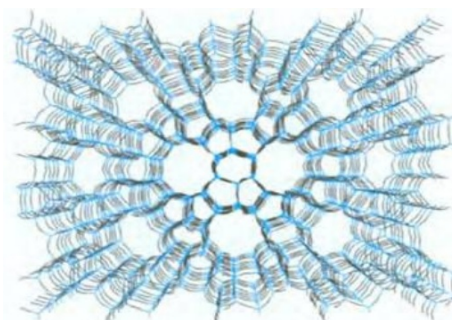


Hình 1.10: Mô hình minh họa hệ thống mao quản trong zeolite A

➤ ***Zeolite có lỗ xốp trung bình***

Đại diện đặc trưng cho nhóm này là zeolite ZSM-5, ZSM-11 (MEL), silicalite (MFI). Chúng được tổng hợp từ năm 1970 bởi công ty dầu mỏ Mobil.

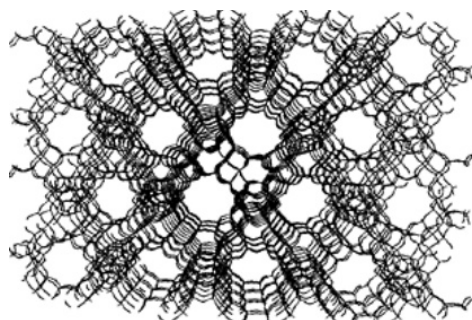
ZSM-5 và ZSM-11 có cửa sổ mao quản là vòng 10 với đường kính khoảng 550 pm. ZSM-5 được ứng dụng làm xúc tác sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thế giới.



Hình 1.11: Mô hình minh họa hệ thống mao quản trong zeolite ZSM-5

➤ **Zeolite có lỗ xốp lớn**

Đại diện đặc trưng cho nhóm này là faujasite với các cửa sổ vòng 12 đường kính 740 pm. Faujasite được cấu tạo dựa trên cơ sở 4 lồng sodalite nối với nhau qua các cầu nối oxi của vòng 6.



Hình 1.12: Mô hình minh họa các mao quản trong zeolite faujasite

1.2.3.3. Phân loại theo khung cấu trúc hình học [1]

Dựa trên cơ sở hình học của khung cấu trúc zeolite, zeolite được chia làm 7 nhóm ứng với đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU đặc trưng được trình bày trong Bảng 1.3.

Bảng 1.3: Đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU ứng với 7 nhóm [1]

Nhóm	SBU
1	Vòng 4 đơn (S4R)
2	Vòng 6 đơn (S6R)
3	Vòng 4 kép (D4R)
4	Vòng 6 kép (D6R)
5	Phức hợp 4-1, đơn vị T_8O_{10}
6	Phức hợp 5-1, đơn vị T_8O_{16}
7	Phức hợp 4-4-1, đơn vị $T_{10}O_{20}$

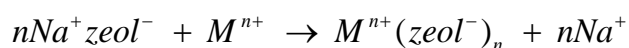
1.2.4. Tính chất zeolite

Trong khóa luận này, chúng tôi chỉ nêu bốn tính chất cơ bản đáp ứng được những yêu cầu thực tế của zeolite.

1.2.4.1. Tính chất trao đổi ion của zeolite [1]

Như đã nói ở trên, trong mạng lưới zeolite có các cation bù trừ điện tích. Các cation này rất linh hoạt, chúng có thể dễ dàng trao đổi với các cation khác.

Trong zeolite ban đầu thường có cation bù là Na^+ , khi cho zeolite vào dung dịch chất điện ly chứa cation M^{n+} thì phương trình phản ứng trao đổi ion có thể được biểu diễn như sau:



Trong đó, M^{n+} là cation kim loại hóa trị n, $zeol^-$ là một điểm mang điện tích âm trên khung zeolite.

Hầu hết các ion phổ biến nhất đều có thể trao đổi bằng zeolite. Tuy nhiên, sự trao đổi ion của zeolite có tính chọn lọc cao, do cấu trúc zeolite là một mạng lưới các hốc trống liên kết với nhau tạo thành các kênh/mao quản có kích thước đồng đều. Hiện tượng trao đổi ion sẽ không xảy ra khi cation có kích thước lớn hơn kích thước mao quản.

Dung lượng trao đổi ion của zeolite phụ thuộc vào hai yếu tố:

- Thành phần zeolite (tỉ lệ SiO_2/Al_2O_3).
- Dạng cation trao đổi.

Độ lựa chọn và tải trọng trao đổi ion trên zeolite phụ thuộc vào pH môi trường, nhiệt độ và độ hoạt hóa của nước.

Chất lượng tách các ion trong dung dịch chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như: nồng độ dung dịch, sự cạnh tranh của nhiều cation, dung môi, sự tồn tại của các tác nhân tạo phức...

Tuy nhiên, nhờ sự tạo phức mà ta có thể tái sinh zeolite bằng cách cho zeolite vô dung dịch có tác nhân tạo phức với cation trao đổi. Đây cũng là một biện pháp hữu hiệu áp dụng để tách chất khi có tác nhân tạo phức bằng zeolite.

1.2.4.2. Tính chất hấp phụ của zeolite [1]

Từ những hình ảnh về cấu trúc của các zeolite, ta có thể thấy rằng cấu trúc zeolite là một mạng lưới các hốc trống liên kết với nhau thành các kênh/mao quản có kích thước đồng đều khắp cấu trúc. Vì thế, zeolite là vật liệu xốp và có khả năng hấp phụ chọn lọc cao.

Zeolite có bề mặt trong phát triển hơn bề mặt ngoài, vì thế, sự hấp phụ chủ yếu xảy ra trên bề mặt trong, tức là các phân tử chất bị hấp phụ phải có kích thước nhỏ hơn hoặc bằng kích thước mao quản để có thể đi vào bề mặt trong zeolite. Đó là tính chất hấp phụ chọn lọc của zeolite rây phân tử. Hấp phụ chọn lọc là một tính chất đặc thù và có nhiều ứng dụng của zeolite.

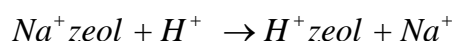
Hấp phụ trên zeolite là quá trình tương tác giữa phân tử chất bị hấp phụ với bề mặt trong của zeolite. Do zeolite có khả năng hấp phụ mạnh, nên thông thường trên bề mặt zeolite đã hấp phụ đầy các phân tử nước. Vì vậy, trước khi sử dụng zeolite để hấp phụ các phân tử khác, phải thực hiện dehydrat hóa bằng cách nâng nhiệt độ và kết hợp xử lý chân không.

Dung lượng hấp phụ của zeolite phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất, bản chất của chất bị hấp phụ và bản chất của zeolite. Quá trình hấp phụ trên zeolite là một quá trình thuận nghịch. Những phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt zeolite có thể được giải phóng hoàn toàn ra khỏi zeolite mà không hề bị biến dạng, gọi là sự giải hấp phụ. Nhờ tính chất hấp phụ chọn lọc và thuận nghịch này mà zeolite có thể được sử dụng để phân tách các hỗn hợp khí hoặc lỏng.

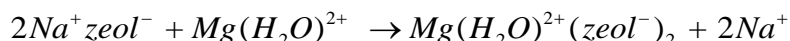
1.2.4.3. Tính axit của zeolite [1]

Tính axit của zeolite có ý nghĩa quan trọng trong công nghệ chế tạo xúc tác, nhờ tính axit này mà zeolite có thể làm xúc tác cho nhiều quá trình phản ứng hóa học, nhất là trong hóa dầu.

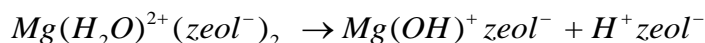
Tính axit của zeolite có được cũng xuất phát từ khả năng trao đổi ion. Ban đầu, các cation bù trong zeolite là Na^+ , khi Na^+ trao đổi với H^+ thì zeolite trở thành dạng H^+ zeol nên zeolite có tính axit.



Cũng có thể thu được dạng axit khi trao đổi với cation đa hóa trị, ví dụ Mg^{2+} . Vì Mg^{2+} trong dung dịch thường tồn tại dưới dạng hydrat hóa $Mg(H_2O)^{2+}$, nên khi trao đổi ion trong môi trường nước, ion magie vào zeolite cũng dưới dạng hydrat hóa:



Khi xử lý nhiệt thì phân tử nước phân ly, tạo ra một proton, tức là zeolite có dạng axit:



Độ axit của zeolite phụ thuộc vào tỉ số Si/Al trong zeolite. Tỉ số này càng cao thì zeolite có tính axit càng mạnh, tức là tính axit càng mạnh.

1.2.4.4. Tính bền của zeolite [1]

Không giống như những vật liệu nhựa trao đổi ion khác, do được cấu tạo bởi một bộ khung mạng cứng chắc và bền vững, nên zeolite có tính bền nhiệt, bền với tác dụng oxy hóa khử, với bức xạ ion hóa và khó bị mài mòn vật lý bởi các tác dụng thẩm thấu. Vì vậy, tính chất trao đổi ion của zeolite ổn định hơn và dễ dự đoán hơn trong những khoảng nhiệt độ và lực ion rộng hơn so với những vật liệu trao đổi ion khác.

Ngoài ra, đặc tính ưu việt của zeolite là bền ở môi trường pH cao, khi mà ở đó, các vật liệu trao đổi ion vô cơ có khuynh hướng mất các nhóm chức do bị thủy phân chậm. Những zeolite được tổng hợp ở điều kiện pH cao ($pH \approx 12 \div 13$), nhiệt độ cao ($T \approx 100 \div 300^\circ C$) thì sẽ bền ở điều kiện đó.

Nhược điểm của việc sử dụng zeolite là tính kém bền của nó trong môi trường có pH thấp, do có sự trao đổi proton H^+ và sự thủy phân nhôm trong cấu trúc làm cho dung lượng trao đổi ion giảm. Zeolite thường được sử dụng ở $pH > 6$. Tuy nhiên, một số zeolite vẫn bền và được sử dụng ở pH khá thấp ($pH = 2$).

1.2.5. Ứng dụng zeolite [1]

Khả năng ứng dụng của zeolite rất đa dạng và phong phú, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như công nghiệp, nông nghiệp, môi trường và y dược.

1.2.5.1. Ứng dụng trong công nghiệp

➤ *Ứng dụng zeolite làm chất tẩy rửa*

Do có khả năng trao đổi ion nên chủ yếu zeolite được sử dụng làm chất tẩy rửa. Từ năm 1940, người ta sử dụng chất tẩy rửa là natri polyphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ để làm mềm nước cứng. Tuy nhiên, việc lạm dụng chất này làm ô nhiễm môi trường. Mặt khác, sử dụng nhiều photpho vào chất tẩy rửa sẽ tiêu tốn một lượng lớn nguồn chất dinh dưỡng cần thiết cho cây trồng.

Zeolite là một vật liệu có khả năng thay thế cho $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Zeolite có thể loại bỏ các cation trong nước cứng (Ca^{2+} và Mg^{2+}) ra khỏi dung dịch và thay thế chúng bằng ion mềm Na^+ . Mặt khác, zeolite lại không là nguồn dinh dưỡng và nó thân thiện với môi trường. Zeolite đại diện cho ứng dụng này là zeolite A.

➤ **Ứng dụng zeolite làm chất xúc tác**

Do có diện tích bề mặt lớn, độ hấp phụ cao, tính chất hấp phụ có thể thay đổi tùy môi trường, kích thước mao quản đa dạng và có độ chọn lọc cao, đồng thời chịu được các điều kiện công nghiệp khắc nghiệt, không độc, dễ tái sinh, không bị mài mòn và không làm mòn thiết bị phản ứng nên zeolite được coi là một vật liệu xúc tác tối ưu sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, đặc biệt là công nghiệp hóa dầu.

Cho đến nay, hầu như toàn bộ lượng xăng được sản xuất từ dầu mỏ đều phải sử dụng xúc tác zeolite qua quá trình cracking dầu mỏ. Zeolite đại diện cho ứng dụng này là zeolite Y và ZSM-5.

➤ **Ứng dụng zeolite làm khô các chất**

Do có khả năng hấp phụ nước rất cao và hấp phụ chọn lọc nên zeolite được sử dụng hiệu quả cho quá trình làm khô etanol. Etanol có nồng độ cao trên 99,5% được sử dụng làm nhiên liệu sinh học cho các động cơ.

Ngoài ra, zeolite còn được sử dụng để sấy khô các khí trong công nghiệp và chất hút ẩm trong bảo quản như bảo quản phim ảnh, tư liệu trong thư viện, bảo quản lương thực... Zeolite A và X được sử dụng phổ biến cho ứng dụng này.

➤ **Ứng dụng zeolite để phân tách hỗn hợp và tinh chế**

Do các zeolite có tính chất rây phân tử và có thể được biến tính thành các dạng cation khác nhau, nên đối với các phân tử có kích thước và tính chất điện tử khác nhau, zeolite sẽ có ái lực khác nhau, vì vậy, có thể dùng zeolite để tách và tinh chế các hỗn hợp và các hợp chất một cách thuận tiện. Zeolite sử dụng cho ứng dụng này là zeolite A, zeolite X và Y.

1.2.5.2. Ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường

➤ *Ứng dụng zeolite để khử các chất phóng xạ*

Do có khả năng trao đổi ion nên zeolite còn được ứng dụng trong việc tách các chất phóng xạ Cs và Sr có thời gian sống dài. Sau khi các chất phóng xạ bị giữ trên zeolite, zeolite được sấy khô và hàn kín trong thùng chứa.

➤ *Ứng dụng zeolite để thu hồi, loại bỏ kim loại và xử lý các chất hữu cơ trong nước*

Do có tính chất trao đổi ion với độ chọn lọc cao đối với nhiều kim loại nên zeolite được sử dụng để thu hồi các kim loại quý như bạc, loại bỏ các chất hữu cơ và các kim loại nặng trong nước thải như chì, thủy ngân, crom, niken...

➤ *Ứng dụng zeolite để khử mùi*

Do có khả năng hấp phụ tốt các khí như CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCHO, CH₃OH...; trong đó có các khí gây mùi khó chịu như H₂S và NH₃ nên zeolite được sử dụng để khử mùi hiệu quả đem lại không khí trong lành.

1.2.5.3. Ứng dụng trong nông nghiệp

➤ *Ứng dụng zeolite làm tăng hiệu quả phân bón và làm tơi xốp đất canh tác*

Do có khả năng trao đổi ion, zeolite được thêm vào phân bón có tác dụng giữ lại nitơ dưới dạng NH₄⁺, giữ lại các cation kali, canxi, magie và các nguyên tố vi lượng. Nhờ thế mà giảm khả năng bị rửa trôi, mất mát chất dinh dưỡng, tăng khả năng sử dụng phân bón cho cây trồng. Zeolite được sử dụng phổ biến là zeolite clinptilolit.

➤ *Ứng dụng zeolite trong chăn nuôi gia súc*

Do có khả năng hấp phụ và trao đổi ion, zeolite được sử dụng trong chăn nuôi, để làm giảm lượng độc chất amoniac, hấp phụ và giữ các vi khuẩn, nấm bệnh...; giúp cho gia súc tăng cân nhanh, giảm tỉ lệ ốm và chết của gia súc và giảm nhu cầu sử dụng chất kháng sinh cho gia súc.

1.2.5.4. Ứng dụng trong y dược

➤ *Ứng dụng zeolite để sản xuất khí oxi từ không khí cho bệnh viện*

Do có khả năng hấp phụ chọn lọc, khi cho dòng không khí đi qua lớp zeolite dạng Li⁺, thì nitơ, argon, CO₂ và hơi nước sẽ bị giữ lại, còn oxi đi qua lớp chất hấp

phụ. Nguồn khí giàu oxi này được sử dụng trong các bệnh viện cho bệnh nhân. Zeolite được sử dụng phổ biến là zeolite X và clinptilolit dạng Li^+ .

➤ **Ứng dụng zeolite làm chất kháng khuẩn**

Zeolite có khả năng khống chế khá tốt các vi khuẩn đường niệu như vi khuẩn *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* và *E.Coli*. Đặc biệt, zeolite chứa Cu^{2+} có tác dụng kháng khuẩn tốt đối với vi khuẩn Gram dương và Gram âm. Zeolite chứa Ag^+ có tác dụng kháng nấm tốt.

➤ **Ứng dụng zeolite để kích thích sự hình thành xương**

Zeolite A có tác dụng kích thích sự hình thành xương, vì thế được dùng để trị bệnh loãng xương.

➤ **Ứng dụng zeolite làm chất điều trị bệnh tiểu đường**

Từ năm 1997, trong thành phần thuốc trị tiểu đường có chứa zeolite clinptilolit. Zeolite này có tác dụng ngăn ngừa và giảm các rối loạn tiểu đường hiệu quả.

➤ **Ứng dụng zeolite làm chất làm giảm axit trong hệ tiêu hóa**

Zeolite clinptilolit khá bền trong môi trường axit, vì thế, sử dụng zeolite clinptilolit kết hợp với Na_2CO_3 có tác dụng chống tăng axit trong dạ dày tốt.

➤ **Ứng dụng zeolite làm chất điều trị ung thư**

Zeolite clinptilolit nghiền mịn là chất phụ trợ trong điều trị ung thư, đắp clinptilolit lên da có thể làm giảm khối u, kìm hãm tăng khối u.

➤ **Ứng dụng zeolite làm chất mang trong dược phẩm**

Zeolite còn được sử dụng làm chất mang thuốc, giải phóng thuốc chậm, mang lại hiệu quả của thuốc. Ví dụ như dùng làm chất mang trong thuốc chống giun sán, mang pyrantel, fenbendasole hay dichlorovos hấp phụ lên zeolite thì sẽ có tác dụng diệt giun sán tốt hơn so với khi chỉ dùng riêng thuốc đó.

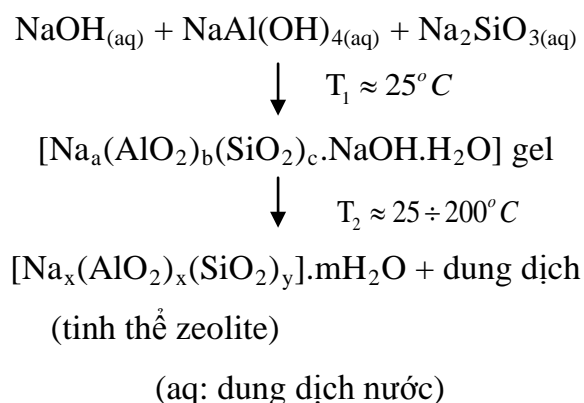
1.2.6. Tổng hợp zeolite [1]

Về nguyên tắc, các zeolite đều được tổng hợp bằng thủy nhiệt. Phương pháp tổng hợp thủy nhiệt bao gồm những giai đoạn chính như chuẩn bị hydrogel aluminosilicat, già hóa, kết tinh, lọc rửa và sấy khô.

Nguyên liệu để tổng hợp zeolite là nguồn nhôm như nhôm hydroxit, nhôm sunfat; nguồn silic như thủy tinh lỏng hay silicagel; NaOH và nước. Các nguồn nhôm và silic

cũng có thể đi từ cao lanh tự nhiên. Nguồn silic còn có thể đi từ tro trấu hoặc tro bay của nhà máy nhiệt điện.

Quá trình chuẩn bị gel và kết tinh zeolite có thể hình dung qua sơ đồ sau:



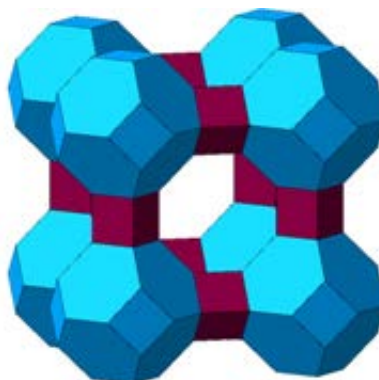
Quá trình tổng hợp zeolite chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố sau: thành phần các dung dịch nguyên liệu, điều kiện tạo thành hydrogel, thành phần hydrogel, điều kiện già hóa và điều kiện kết tinh (nhiệt độ, thời gian, áp suất, độ kiềm môi trường...).

Trong khóa luận này, chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng là thành phần các dung dịch nguyên liệu, thời gian già hóa và điều kiện kết tinh (thời gian và nhiệt độ).

1.2.7. Giới thiệu về zeolite NaA

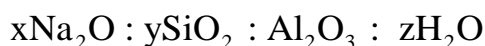
Zeolite NaA còn có tên là Linde A, là một zeolite tổng hợp. Trong zeolite A, các β -cage được nối với nhau bằng các cầu nối oxi giữa các vòng 4, các khoang trống nối với nhau tạo các mao quản song song với cả 3 trục, lõi vào là các cửa sổ vòng 8 [4].

Zeolite NaA có dạng tinh thể lập phương, đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU là D4R, có kích thước lỗ trống khoảng 4 Å [1].



Hình 1.13: Ảnh mô phỏng cấu trúc của zeolite NaA

Zeolite NaA có công thức như sau [24, 25, 26]:



Trong đó: Tỷ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = x = 0 \div 10$

Tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = y = 0,5 \div 2,5$

Tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = z = 63 \div 1000$

Về số lượng, zeolite NaA được sử dụng nhiều nhất, chủ yếu là trong sản xuất bột giặt, làm khô, nuôi trồng thủy sản và xử lý ô nhiễm môi trường. Nước ta hiện nay mỗi năm phải nhập khoảng 40000 tấn zeolite NaA với giá 6 USD/kg [1].

Zeolite NaA được tổng hợp từ silica tro trấu bằng phương pháp thủy nhiệt được trình bày ở phần thực nghiệm.

1.3. Cơ sở lý thuyết hấp phụ

1.3.1. Hiện tượng hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (lỏng – rắn, khí – rắn, khí – lỏng). Chất mà trên bề mặt của nó sự hấp phụ xảy ra gọi là chất hấp phụ, chất được tích lũy trên bề mặt gọi là chất bị hấp phụ.

Ngược với sự hấp phụ, quá trình đi ra của chất bị hấp phụ ra khỏi bề mặt được gọi là sự giải hấp.

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học [8, 9].

➤ Hấp phụ vật lý

Trong hấp phụ vật lý, các phân tử bị hấp phụ liên kết với các tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion) ở bề mặt chất hấp phụ bởi lực liên kết Van der Waals yếu. Lực đó bao gồm các lực hút như lực tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng.

Hấp phụ vật lý thường có sự hình thành liên kết hidro giữa phân tử bị hấp phụ và những ion hay nhóm thích hợp (như OH) trên bề mặt chất hấp phụ.

Sự hấp phụ vật lý luôn là một quá trình thuận nghịch, nhiệt hấp phụ thấp vào khoảng $2 \div 6 \text{ kcal/mol}$ [8, 9, 10].

➤ **Hấp phụ hóa học**

Khác với hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Van der Waals, sự hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí). Nhiệt hấp phụ của quá trình thường cao hơn 22 kcal/mol.

Trong thực tế, sự hấp phụ vật lý và hóa học chỉ mang tính chất tương đối, vì ranh giới giữa chúng thật không rõ rệt. Trong một số quá trình xảy ra đồng thời cả hai quá trình hấp phụ, các chất bị hấp phụ trên bề mặt do các lực vật lý và sau đó liên kết với chất hấp phụ bởi các lực hóa học [8, 9, 10].

1.3.2. Hấp phụ trong môi trường nước

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ sẽ có sự cạnh tranh của chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ.

Ngoài ra, sự hấp phụ trong môi trường nước còn chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH môi trường. Sự thay đổi pH có thể làm thay đổi bản chất của chất bị hấp phụ, đồng thời làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ [7, 8, 9, 10].

1.3.3. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Quá trình hấp phụ là một quá trình thuận nghịch. Khi hệ hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng, lượng chất hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ:

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C)$$

Ở điều kiện nhiệt độ không đổi, trong hệ hấp phụ rắn-lỏng, đường biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng q và nồng độ C được gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ.

$$q = f(C)$$

Nếu gọi C_o là nồng độ ban đầu và C_e là nồng độ ở trạng thái cân bằng, V là thể tích dung dịch và m là khối lượng chất hấp phụ, ta có thể xác định dung lượng hấp phụ qua công thức sau [28, 29, 30, 32] :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m}$$

Đơn vị của q_e là mg/g (mg chất bị hấp phụ / g chất hấp phụ)

Ta có thể tính hiệu suất của quá trình hấp phụ bằng công thức [30] :

$$H(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} . 100$$

➤ Đường đẳng nhiệt Langmuir

Năm 1915, Langmuir đưa ra thuyết hấp phụ đơn phân tử xuất phát từ các giả thuyết [8, 9, 10] :

- ♦ Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định.
- ♦ Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân.
- ♦ Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các trung tâm là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Phương trình Langmuir xây dựng cho hệ hấp phụ rắn- lỏng như sau [28, 29, 30, 31, 32] :

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Trong đó: q_e : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng

q_{\max} : dung lượng hấp phụ cực đại

C_e : nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng

k_L : hằng số đặc trưng tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Để xác định các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, ta chuyển phương trình (1) thành phương trình đường thẳng có dạng:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{\max}}$$

Dựng phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc C_e/q_e vào C_e với trục x là C_e và trục y là C_e/q_e .

Từ phương trình $y=ax+b$, ta xác định được $q_{\max} = \frac{1}{a}$ và $k_L = \frac{a}{b}$.

➤ Đường đẳng nhiệt Freundlich

Khi quan sát mối tương quan giữa q và C từ thực nghiệm, Freundlich đã đưa ra phương trình kinh nghiệm như sau [28, 29, 30, 31, 32] :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Trong đó: q_e : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng

C_e : nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng

k_F và n : hằng số đặc trưng cho quá trình hấp phụ

Để xác định các hằng số k_F và n , lấy logarit phương trình (2), thì nó trở thành phương trình đường thẳng :

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k_F$$

Dựng phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc q_e vào C_e với trục x là $\lg C_e$ và trục y là $\lg q_e$.

Từ phương trình $y=ax+b$, ta xác định được hằng số $n=\frac{1}{a}$ và $k_F = e^b$

Tuy là một phương trình theo kinh nghiệm nhưng phương trình Freundlich được sử dụng hiệu quả để mô tả các số liệu cân bằng hấp phụ trong môi trường nước.

CHƯƠNG 2

NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nội dung nghiên cứu

2.1.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silica tro trấu

Chúng tôi tiến hành ngâm trấu trong dung dịch axit có nồng độ C_x (M) và lượng thể tích V (ml) trong thời gian t (giờ), sau đó lọc lấy trấu, rửa sạch, sấy khô rồi nung ở nhiệt độ T_1 ($^{\circ}\text{C}$) trong thời gian t_1 (giờ) và T_2 ($^{\circ}\text{C}$) trong t_2 (giờ). Để rút ra được các điều kiện tối ưu nhằm thu được sản phẩm silica tro trấu đạt chất lượng tốt nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố sau:

- Khảo sát ảnh hưởng của dung dịch axit ngâm trấu
- Khảo sát ảnh hưởng của thể tích dung dịch axit ngâm trấu
- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu
- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu

Sản phẩm silica tro trấu điều chế ở các điều kiện tối ưu được phân tích cấu trúc bằng phương pháp XRF, XRD và SEM.

2.1.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ màu metylen xanh của silica tro trấu

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của silica tro trấu, chúng tôi tiến hành cho một lượng tro trấu m (g) vào 50 ml dung dịch metylen xanh nồng độ 50 mg/l, điều chỉnh pH, và lắc trong thời gian t (phút). Để đạt được hiệu suất xử lý cao nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố sau:

- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ
- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ
- Khảo sát ảnh hưởng của lượng tro đến khả năng hấp phụ

Đánh giá khả năng hấp phụ dựa vào nồng độ còn lại của dung dịch sau khi hấp phụ xác định bằng phương pháp trắc quang UV – VIS.

2.1.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp zeolite NaA

Zeolite NaA được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗn hợp phối liệu gồm dung dịch Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , NaOH và nước cất với tỷ lệ thích hợp trong chế độ thủy nhiệt và thời gian già hóa tối ưu. Để đạt được như vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố sau:

- Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
- Khảo sát ảnh hưởng của chế độ thủy nhiệt và thời gian già hóa

Sản phẩm zeolite NaA tổng hợp ở các điều kiện tối ưu được phân tích cấu trúc bằng phương pháp XRD, SEM và BET.

2.1.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ màu metylen xanh của zeolite NaA

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của zeolite NaA, chúng tôi tiến hành cho một lượng zeolite m (g) vào 50 ml dung dịch metylen xanh nồng độ 50 mg/l, điều chỉnh pH, và lắc trong thời gian t (phút). Để đạt được hiệu suất xử lý cao nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát các yếu tố sau:

- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ
- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ
- Khảo sát ảnh hưởng của lượng zeolite đến khả năng hấp phụ

Đánh giá khả năng hấp phụ dựa vào nồng độ còn lại của dung dịch sau khi hấp phụ xác định bằng phương pháp trắc quang UV – VIS.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD: X-ray Diffraction) [2]

Hiện tượng nhiễu xạ là sự giao thoa của các sóng gây nên bởi một vật đặt trên đường đi của chúng. Ánh thu được gồm những vệt sáng trên nền tối được gọi là giản đồ nhiễu xạ.

Sự nhiễu xạ xảy ra khi kích thước của vật gây nhiễu xạ xấp xỉ với bước sóng của bức xạ.

Khi chiếu chùm tia X đến tinh thể thì sẽ gây phản xạ trên các mặt mạng, mặt mạng nào có giá trị d thỏa phương trình Bragg sẽ cho ảnh nhiễu xạ.

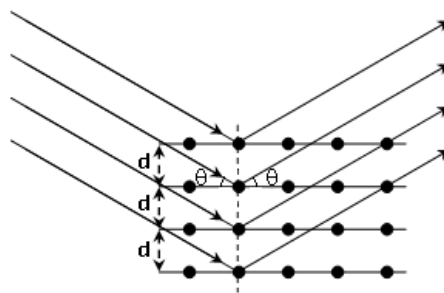
$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Dựa vào phương trình Bragg, khi biết giá trị bước sóng λ của tia X và góc tới θ , ta có thể xác định được giá trị khoảng cách mạng d . Khi có giá trị d , so sánh với ngân hàng pic chuẩn, ta có thể xác định được tên chất, cấu trúc pha tinh thể của chất.

Ngoài ra, dựa vào thông tin độ bán rộng của pic trên giản đồ XRD, ta có thể xác định được kích thước hạt theo định luật Debye – Scherrer [33]:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Trong đó: D : kích thước hạt (nm)
 λ : bước sóng ánh sáng
 β : độ rộng bán phổ (rad)
 θ : góc nhiễu xạ (rad)



2.2.2. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM: Scanning Electron Microscope) [2]

Kính hiển vi điện tử quét là một trong những phương pháp phân tích phổ biến để xác định đặc tính của vật liệu, cấu trúc vi tinh thể và sự phân bố kích thước.

Nguyên lý hoạt động của kính hiển vi điện tử quét là tạo một chùm điện tử đi qua các thấu kính điện tử để hội tụ thành một điểm rất nhỏ chiếu lên bề mặt của mẫu nghiên cứu. Nhiều hiệu ứng xảy ra khi các hạt điện tử của chùm tia va chạm với bề mặt của vật rắn. Từ điểm chùm tia va chạm với bề mặt của mẫu có nhiều loại hạt, nhiều loại tia phát ra (tín hiệu). Mỗi loại tín hiệu phản ánh một đặc điểm của mẫu tại điểm được điện tử chiếu vào. Tùy theo cấu trúc của mỗi chất khác nhau sẽ cho những tín hiệu khác nhau, từ đó cho những hình ảnh bề mặt vật chất khác nhau.

Kính hiển vi điện tử cho ảnh bề mặt với độ phóng đại cao, độ sâu lớn, dựa trên những hình ảnh thu được có thể xác định được hình dạng của hạt, độ đồng đều của hạt, thông qua thang đo chuẩn trên ảnh có thể xác định tương đối kích thước hạt.

2.2.3. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng (BET: Brunauer – Emmett - Teller) [8, 9]

Phương pháp BET là phương pháp đo diện tích bề mặt phổ biến, phương pháp này được ứng dụng theo nguyên lý sử dụng quá trình hấp phụ - giải hấp phụ vật lý khí nitơ ở nhiệt độ nitơ lỏng 77K.

Phương trình BET tổng quát:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m - C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

Trong đó: P_o : áp suất hơi bão hòa

V : thể tích khí hấp phụ ở áp suất P

V_m : thể tích khí bị hấp phụ ở lớp thứ nhất

C : hằng số BET

Diện tích bề mặt riêng của mẫu được tính theo công thức sau:

$$S_s = \frac{S_o \cdot V_m}{W} (cm^2 / g)$$

Trong đó: S_s : diện tích bề mặt riêng của mẫu (cm^2/g)

V_m : thể tích khí để hình thành đơn lớp khí hấp phụ (cm^3)

S_o : diện tích bề mặt của 1 cm^3 khí N_2 cần để hình thành đơn lớp.

W : khối lượng mẫu

2.2.4. Phương pháp xác định thành phần nguyên tố (XRF: X-ray Fluorescence) [38]

Khảo sát phổ huỳnh quang tia X (XRF) là kỹ thuật phân tích được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay để xác định các nguyên tố chính và nguyên tố vết của các mẫu đá. Nó có thể phân tích đến 80 nguyên tố với độ nhạy, nồng độ phát hiện đến vài ppm. Nó là phương pháp nhanh và có thể phân tích số lượng lớn, các phân tích chính xác trong khoảng thời gian tương đối ngắn. Nhược điểm chủ yếu là các nguyên tố nhẹ hơn Na (số nguyên tử = 11) không thể phân tích bằng phương pháp XRF.

Nguyên lý của phương pháp XRF là một trong những phương pháp nhận diện vật liệu PMI (Positive Material Identification). Thiết bị sử dụng các nguồn phóng xạ thấp (đồng vị) hay các đầu chiếu tia X. Vật liệu cần chiếu chụp cho biết phóng xạ và năng lượng phát ra. Vì mỗi nguyên tố đều có cấu trúc nguyên tử riêng của nó, nên sự phản

xạ này sẽ tạo ra mức năng lượng riêng biệt cho mỗi nguyên tố khác nhau. Người ta đo lường và dò tìm năng lượng này để xác định thành phần các nguyên tố có trong mẫu.

2.2.5. Phương pháp trắc quang xác định nồng độ (UV – VIS) [6]

Phổ UV-VIS là phổ electron, ứng với mỗi electron chuyển mức năng lượng thu được vân phổ. Phương pháp trắc quang, đo UV-VIS là một phương pháp định lượng xác định nồng độ của các chất thông qua độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch.

Sự hấp thụ ánh sáng tuân theo định luật Bouguer – Lambert – Beer:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}$$

Trong đó: I: cường độ dòng sáng sau khi chiếu qua dung dịch

I_0 : cường độ dòng sáng ban đầu

ε : hệ số hấp thụ phân tử gam

l : chiều dài lớp dung dịch (chiều dài cuvet)

C : nồng độ dung dịch

Khi đo UV-VIS, ta thu được giá trị mật độ quang D

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C$$

Với chiều dài cuvet l đã biết, mỗi chất sẽ có giá trị ε riêng, dựa vào mật độ quang, ta có thể tính được nồng độ của dung dịch nghiên cứu.

2.3. Dụng cụ, hóa chất và thiết bị

Dụng cụ	Hóa chất	Thiết bị
<ul style="list-style-type: none"> - Cốc thủy tinh, đĩa thủy tinh. - Bình định mức. - Ống đong, buret, pipet. - Khay sấy, chén nung. 	<ul style="list-style-type: none"> - Axit sunfuric đặc. - Axit clohidric đặc. - Axit nitric đặc. - Natri hidroxit. - Bột nhôm. - Metylen xanh. - Nước cất, giấy lọc. 	<ul style="list-style-type: none"> - Lò nung Wisetherm. - Tủ sấy Wiseven. - Máy pH-meter. - Máy UV-VIS. - Máy khuấy từ. - Máy điều nhiệt. - Máy lọc hút chân không. - Máy lắc. - Cân phân tích.

CHƯƠNG 3

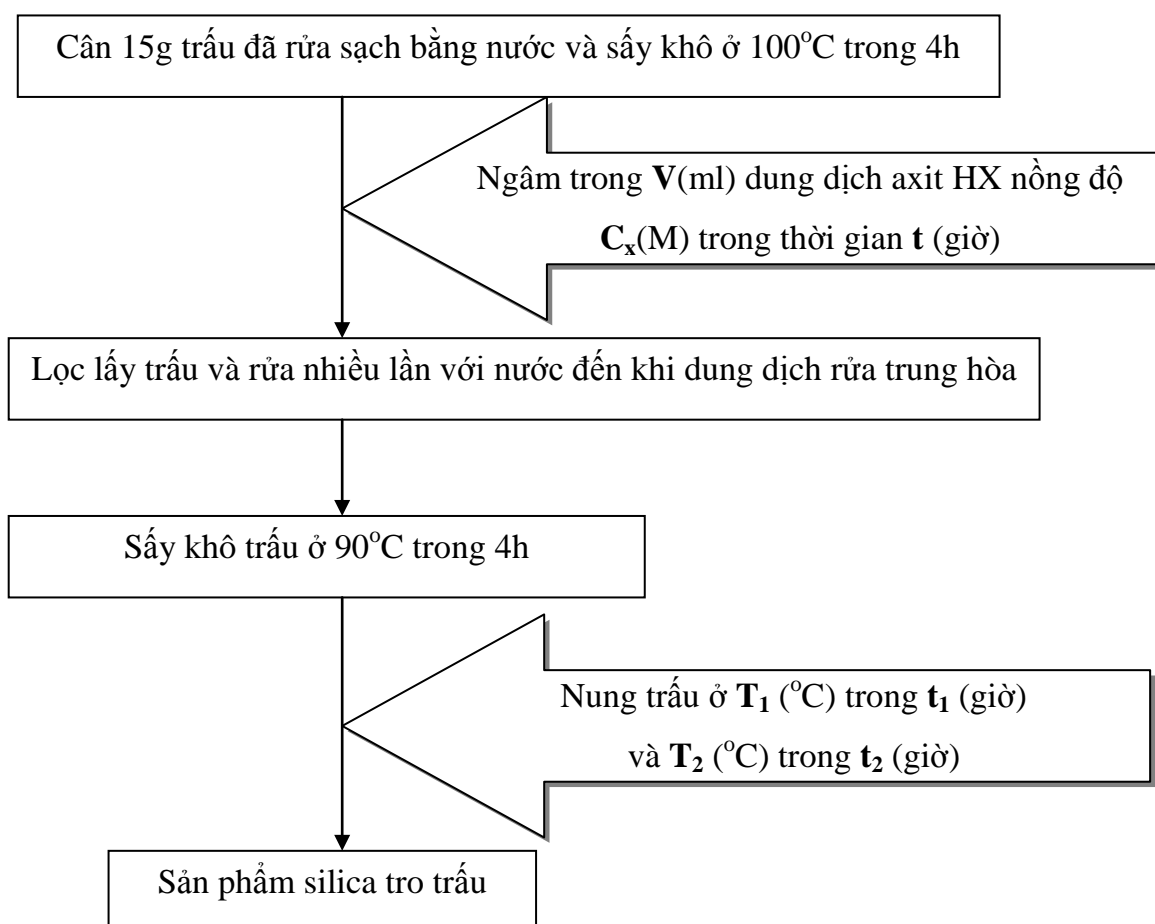
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Điều chế silica tro trấu

3.1.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silica tro trấu

3.1.1.1. Quy trình điều chế silica tro trấu

Quy trình điều chế silica tro trấu được thể hiện tổng quát trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Sơ đồ tổng quát điều chế silica tro trấu

Trong đó, các điều kiện về loại axit HX ngâm trấu, nồng độ axit C_x (M), thể tích axit V (ml), thời gian ngâm trấu t (giờ), nhiệt độ nung trấu T_1 , T_2 (°C) và thời gian nung trấu t_1 , t_2 (giờ) sẽ được khảo sát để tìm ra điều kiện tối ưu.

3.1.1.2. Ảnh hưởng của dung dịch axit ngâm trấu

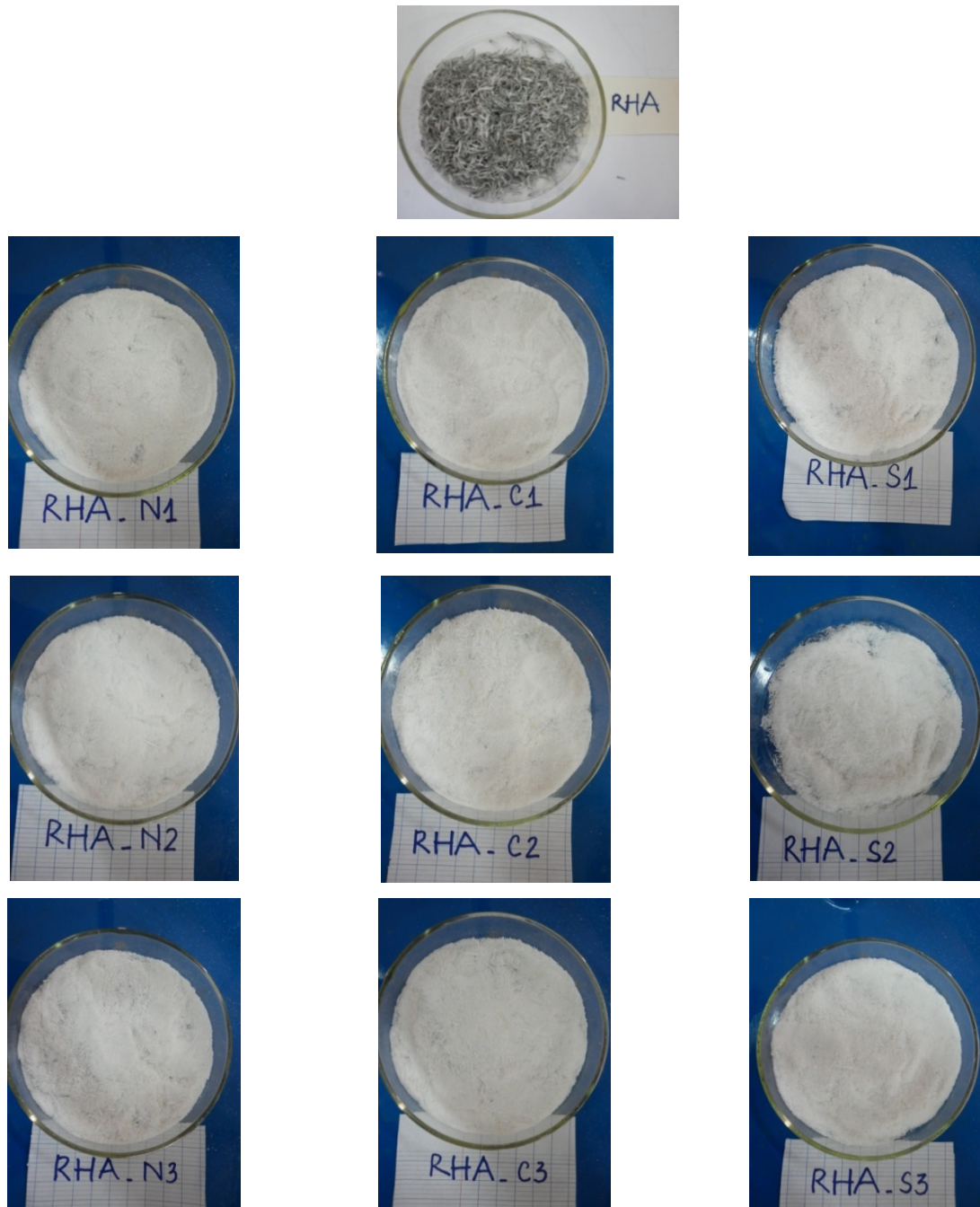
Tiến hành theo quy trình ở Hình 3.1, trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành ngâm trấu trong 400 ml dung dịch axit H_2SO_4 , HCl và HNO_3 nồng độ 1 M, 2 M, 3 M trong thời gian $t = 24$ giờ. Với chế độ nung trấu $T_1 = 200\text{ }^\circ\text{C}/t_1 = 0,5$ giờ, $T_2 = 800\text{ }^\circ\text{C}/t_2 = 3$ giờ.

Sau khi thực hiện theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

Bảng 3.1: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của dung dịch axit ngâm trấu

STT	Kí hiệu mẫu	Dung dịch axit	Khối lượng tro (g)	Màu sắc	Hiệu suất (%)
1	RHA	—	1,9984	Xám	13,32
2	RHA_N1	HNO_3 1 M	1,7405	Trắng xám lẫn vàng	11,60
3	RHA_C1	HCl 1 M	1,7407	Trắng hơi vàng	11,60
4	RHA_S1	H_2SO_4 1 M	1,7822	Trắng hơi vàng	11,88
5	RHA_N2	HNO_3 2 M	1,6796	Trắng xám lẫn vàng	11,20
6	RHA_C2	HCl 2 M	1,7386	Trắng hơi vàng	11,59
7	RHA_S2	H_2SO_4 2 M	1,7727	Trắng hơi vàng	11,82
8	RHA_N3	HNO_3 3 M	1,7309	Trắng xám lẫn vàng	11,54
9	RHA_C3	HCl 3 M	1,7521	Trắng hơi vàng	11,68
10	RHA_S3	H_2SO_4 3 M	1,8098	Trắng hơi vàng	12,07

Màu sắc tro sẽ thể hiện mức độ tinh khiết của SiO_2 , mẫu tro có màu sắc càng trắng thì lượng tạp chất trong tro càng ít và SiO_2 càng tinh khiết.



Hình 3.2: Các mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của dung dịch axit

⇒ Kết quả Bảng 3.1 cho thấy:

Mẫu RHA (mẫu không ngâm axit) đạt hiệu suất cao nhất, tuy nhiên, màu sắc tro không trắng thể hiện lượng tạp chất trong tro khá lớn, SiO_2 không tinh khiết.

Các mẫu ngâm với axit cho hiệu suất chênh lệch không nhiều nhưng màu sắc sản phẩm của mẫu ngâm với axit HNO_3 cho màu hơi xám so với axit H_2SO_4 và HCl . Vì vậy, dùng axit HNO_3 để ngâm trấu không phù hợp.

Trong 6 mẫu xử lý với axit H_2SO_4 và HCl 1 M, 2 M, 3 M cho màu sắc tro gần giống nhau. Chúng tôi thấy rằng mẫu ngâm với axit có nồng độ 3 M (RHA_C3 và RHA_S3) cho hiệu suất cao hơn không đáng kể so với các mẫu còn lại, tuy nhiên màu sắc sản phẩm gần như nhau. Vì vậy, để hiệu quả kinh tế cao, chúng tôi chọn axit H_2SO_4 và HCl 1 M là axit tối ưu để khảo sát tiếp ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu.

3.1.1.3. Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu

3.1.1.3.1. Khảo sát với H_2SO_4 1 M

Tiến hành theo quy trình ở Hình 3.1, trong thí nghiệm này, chúng tôi ngâm trấu trong 400 ml dung dịch axit H_2SO_4 1 M trong thời gian $t = 24$ giờ. Với chế độ nung trấu $T_1(^{\circ}C)/t_1$ (giờ) rồi $T_2(^{\circ}C)/t_2$ (giờ). Kết quả thu được như sau:

Bảng 3.2: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung sau khi ngâm trấu với H_2SO_4 1 M

S T T	Mẫu	Nhiệt độ T_1 ($^{\circ}C$)	Thời gian t_1 (giờ)	Nhiệt độ T_2 ($^{\circ}C$)	Thời gian t_2 (giờ)	Khối lượng tro (g)	Màu sắc	Hiệu suất (%)
1	RHAS_1	200	0,5	800	3	1,7822	Trắng hơi xám	11,88
2	RHAS_2	200	2	800	3	1,7433	Trắng hơi xám	11,62
3	RHAS_3	200	3	800	1	1,7832	Trắng hơi xám	11,89
4	RHAS_4	600	1	800	0,5	1,9588	Trắng bông	13,06
5	RHAS_5	600	2	800	0,5	1,8498	Trắng bông	12,33
6	RHAS_6	600	1	800	1	1,9217	Trắng bông	12,81
7	RHAS_7	600	1	850	0,5	1,7848	Trắng bông	11,90
8	RHAS_8	600	1	850	1	1,9379	Trắng bông	12,92
9	RHAS_9	600	4	—	—	1,9528	Trắng hơi vàng	13,02

⇒ Kết quả Bảng 3.2 cho thấy:

Với cùng 1 loại axit ngâm trấu, thời gian và nhiệt độ nung khác nhau sẽ cho sản phẩm tro có màu sắc khác nhau và hiệu suất khác nhau.

Các mẫu RHAS_1, RHAS_2, RHAS_3 cho sản phẩm tro có màu hơi xám, hiệu suất thấp, vì vậy, nhiệt độ nung sơ bộ $T_1 = 200^\circ\text{C}$ là không phù hợp.

Các mẫu nung sơ bộ ở nhiệt độ $T_1 = 600^\circ\text{C}$ cho sản phẩm tro có màu trắng hơn đáng kể so với mẫu nung sơ bộ ở $T_1 = 200^\circ\text{C}$. Nhiệt độ nung cuối được khảo sát ở $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 850°C , lưu trong thời gian $t_2 = 0,5$ và 1 giờ. So sánh hiệu quả kinh tế và hiệu suất đạt được, chúng tôi thấy mẫu RHAS_4 cho lượng tro nhiều và chất lượng tro tốt, tro có màu trắng bông chứng tỏ SiO_2 tinh khiết. Vì vậy, chúng tôi cố định chế độ nung là $T_1 = 600^\circ\text{C}/t_1 = 1$ giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}/t_2 = 0,5$ giờ để khảo sát tiếp ảnh hưởng của thể tích dung dịch ngâm trấu.



Hình 3.3: Một số mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu sau khi ngâm dung dịch H_2SO_4 1 M

3.1.1.3.2. Khảo sát với dung dịch HCl 1 M

Tiến hành tương tự như với dung dịch H_2SO_4 1 M, chúng tôi thu được kết quả như sau:

Bảng 3.3: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung sau khi ngâm trấu với HCl 1 M

S T T	Mẫu	Nhiệt độ T_1 ($^\circ\text{C}$)	Thời gian t_1 (giờ)	Nhiệt độ T_2 ($^\circ\text{C}$)	Thời gian t_2 (giờ)	Khối lượng tro (g)	Màu sắc	Hiệu suất (%)
1	RHAC_1	200	0,5	800	3	1,7407	Trắng hơi xám	11,60
2	RHAC_2	200	2	800	3	1,7328	Trắng hơi xám	11,56
3	RHAC_3	200	3	800	1	1,7730	Trắng hơi xám	11,82
4	RHAC_4	600	1	800	0,5	1,9215	Trắng bông	12, 81

5	RHAC_5	600	2	800	0,5	1,8145	Trắng bông	12,10
6	RHAC_6	600	1	800	1	1,9065	Trắng bông	12,71
7	RHAC_7	600	1	850	0,5	1,8085	Trắng bông	12,06
8	RHAC_8	600	1	850	1	1,8526	Trắng bông	12,35
9	RHAC_9	600	4	–	–	1,9485	Trắng hơi vàng	12,99

⇒ Dựa vào Bảng 3.3, chúng tôi cũng nhận thấy nhiệt độ nung sơ bộ $T_1 = 200^\circ\text{C}$ là không phù hợp vì cho sản phẩm tro hiệu suất thấp và màu sắc tro không được trắng, chứa tạp chất nhiều.

Các mẫu có $T_1 = 600^\circ\text{C}$ cho màu tro trắng, độ tinh khiết khá cao. Trong đó, chúng tôi nhận thấy 2 mẫu RHAC_4 và RHAC_9 cho hiệu suất cao hơn các mẫu còn lại.

So sánh màu sắc tro và hiệu quả kinh tế, chúng tôi nhận thấy: hiệu suất mẫu RHAC_4 thấp hơn (không đáng kể), tuy nhiên, màu tro của mẫu RHAC_4 trắng hơn mẫu RHAC_9. Mặt khác, tổng thời gian lưu nhiệt mẫu RHAC_4 là 1,5 giờ, trong khi thời gian lưu nhiệt mẫu RHAC_9 lên đến 4 giờ. Tổng hợp các yếu tố trên, chúng tôi chọn chế độ thủy nhiệt như mẫu **RHAC_4** để tạo sản phẩm chất lượng tốt hơn, lại tiết kiệm được năng lượng nhằm giảm giá thành sản phẩm.



Hình 3.4: Một số mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ nung trấu sau khi ngâm dung dịch HCl 1 M

So sánh màu sắc và hiệu suất xử lý của 2 loại axit H_2SO_4 và HCl, chúng tôi nhận thấy, cả 2 trường hợp đều cho hiệu quả cao nhất ở cùng chế độ nung ($T_1 = 600^\circ\text{C}/t_1 = 1$ giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}/t_2 = 0,5$ giờ). Tuy nhiên, chúng tôi thấy rằng, việc xử lý trấu bằng axit H_2SO_4 cho hiệu suất cao hơn, và màu sắc tro trắng hơn là xử lý bằng

axit HCl. Vì vậy, chúng tôi quyết định chọn axit H_2SO_4 và chế độ nung $T_1 = 600^\circ\text{C}/t_1 = 1$ giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}/t_2 = 0,5$ giờ là các điều kiện tối ưu để khảo sát tiếp ảnh hưởng của thể tích axit ngâm trấu.

3.1.1.4. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch axit ngâm trấu

Sau khi chọn được chế độ nung tối ưu, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit ngâm trấu được thực hiện như sau:

Tiến hành theo quy trình ở Hình 3.1, trong thí nghiệm này, chúng tôi thực hiện ngâm 15 g trấu trong $V = 200, 300, 400, 500$ (ml) dung dịch axit H_2SO_4 1 M trong thời gian $t = 24$ giờ. Với chế độ nung $T_1 = 600^\circ\text{C}/t_1 = 1$ giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}/t_2 = 0,5$ giờ. Chúng tôi thu được kết quả như sau:

Bảng 3.4: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit ngâm trấu

STT	Kí hiệu mẫu	Thể tích axit H_2SO_4 1 M (ml)	Khối lượng tro (g)	Màu sắc	Hiệu suất (%)
1	RHAS_200	200	1,9287	Trắng hơi xám	12,86
2	RHAS_300	300	1,9424	Trắng hơi vàng	12,95
3	RHAS_4	400	1,9588	Trắng bông	13,06
4	RHAS_500	500	1,8219	Trắng bông	12,15



Hình 3.5: Các mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit

Kết quả Bảng 3.4 cho thấy thể tích axit ban đầu đã chọn ($V = 400$ ml) là phù hợp. Mẫu RHAS_200 và RHAS_300 cho sản phẩm tro có màu hơi xám và vàng, chứng tỏ lượng axit không đủ để xử lý các tạp chất trong vỏ trấu. Mẫu RHAS_500, có màu trắng bông, tương đương với mẫu RHAS_4, tuy nhiên, hiệu suất thì thấp hơn. Vì

vậy, chúng tôi vẫn cố định lượng thể tích axit ngâm trấu là 400 ml để khảo sát tiếp ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu.

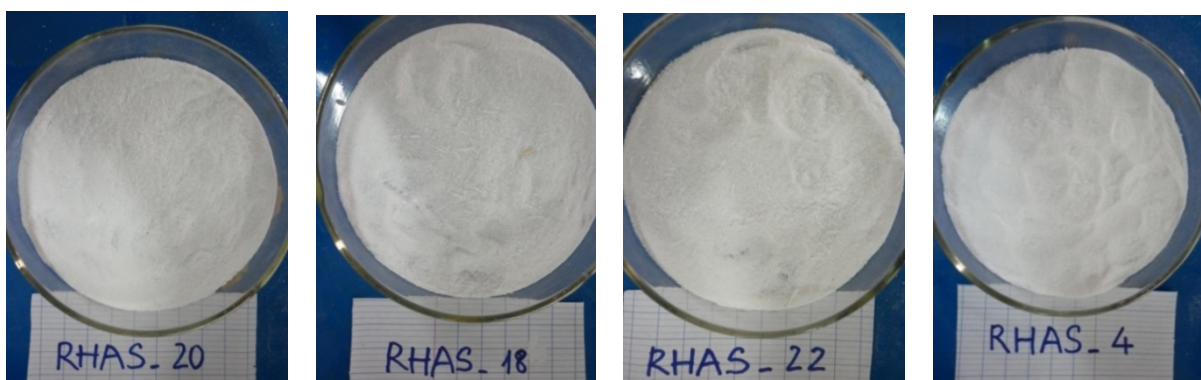
3.1.1.5. Ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu

Sau khi chọn được thể tích axit ngâm trấu tối ưu, chúng tôi tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu được thực hiện như sau:

Tiến hành theo quy trình ở Hình 3.1, trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành ngâm trấu trong $V = 400$ ml dung dịch axit H_2SO_4 1 M trong thời gian $t = 18; 20; 22; 24$ giờ. Với chế độ nung $T_1 = 600^\circ C/t_1 = 1$ giờ và $T_2 = 800^\circ C/t_2 = 0,5$ giờ. Kết quả thu được như sau:

Bảng 3.5: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu

STT	Kí hiệu mẫu	Thời gian ngâm (giờ)	Khối lượng tro (g)	Màu sắc	Hiệu suất (%)
1	RHAS_18	18	2,0314	Trắng xám lẫn vàng	13,54
2	RHAS_20	20	2,0081	Trắng hơi xám	13,39
3	RHAS_22	22	1,9655	Trắng hơi vàng	13,10
4	RHAS_4	24	1,9588	Trắng bông	13,06



Hình 3.6: Các mẫu tro thu được khi khảo sát ảnh hưởng của thời gian ngâm trấu

Dựa vào kết quả Bảng 3.5, thông qua màu sắc của sản phẩm, chúng tôi nhận thấy, thời gian càng ngắn thì sản phẩm tro càng không tinh khiết, lẫn nhiều tạp chất, màu sắc tro càng xám dần. Thời gian 24 giờ là phù hợp và đủ để xử lý tạp chất trong vỏ trấu, cho sản phẩm đạt chất lượng cao.

⇒ Kết luận:

Qua khảo sát, chúng tôi chọn quy trình điều chế silica tro trấu đạt hiệu quả cao để làm nguồn nguyên liệu tổng hợp zeolite NaA như sau:

Cân 15 g trấu (đã rửa sạch) ngâm trong cốc chứa 400 ml axit H_2SO_4 1 M trong 24 giờ, sau đó lọc, rửa nước cất nhiều lần đến trung hòa, sấy khô ở $90^\circ C$ trong 4 giờ. Nung trấu ở $600^\circ C$ trong 1 giờ, rồi $800^\circ C$ trong 0,5 giờ.

Mẫu tro này được đo XRF, XRD và SEM để xác định thành phần và cấu trúc.

3.1.2. Phân tích thành phần silica tro trấu

Trong vỏ trấu, bên cạnh thành phần chính là cellulose và lignin thì nó chứa một hàm lượng đáng kể các oxit kim loại. Khi nung ở nhiệt độ cao thì các chất hữu cơ trong vỏ trấu bị phân hủy, còn lại bộ khung là silica. Các kết quả thu được cho thấy rằng thành phần của các oxit chỉ chiếm khoảng $11 \div 14\%$, trong khi đó một lượng lớn chất hữu cơ chiếm $86 \div 89\%$.

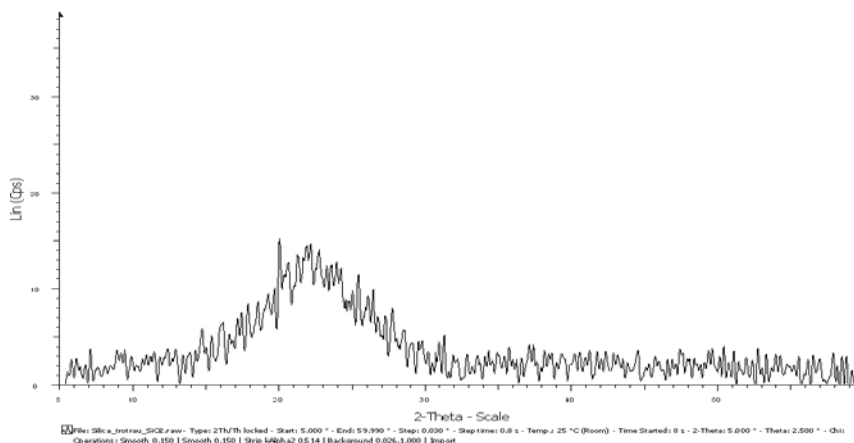
Theo kết quả phân tích thành phần nguyên tố (XRF) mẫu silica tro trấu RHAS_4 thì hàm lượng SiO_2 trong tro trấu khá cao đạt $95,7\%$. Chứng tỏ SiO_2 khá tinh khiết.

Bảng 3.6: Thành phần hóa học của tro trấu

Thành phần của tro (%)	SiO_2	Ag_2O	CaO	MnO	K_2O
	95,7	3,8	0,3	0,14	0,04

3.1.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Đặc tính của mẫu RHAS_4 được chứng minh qua giản đồ XRD ở Hình 3.7



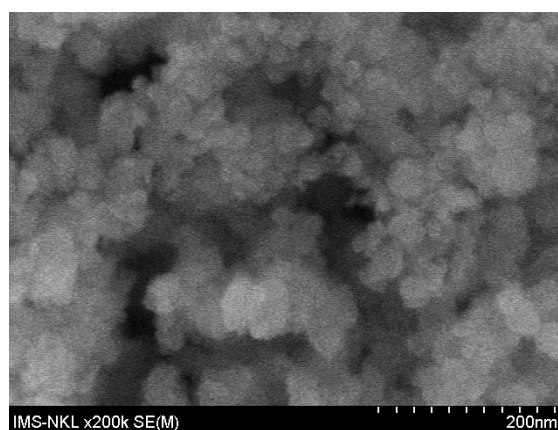
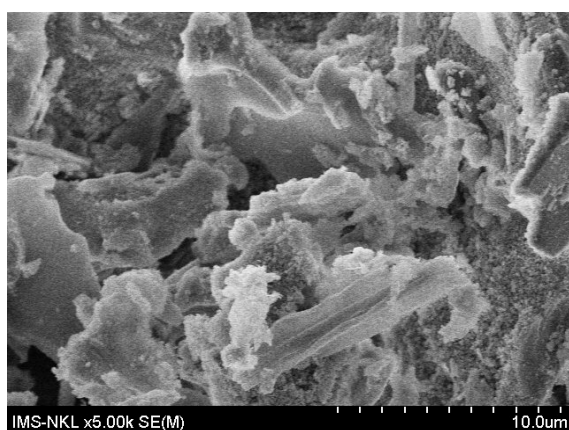
Hình 3.7: Giản đồ XRD của mẫu silica tro trấu RHAS_4

Từ giản đồ XRD, ta thấy chỉ có pic từ xuất hiện ở 2θ bằng 22° nhưng cường độ rất thấp (khoảng 15 Cps) nên có thể kết luận rằng silica tro trấu tồn tại ở dạng cristobalite hạt rất nhỏ nên thường được xem là silica vô định hình.

Thực tế, SiO_2 tổng hợp từ trấu có dạng bột trắng mềm và có độ xốp cao, hút ẩm tốt. Đây là dạng SiO_2 có hoạt tính cao nên thuận lợi cho quá trình tổng hợp zeolite NaA.

3.1.4. Phương pháp chụp ảnh SEM

Kích thước hạt và hình dạng bề mặt của silica tro trấu được xác định thông qua ảnh SEM ở Hình 3.8.



Hình 3.8: Ảnh SEM của mẫu RHAS_4

Kết quả SEM của mẫu RHAS_4 cho thấy silica tro trấu là các hạt nano có kích thước < 20 nm, kết tụ thành đám. Kết quả này phù hợp với nhận định dựa vào giản đồ XRD ở Hình 3.7 đã nêu trên.

3.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của silica tro trấu

3.2.1. Đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh

➤ Pha dung dịch metylen xanh 100 mg/l

Cân chính xác 0,1 g bột metylen xanh cho vào cốc chứa sẵn 800 ml nước cất, khuấy đều rồi cho vào bình định mức 1000 ml, cho nước cất đến vạch.

➤ Pha dãy dung dịch chuẩn từ dung dịch metylen xanh 100 mg/l

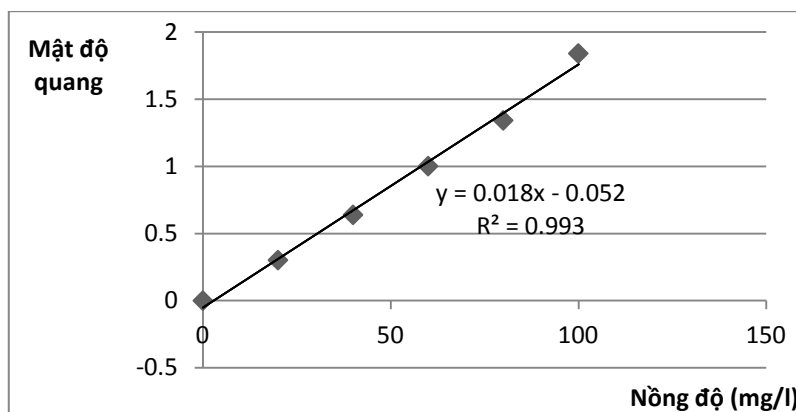
Chuẩn bị 6 cốc dung tích 100 ml, đánh số từ 1 đến 6, pha dãy dung dịch chuẩn với nồng độ 0 mg/l, 20 mg/l, 40 mg/l, 60 mg/l, 80 mg/l và 100 mg/l.

Kết quả đo UV-VIS của dãy dung dịch chuẩn được thể hiện trong Bảng 3.7:

Bảng 3.7: Kết quả giá trị mật độ quang của dung dịch chuẩn

STT mẫu	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{metylen xanh 100mg/l}}$ (ml)	0	8	16	24	32	40
$V_{\text{nước cất}}$ (ml)	40	32	24	16	8	0
Nồng độ dung dịch chuẩn (mg/l)	0	20	40	60	80	100
Mật độ quang	0	0,3019	0,6388	1,0016	1,3422	1,8406

Từ số liệu thực nghiệm, chúng tôi tiến hành dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh như sau:



Hình 3.9 : Đường chuẩn xác định nồng độ của metylen xanh

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu

Lấy 6 bình tam giác dung tích 250 ml, đánh số từ 1 đến 6, cho vào mỗi bình 50 ml dung dịch metylen xanh 50 mg/l (C_0) và 0,5 g silica tro trấu. Sau đó, tiến hành lắc 6 bình trên máy lắc với tốc độ 350 vòng/phút trong các khoảng thời gian khác nhau 10, 20, 30, 60, 90 và 120 phút.

Sau đó, ly tâm nhiều lần, lấy dung dịch đo mật độ quang trên máy UV-VIS xác định nồng độ còn lại (C_e) của metylen xanh.

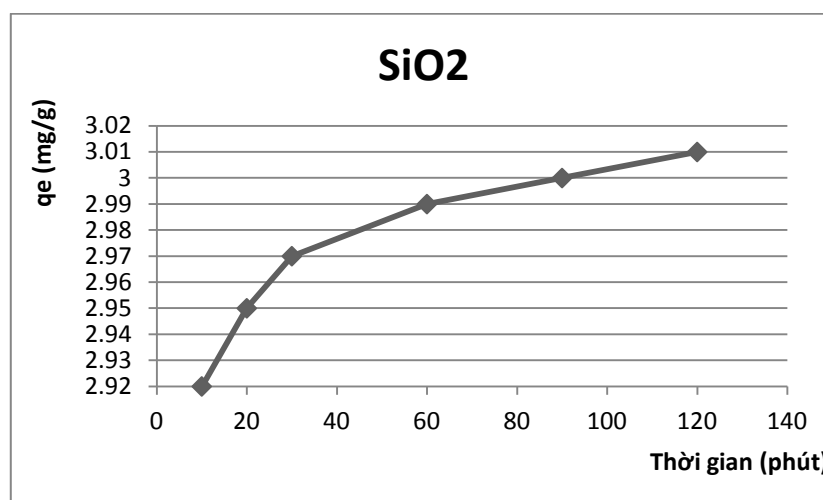
Sau khi tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

Bảng 3.8: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu

ST T	Thời gian (phút)	Nồng độ đầu C_o (mg/l)	Mật độ quang	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	10	50	0,3215	20,8	2,92	58,4
2	20	50	0,3172	20,5	2,95	59,0
3	30	50	0,3136	20,3	2,97	59,4
4	60	50	0,3094	20,1	2,99	59,8
5	90	50	0,3071	20,0	3,00	60,0
6	120	50	0,3054	19,9	3,01	60,2

Dựa vào Bảng 3.8, chúng tôi nhận thấy, trong thời gian đầu dung lượng hấp phụ tăng mạnh (từ 10÷20 phút, trong vòng 10 phút, dung lượng hấp phụ tăng 0,03 mg/g), trong khi đó, từ 90 phút trở đi, dung lượng hấp phụ tăng chậm (từ 90÷120 phút, trong vòng 30 phút, dung lượng hấp phụ chỉ tăng 0,01 mg/g).

Chúng tôi chọn thời gian 90 phút là cân bằng hấp phụ và nghiên cứu tiếp ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu.



Hình 3.10: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của silica tro trấu



Hình 3.11: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

- Mẫu 0: mẫu metylen xanh ban đầu
- Mẫu 1: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ 10 phút
- Mẫu 2: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ 60 phút
- Mẫu 3: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ 120 phút

3.2.3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu

Lấy 9 bình tam giác dung tích 250 ml, đánh số từ 1 ÷ 9, cho vào mỗi bình 50 ml dung dịch metylen xanh 50 mg/l. Sau đó, điều chỉnh pH từ 2 ÷ 10 bằng dung dịch KOH và HCl 0,05 M. Cho vào mỗi bình 0,5 g silica tro trấu và tiến hành lắc trên máy lắc trong thời gian tối ưu là 90 phút.

Sau đó, ly tâm nhiều lần, lấy dung dịch đo mật độ quang trên máy UV-VIS xác định nồng độ còn lại (C_e) của metylen xanh.

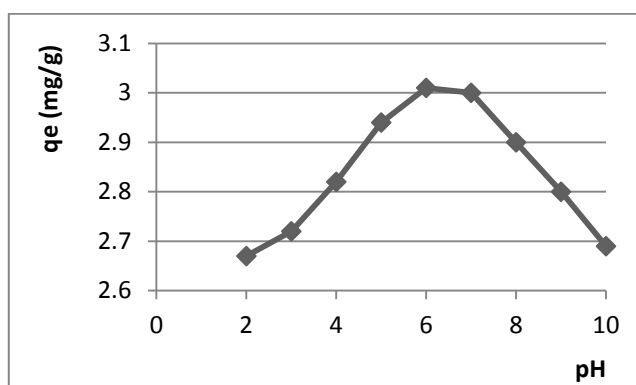
Sau khi tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

Bảng 3.9: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu

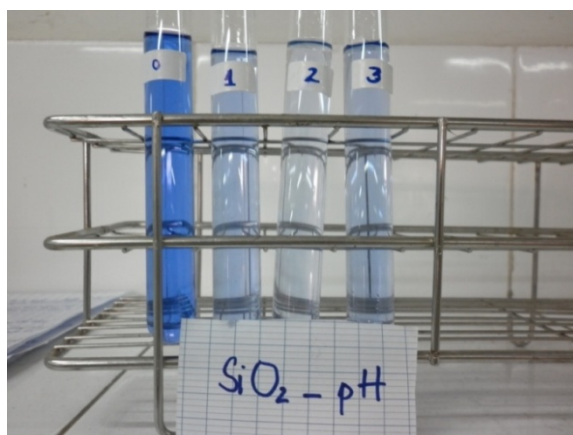
STT	pH	Nồng độ đầu C_o (mg/l)	Mật độ quang	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	2	50	0,3666	23,3	2,67	53,4
2	3	50	0,358	22,8	2,72	54,4
3	4	50	0,3406	21,8	2,82	56,4
4	5	50	0,3194	20,6	2,94	58,8
5	6	50	0,3055	19,9	3,01	60,2

6	7	50	0,3088	20,0	3,00	60,0
7	8	50	0,3268	21,0	2,90	58,0
8	9	50	0,3445	22,0	2,80	56,0
9	10	50	0,3643	23,1	2,69	53,8

Qua kết quả Bảng 3.9, chúng tôi nhận thấy pH có ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của silica tro trấu, ở pH khác nhau thì dung lượng hấp phụ sẽ khác nhau. So sánh dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý, chúng tôi nhận thấy ở giá trị pH = 6, silica tro trấu có khả năng hấp phụ mạnh nhất. Vì vậy, chúng tôi chọn pH = 6 là điều kiện tối ưu để khảo sát tiếp ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ.



Hình 3.12: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ của silica tro trấu



Hình 3.13: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của pH

- Mẫu 0: mẫu metylen xanh ban đầu
- Mẫu 1: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ ở pH = 2

- Mẫu 2: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ ở pH = 7
- Mẫu 3: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ ở pH = 10

3.2.4. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu

Lấy 10 bình tam giác dung tích 250 ml, đánh số từ 1 ÷ 10, cho vào mỗi bình 50 ml dung dịch metylen xanh 50 mg/l. Sau đó, điều chỉnh đến giá trị pH = 6. Cho vào mỗi bình một lượng silica tro trấu khác nhau từ 0,1 ÷ 1,1 g và tiến hành lắc trên máy lắc trong thời gian 90 phút.

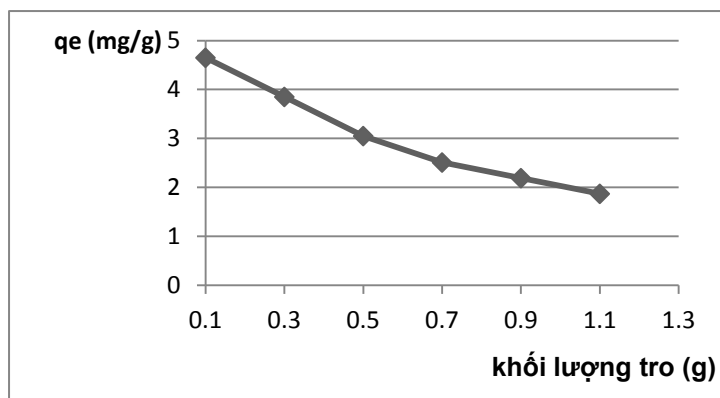
Sau đó, lọc lấy dung dịch đo mật độ quang trên máy UV-VIS xác định nồng độ còn lại (C_e) của metylen xanh.

Sau khi tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

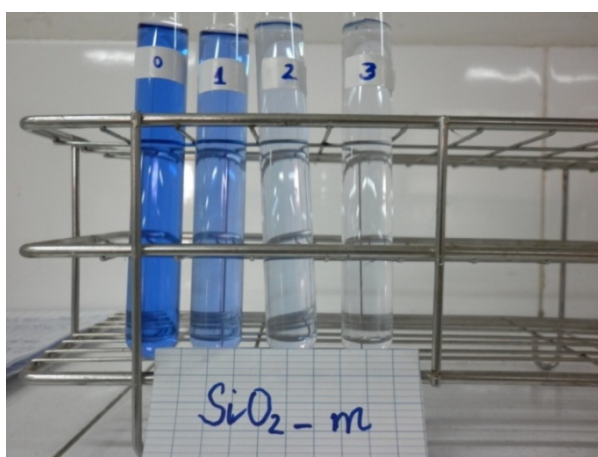
Bảng 3.10: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng tro đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu

STT	Khối lượng tro (g)	Nồng độ đầu C_o (mg/l)	Mật độ quang	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	0,1	50	0,6805	40,7	4,65	18,6
2	0,3	50	0,4319	26,9	3,85	46,2
3	0,5	50	0,2992	19,5	3,05	61
4	0,7	50	0,2156	14,9	2,51	70,2
5	0,9	50	0,1366	10,5	2,19	79,0
6	1,1	50	0,1084	8,9	1,87	82,2

Qua Bảng 3.10, chúng tôi nhận thấy khi ta tăng khối lượng chất hấp phụ thì dung lượng hấp phụ giảm và hiệu suất tăng. Hiệu suất ban đầu tăng mạnh (khi tăng khối lượng tro từ 0,1 g lên 0,3 g, hiệu suất tăng 27,6%), hiệu suất tăng chậm dần, khi khối lượng tro từ 0,9 g trở lên thì tương đối ổn định.



Hình 3.14: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng tro đến dung lượng hấp phụ của silica tro trấu



Hình 3.15: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của lượng silica tro trấu

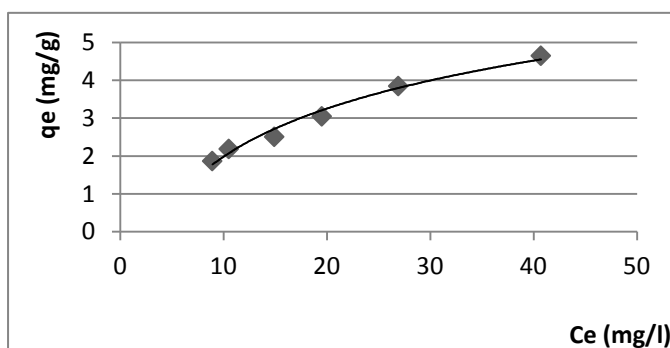
- Mẫu 0: mẫu metylen xanh ban đầu
- Mẫu 1: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ với 0,1 g tro
- Mẫu 2: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ với 0,5 g tro
- Mẫu 3: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ với 1,1 g tro

❖ Cân bằng hấp phụ

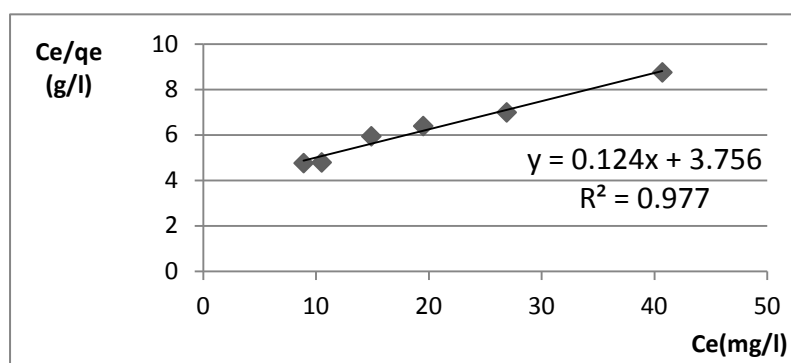
Từ các kết quả thu được, chúng tôi nghiên cứu cân bằng hấp phụ của silica tro trấu đối với metylen xanh được thể hiện qua 2 đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Bảng 3.11: Bảng số liệu dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của silica tro trấu

ST T	Khối lượng tro (g)	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
1	0,1	40,7	4,65	8,75	3,71	1,54
2	0,3	26,9	3,85	6,99	3,29	1,35
3	0,5	19,5	3,05	6,39	2,97	1,12
4	0,7	14,9	2,51	5,94	2,70	0,92
5	0,9	10,5	2,19	4,79	2,35	0,78
6	1,1	8,9	1,87	4,76	2,19	0,63

➤ Đường đẳng nhiệt Langmuir**Hình 3.16: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của silica tro trấu đối với metylen xanh**

Để xác định được các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt Langmuir, chúng tôi vẽ lại đồ thị dưới dạng đường thẳng.

**Hình 3.17: Đường đẳng nhiệt Langmuir dưới dạng đường thẳng**

Áp phương trình đường tuyến tính vào phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{\max}}$$

Chúng tôi xác định được giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của silica tro trấu và hằng số Langmuir k_L như sau:

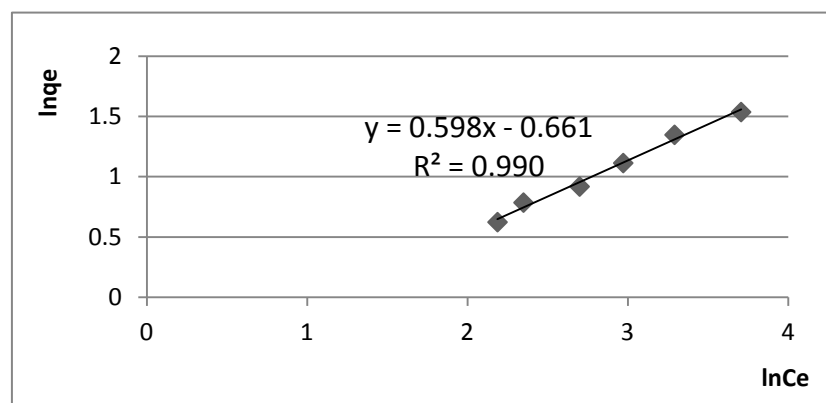
$$q_{\max} = \frac{1}{0,124} = 8,065 \text{ (mg / g)}$$

$$k_L = \frac{0,124}{3,756} = 0,033$$

Kết quả trên cho thấy silica tro trấu có khả năng hấp phụ không cao, dung lượng hấp phụ cực đại quá thấp.

➤ Đường đẳng nhiệt Freundlich

Từ các số liệu trong Bảng 3.11, chúng tôi xây dựng đường tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln q_e$ vào $\ln C_e$. Từ đó xác định các hằng số trong phương trình Freundlich.



Hình 3.18: Đường đẳng nhiệt Freundlich của silica tro trấu đối với metylen xanh

Áp phương trình đường tuyến tính vào phương trình đường đẳng nhiệt Freundlich

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k_F$$

Chúng tôi xác định được các hằng số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich của silica tro trấu đối với dung dịch metylen xanh như sau:

$$n = \frac{1}{0,598} = 1,672$$

$$k_F = e^{-0,661} = 0,516$$

⇒ **Nhận xét:**

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich biểu diễn cho quá trình hấp phụ này tốt hơn phương trình Langmuir, vì giá trị tương quan R^2 trong phương trình Freundlich gần bằng 1 hơn phương trình Langmuir.

3.3. Tổng hợp zeolite NaA

3.3.1. Pha dung dịch

➤ ***Pha dung dịch natri silicat Na_2SiO_3 1 M***

Cân 8,8 g NaOH cho vào cốc chứa sẵn 60 ml nước cất, khuấy đều. Sau đó cho từ từ 6,3158 g tro (chứa khoảng 6 g SiO_2) vào cốc và khuấy trên máy khuấy từ trong 1 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Sau đó lọc lấy dung dịch và định mức tới 100 ml.

➤ ***Pha dung dịch natri aluminat $NaAlO_2$ 1 M***

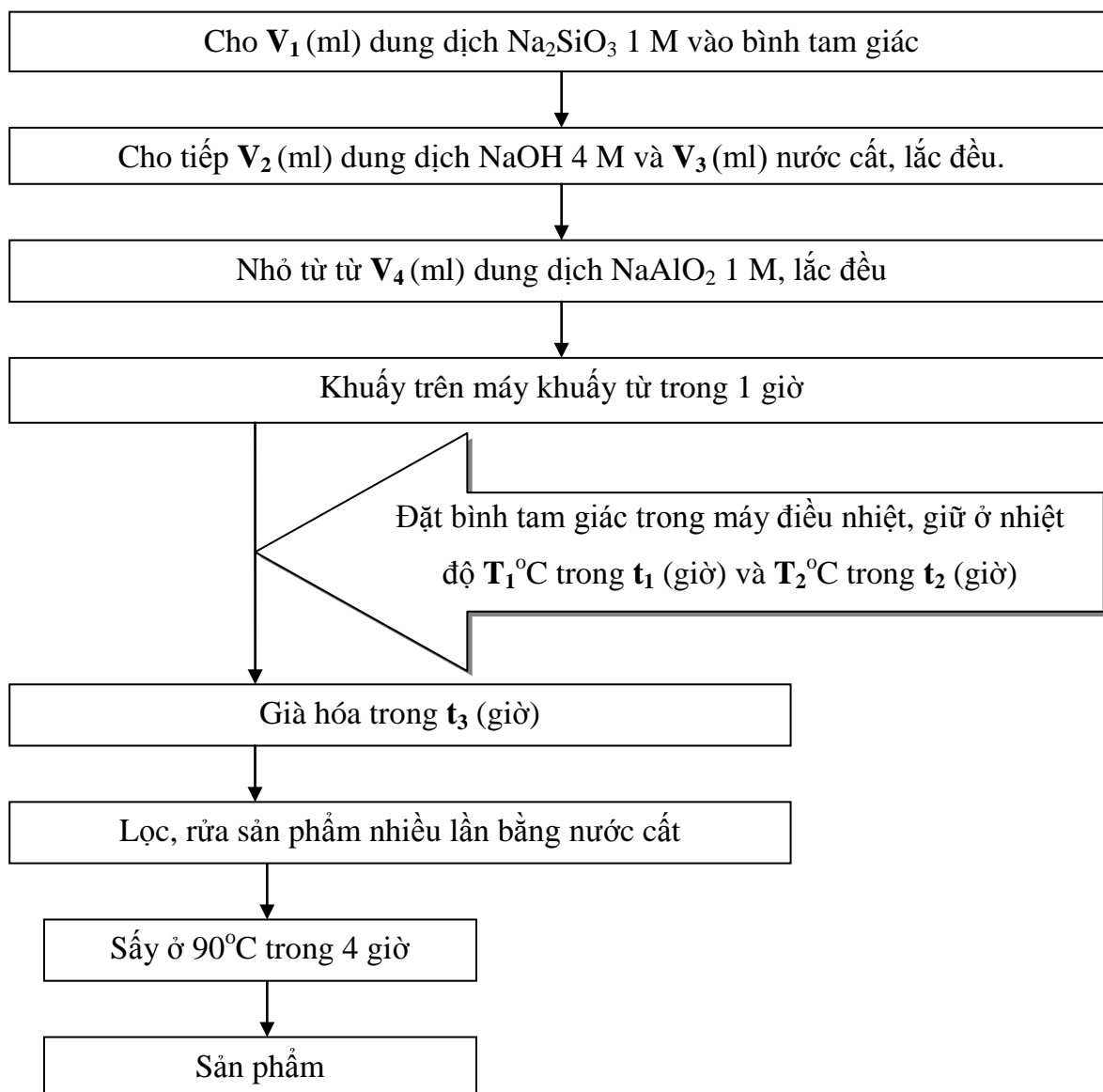
Cân 4,4 g NaOH cho vào cốc chứa sẵn 15 ml nước cất, khuấy đều. Sau đó, cho từ từ 2,7 g bột Al vào cốc và khuấy trên máy khuấy từ trong 1 giờ. Sau đó lọc lấy dung dịch và định mức tới 100 ml.

➤ ***Pha dung dịch NaOH 4 M***

Cân 80 g NaOH vào cốc chứa 400 ml nước cất, khuấy đều, để nguội và định mức tới 500 ml.

3.3.2. Quy trình tổng hợp zeolite NaA tổng quát

Chúng tôi tiến hành tổng hợp zeolite NaA thực hiện theo sơ đồ sau:



Hình 3.19: Sơ đồ tổng hợp zeolite NaA tổng quát

Trong đó, các giá trị V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , T_1 , T_2 , t_1 , t_2 và t_3 là các yếu tố sẽ được khảo sát để tìm ra điều kiện tối ưu.

3.3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định tỉ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$ và tiến hành khảo sát tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thay đổi từ 1÷2. Tỉ lệ phối liệu được trình bày trong bảng sau:

Bảng 3.12: Bảng phối liệu khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

STT	Mẫu zeolite	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Thể tích Na_2SiO_3 1 M V_1 (ml)	Thể tích NaOH 4 M V_2 (ml)	Thể tích nước cất V_3 (ml)	Thể tích NaAlO_2 1 M V_4 (ml)
1	$8\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	1	10	29	29,8	20
2	$8\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$	1,35	13,5	27,1	28,4	20
3	$8\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_{1,65}\text{AH}_{450}$	1,65	16,5	25,4	27,3	20
4	$8\text{Na}_2\text{O}:2,0\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_2\text{AH}_{450}$	2	20	23,5	25,9	20

Chúng tôi chọn chế độ thủy nhiệt là $T_1 = 90^\circ\text{C}/t_1 = 2$ giờ, $T_2 = 95^\circ\text{C}/t_2 = 1$ giờ và già hóa trong thời gian $t_3 = 30$ phút.

Tiến hành theo quy trình ở Hình 3.19 và các chế độ thủy nhiệt đã nêu, chúng tôi thu được kết quả sau:

Bảng 3.13: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

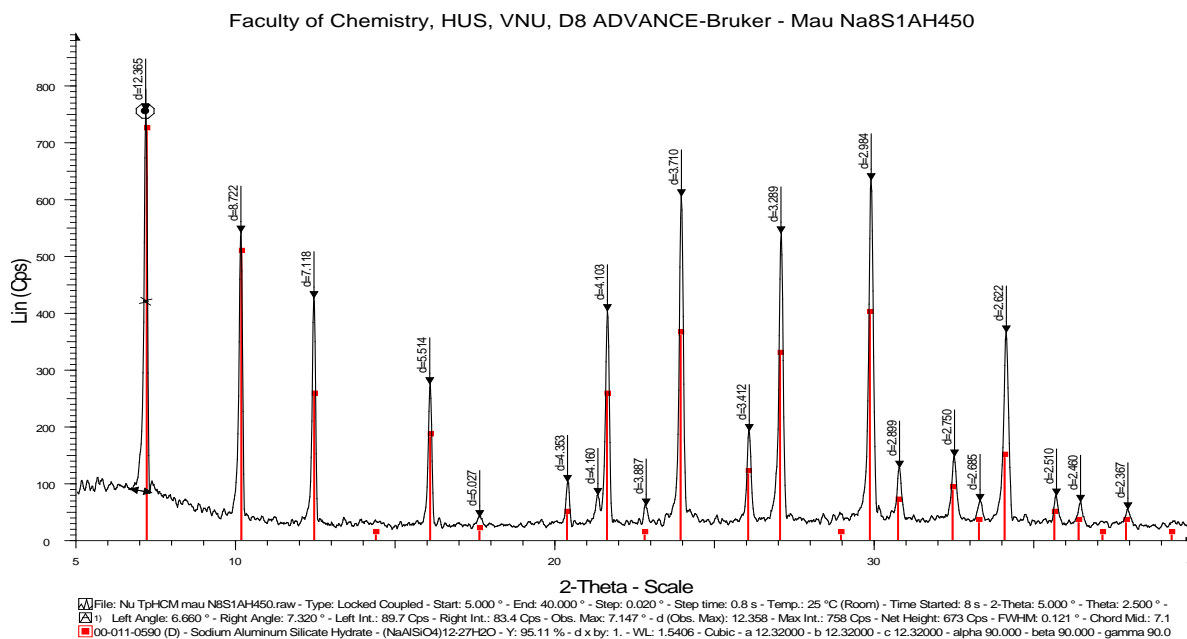
STT	Mẫu zeolite	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	m_{zeolite} (g)
1	$8\text{Na}_2\text{O}:1,0\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	1	2,1932
2	$8\text{Na}_2\text{O}:1,35\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$	1,35	2,6538
3	$8\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_{1,65}\text{AH}_{450}$	1,65	3,6278
4	$8\text{Na}_2\text{O}:2,0\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_2\text{AH}_{450}$	2	4,3696

Mẫu zeolite thu được là dạng bột trắng mịn, chúng tôi đã tiến hành khảo sát thành phần và cấu trúc các mẫu thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Các giản đồ XRD được trình bày chi tiết ở phần phụ lục.

Dựa vào kết quả Bảng 3.13 và giản đồ XRD ở phần phụ lục, chúng tôi nhận thấy mẫu $\text{N}_8\text{S}_{1,65}\text{AH}_{450}$ và $\text{N}_8\text{S}_2\text{AH}_{450}$ cho khối lượng sản phẩm cao hơn, tuy nhiên kết quả

phân tích XRD cho thấy các pic của 2 mẫu này không trùng với pic chuẩn của zeolite NaA mà lẫn nhiều chất khác nhau. Vì vậy, tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,65$ và 2 là không phù hợp để tổng hợp zeolite NaA.

Mẫu $\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$ và $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$ cho kết quả trùng với pic chuẩn của zeolite NaA. Mẫu $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$ cho cường độ pic cao hơn, chứng tỏ zeolite kết tinh tốt hơn. Vì vậy, chúng tôi chọn tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ là điều kiện tối ưu để tổng hợp zeolite NaA.



Hình 3.20: Giải đồ XRD mẫu $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$

Áp dụng phương trình tính kích thước hạt của Debye – Scherrer:

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta}$$

Trong đó: D: kích thước hạt (nm)

λ : bước sóng ánh sáng ($\lambda = 0,15406$ nm)

β : độ rộng bán phổ (rad)

θ : góc nhiễu xạ (rad)

Dựa vào độ bán rộng của pic nhiễu xạ cực đại, chúng tôi thực hiện tính kích thước hạt của 2 mẫu có pic trùng với pic chuẩn của zeolite NaA, kết quả như sau:

Bảng 3.14: Kết quả tính kích thước hạt

STT	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3	Cường độ pic cực đại (Cps)	Góc 2θ (độ)	Độ bán rộng β (độ)	Kích thước hạt (nm)
1	$\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	1	758	7,147	0,121	65,783
2	$\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$	1,35	279	7,164	0,153	52,025

Kết quả Bảng 3.14 cho thấy kích thước hạt mẫu $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$ lớn hơn mẫu $\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$, chứng tỏ mẫu $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$ kết tinh tốt hơn mẫu $\text{N}_8\text{S}_{1,35}\text{AH}_{450}$. Kết quả này phù hợp với nhận định dựa vào cường độ pic đã nêu ở trên.

3.3.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Trong thí nghiệm này, chúng tôi cố định tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ và chế độ thủy nhiệt như mục 3.3.3, tiếp tục khảo sát tỉ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ thay đổi từ 3÷10. Tỉ lệ phối liệu được trình bày trong bảng sau:

Bảng 3.15: Bảng phối liệu khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

S T T	Mẫu zeolite	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/$ Al_2O_3	Thể tích Na_2SiO_3 1 M V_1 (ml)	Thể tích NaOH 4 M V_2 (ml)	Thể tích nước cắt V_3 (ml)	Thể tích NaAlO_2 1 M V_4 (ml)
1	$3\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ 450 H_2O	$\text{N}_3\text{S}_1\text{AH}_{450}$	3	10	4	50,8	20
2	$5\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ 450 H_2O	$\text{N}_5\text{S}_1\text{AH}_{450}$	5	10	14	42,4	20
3	$7\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ 450 H_2O	$\text{N}_7\text{S}_1\text{AH}_{450}$	7	10	24	34	20
4	$8\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:$ 450 H_2O	$\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	8	10	29	29,8	20
5	$10\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$: 450 H_2O	$\text{N}_{10}\text{S}_1\text{AH}_{450}$	10	10	39	21,4	20

Tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả sau:

Bảng 3.16: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

STT	Mẫu zeolite	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	m_{zeolite} (g)
1	$3\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3: 450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_3\text{S}_1\text{AH}_{450}$	3	2,9869
2	$5\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3: 450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_5\text{S}_1\text{AH}_{450}$	5	2,6756
3	$7\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3: 450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_7\text{S}_1\text{AH}_{450}$	7	2,4947
4	$8\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3: 450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	8	2,1932
5	$10\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_{10}\text{S}_1\text{AH}_{450}$	10	2,1711

Kết quả Bảng 3.16 cho thấy khi tăng tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ thì khối lượng sản phẩm thu được càng giảm.

Các mẫu thu được được phân tích cấu trúc bằng phương pháp XRD, giản đồ XRD được trình bày ở phần phụ lục. Thông qua giản đồ, chúng tôi nhận thấy các mẫu đều cho các pic gần như trùng với pic chuẩn của zeolite NaA, tuy nhiên, các mẫu $\text{N}_3\text{S}_1\text{AH}_{450}$, $\text{N}_5\text{S}_1\text{AH}_{450}$, $\text{N}_7\text{S}_1\text{AH}_{450}$ và $\text{N}_{10}\text{S}_1\text{AH}_{450}$ cho một số pic lẫn chất khác, chứng tỏ các mẫu không chứa đồng nhất 1 dạng zeolite NaA tinh khiết. Tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3; 5; 7; 10$ là không phù hợp cho sự hình thành zeolite NaA.

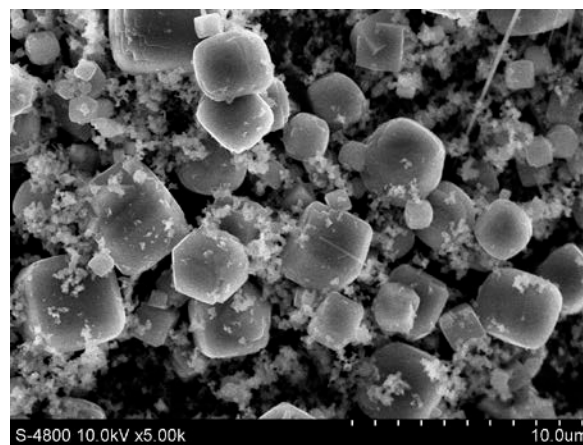
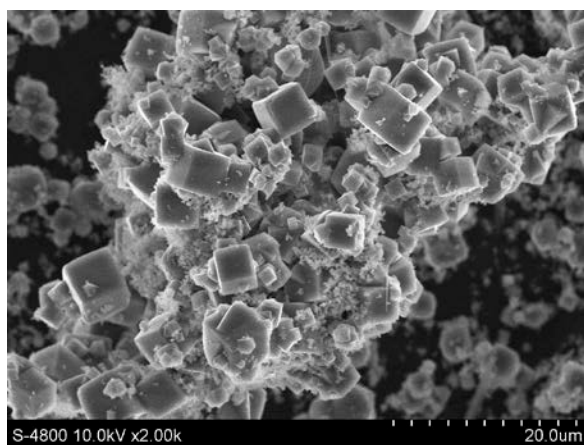
Áp dụng phương trình Debye – Scherrer, chúng tôi tính kích thước hạt của các mẫu, kết quả được trình bày ở bảng sau:

Bảng 3.17: Kết quả tính kích thước hạt của mẫu khảo sát tỉ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

STT	Kí hiệu mẫu	Tỉ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Góc 2θ	Độ bán rộng β (độ)	Kích thước hạt (nm)
1	$\text{N}_3\text{S}_1\text{AH}_{450}$	3	23,976	0,231	33,104
2	$\text{N}_5\text{S}_1\text{AH}_{450}$	5	24,005	0,195	39,217
3	$\text{N}_7\text{S}_1\text{AH}_{450}$	7	24,005	0,202	37,858
4	$\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$	8	7,147	0,121	65,783
5	$\text{N}_{10}\text{S}_1\text{AH}_{450}$	10	23,971	0,213	35,901

Kết quả Bảng 3.17 cho thấy kích thước hạt của mẫu $N_8S_1AH_{450}$ là lớn nhất, chứng tỏ mẫu kết tinh tốt. Vì vậy, chúng tôi chọn tỉ lệ $Na_2O/Al_2O_3 = 8$ như ban đầu là điều kiện tối ưu để khảo sát ảnh hưởng của chế độ thủy nhiệt và già hóa.

Kết quả chụp ảnh SEM của mẫu $N_8S_1AH_{450}$ ở Hình 3.21 (chi tiết ở phần phụ lục) cho thấy trong ảnh đã có tinh thể dạng lập phương đặc trưng của zeolite NaA, tuy nhiên trong đó vẫn xuất hiện các hạt hình cầu nhỏ xung quanh, điều đó có thể giải thích là thời gian chưa đủ để các tinh thể kết tinh hoàn toàn



Hình 3.21: Ảnh SEM của mẫu $N_8S_1AH_{450}$

3.3.5. Ảnh hưởng của chế độ thủy nhiệt và thời gian già hóa

Tiến hành theo quy trình ở Hình 3.19, trong thí nghiệm này, chúng tôi giữ nguyên các tỉ lệ phối liệu như mục 3.3.4, khảo sát chế độ thủy nhiệt và thời gian già hóa. Kết quả được trình bày trong bảng sau:

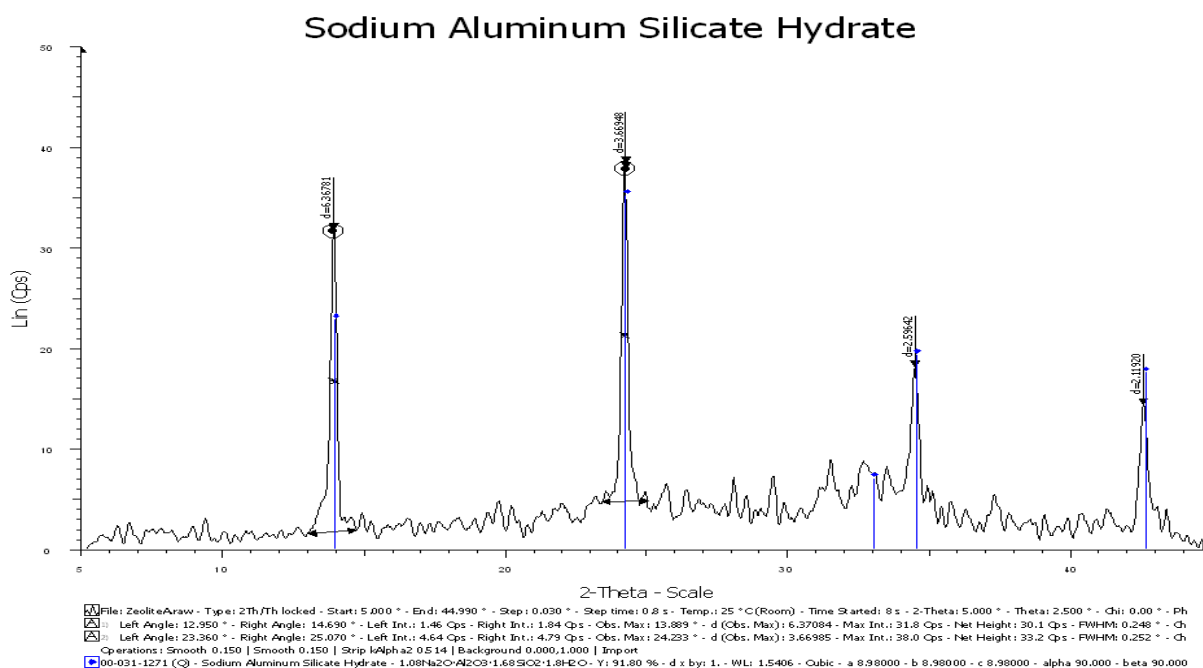
Bảng 3.18: Bảng kết quả khảo sát chế độ thủy nhiệt và già hóa

STT	Kí hiệu mẫu	T_1 (°C)	t_1 (giờ)	T_2 (°C)	t_2 (giờ)	Thời gian già hóa t_3 (giờ)	$m_{zeolite}$ (g)
1	$N_8S_1AH_{450}$	90	2	95	1	30	2,1932
2	NaA90-4-1	90	2	90	2	1	2,3189
3	NaA100-4-24	100	2	100	2	24	2,5878

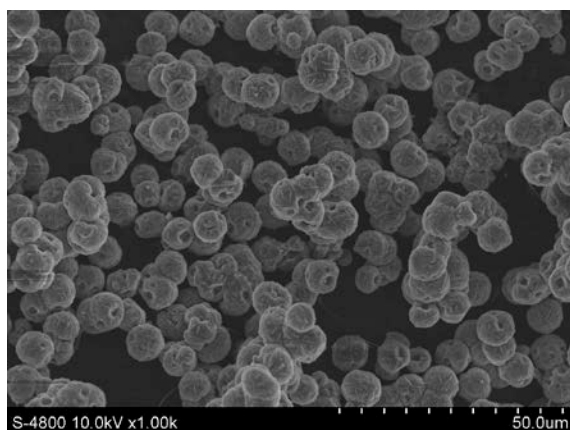
Kết quả Bảng 3.18 cho thấy, khi tăng thời gian thủy nhiệt và thời gian già hóa, khối lượng sản phẩm tăng dần.

Các mẫu thu được được phân tích cấu trúc bằng phương pháp XRD, giản đồ XRD được trình bày ở phần phụ lục. Thông qua giản đồ, chúng tôi nhận thấy mẫu NaA90-4-1 cho các pic gần như trùng với pic chuẩn của zeolite NaA, tuy nhiên, cường độ pic thấp hơn mẫu $N_8S_1AH_{450}$, kết quả tính kích thước hạt cho thấy mẫu NaA90-4-1 có kích thước hạt là 35,22 nm, kết quả này nhỏ hơn mẫu $N_8S_1AH_{450}$. Điều này cho thấy nhiệt độ thủy nhiệt lúc 90°C là không đủ để các hạt kết tinh.

Thông qua giản đồ XRD của mẫu NaA100-4-24 (Hình 3.22), chúng tôi nhận thấy các pic đều trùng với pic chuẩn của sodalite.



Hình 3.22: Giản đồ XRD mẫu NaA100-4-24



Hình 3.23: Ảnh SEM của mẫu NaA100-4-24

Kết quả ảnh SEM của mẫu NaA100-4-24 (Hình 3.23) cho thấy dạng tinh thể là các khối cầu khá đồng đều, đây là dạng đặc trưng của sodalite. Điều này cho thấy chế độ thủy nhiệt 100°C trong 4 giờ và thời gian già hóa 24 giờ là không phù hợp để tổng hợp zeolite NaA. Sự hình thành sodalite ở đây rất thú vị, nhưng do thời gian làm Khóa luận đã hết nên chúng tôi không thể tiếp tục khảo sát.

⇒ Kết luận:

Chúng tôi nhận thấy chế độ thủy nhiệt và thời gian già hóa ban đầu là phù hợp để tổng hợp zeolite NaA. Tiến hành với lượng lớn, bột zeolite thu được được dùng để khảo sát khả năng hấp phụ metylen xanh.

3.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của zeolite NaA

3.4.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA

Thực hiện tương tự như nghiên cứu khả năng hấp phụ của silica tro trấu, quy trình như sau:

Lấy 6 bình tam giác, đánh số từ 1÷6, cân 0,5 g zeolite NaA (mẫu N₈S₁AH₄₅₀) vào bình tam giác chứa 50 ml dung dịch metylen xanh nồng độ 50 mg/l, tiến hành lắc trên máy lắc với tốc độ 350 vòng/phút trong các khoảng thời gian khác nhau, sau đó ly tâm nhiều lần, dung dịch còn lại được đo trắc quang trên máy UV-VIS để xác định nồng độ còn lại.

Sau khi tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

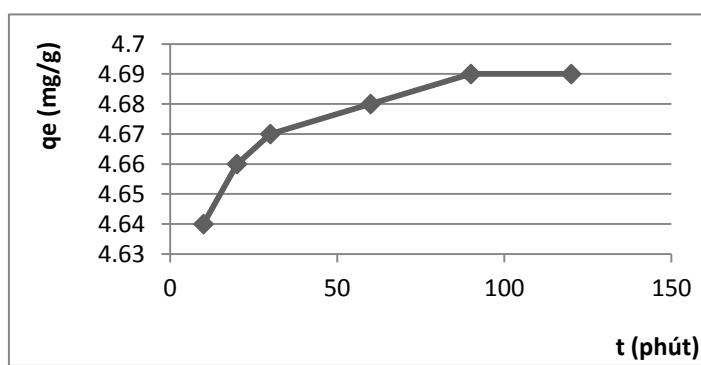
Bảng 3.19: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA

STT	Thời gian (phút)	Nồng độ đầu C _o (mg/l)	Mật độ quang	Nồng độ còn lại C _e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q _e (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	10	50	0,0123	3,6	4,64	92,8
2	20	50	0,0098	3,4	4,66	93,2
3	30	50	0,0069	3,3	4,67	93,4
4	60	50	0,0056	3,2	4,68	93,6
5	90	50	0,0041	3,1	4,69	93,8
6	120	50	0,0039	3,1	4,69	93,8

Dựa vào Bảng 3.19, chúng tôi nhận thấy, trong thời gian đầu dung lượng hấp phụ tăng mạnh (từ 10÷20 phút, trong vòng 10 phút, dung lượng hấp phụ tăng 0,02 mg/g), trong khi đó, từ 90 phút trở đi, dung lượng hấp phụ ổn định và không tăng nữa.

Vì vậy, chúng tôi chọn thời gian 90 phút là cân bằng hấp phụ và nghiên cứu tiếp ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA.

Kết quả này cũng tương tự như silica tro trấu, ban đầu khi cho chất hấp phụ vào dung dịch màu, các lỗ trống trong phân tử chất hấp phụ có khả năng hấp phụ cao, làm cho C_e giảm nhanh, càng về sau, các lỗ trống dần bị chiếm đầy, làm cho C_e giảm càng chậm và ổn định, thời gian khi C_e ổn định là thời gian cân bằng hấp phụ.



Hình 3.24: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của zeolite NaA

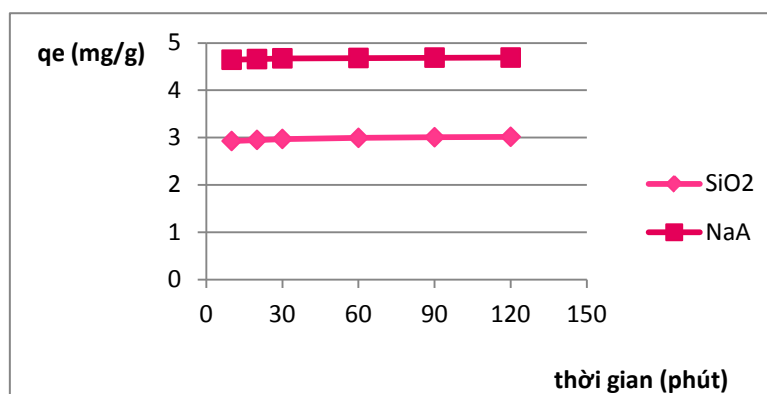


Hình 3.25: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

- Mẫu 0: mẫu metylen xanh ban đầu
- Mẫu 1: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ 10 phút
- Mẫu 2: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ 60 phút
- Mẫu 3: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ 120 phút

❖ So sánh với silica tro trấu

So sánh ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng hấp phụ của zeolite và silica tro trấu, chúng tôi nhận thấy zeolite có dung lượng hấp phụ cao gấp khoảng 1,6 lần silica tro trấu, thể hiện trong Hình 3.26.



Hình 3.26: Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của silica tro trấu SiO_2 và zeolite NaA vào thời gian

3.4.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA

Lấy 9 bình tam giác dung tích 250 ml, đánh số từ 1÷ 9, cho vào mỗi bình 50 ml dung dịch metylen xanh 50 mg/l. Sau đó, điều chỉnh pH từ 2÷10 bằng dung dịch KOH và HCl 0,05 M. Cho vào mỗi bình 0,5 g zeolite và tiến hành lắc trên máy lắc trong 90 phút.

Sau đó, ly tâm nhiều lần, lấy dung dịch đo mật độ quang trên máy UV-VIS xác định nồng độ còn lại (C_e) của metylen xanh.

Sau khi tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

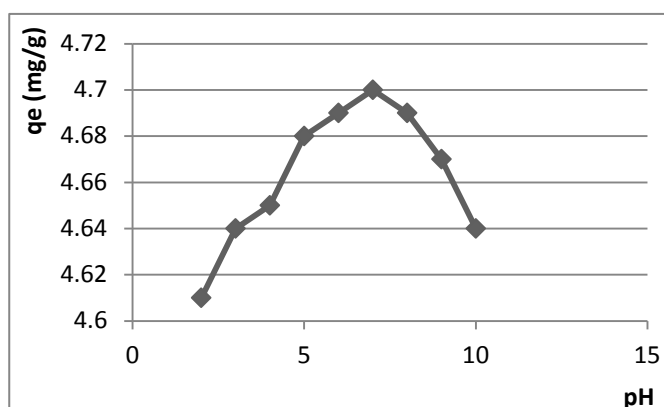
Bảng 3.20: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA

STT	pH	Nồng độ đầu C_o (mg/l)	Mật độ quang	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	2	50	0,0181	3,9	4,61	92,2
2	3	50	0,0132	3,6	4,64	92,8
3	4	50	0,0103	3,5	4,65	93,0
4	5	50	0,0059	3,2	4,68	93,6

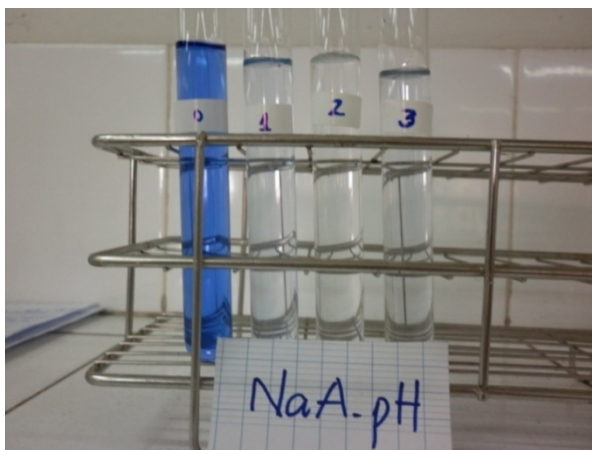
5	6	50	0,0035	3,1	4,69	93,8
6	7	50	0,0027	3,0	4,70	94,0
7	8	50	0,0041	3,1	4,69	93,8
8	9	50	0,0067	3,3	4,67	93,4
9	10	50	0,0120	3,6	4,64	92,8

Qua kết quả Bảng 3.20, chúng tôi nhận thấy pH có ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của zeolite, ở pH khác nhau thì dung lượng hấp phụ sẽ khác nhau, tuy nhiên ảnh hưởng này không đáng kể. So sánh dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý, chúng tôi nhận thấy ở giá trị pH = 7, zeolite có khả năng hấp phụ mạnh nhất, dung lượng hấp phụ cao nhất đạt 4,70 mg/g, đạt hiệu suất 94,0%. Điều này có thể giải thích là ở môi trường axit hay bazơ thì sẽ có sự cạnh tranh hấp phụ của các ion H^+ và OH^- lên bề mặt chất hấp phụ zeolite, làm cho zeolite giảm khả năng hấp phụ chất màu metylen xanh.

Vì vậy, chúng tôi chọn pH = 7 là điều kiện tối ưu để khảo sát tiếp ảnh hưởng của lượng zeolite đến khả năng hấp phụ.



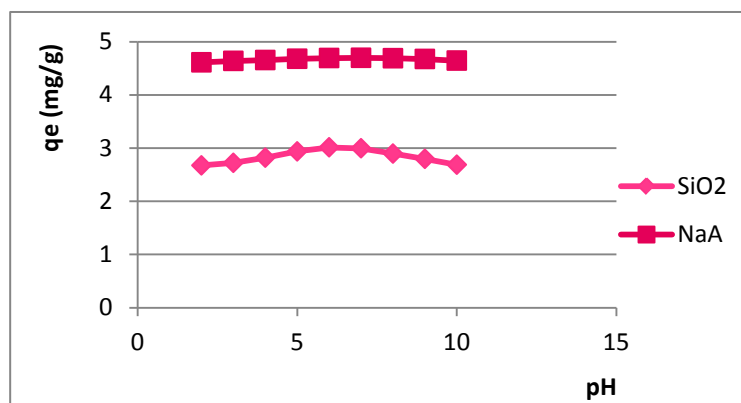
Hình 3.27: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ của zeolite NaA



Hình 3.28: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của pH

- Mẫu 0: mẫu metylen xanh ban đầu
- Mẫu 1: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ ở pH = 2
- Mẫu 2: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ ở pH = 7
- Mẫu 3: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ ở pH = 10

❖ **So sánh với silica tro trấu**



Hình 3.29: Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của silica SiO₂ và zeolite NaA vào pH

3.4.3. Ảnh hưởng của lượng zeolite đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA

Lấy 10 bình tam giác dung tích 250 ml, đánh số từ 1 ÷ 10, cho vào mỗi bình 50 ml dung dịch metylen xanh 50 mg/l. Sau đó, điều chỉnh đến giá trị pH = 7. Cho vào mỗi bình một lượng zeolite khác nhau từ 0,1 ÷ 0,6 g và tiến hành lắc trên máy lắc trong thời gian 90 phút.

Sau đó, lọc lấy dung dịch đo mật độ quang trên máy UV-VIS xác định nồng độ còn lại (C_e) của metylen xanh.

Sau khi tiến hành theo quy trình đã nêu, chúng tôi thu được kết quả như sau:

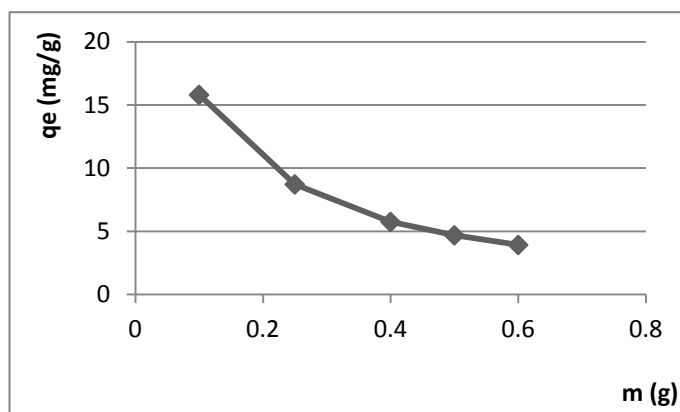
Bảng 3.21: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng zeolite đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA

STT	Khối lượng zeolite (g)	Nồng độ đầu C_o (mg/l)	Mật độ quang	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	Hiệu suất (%)
1	0,1	50	0,2786	18,4	15,80	63,2
2	0,25	50	0,0627	6,4	8,72	87,2
3	0,4	50	0,0196	4,0	5,75	92,0
4	0,5	50	0,0030	3,1	4,69	93,8
5	0,6	50	0,0005	2,9	3,93	94,2

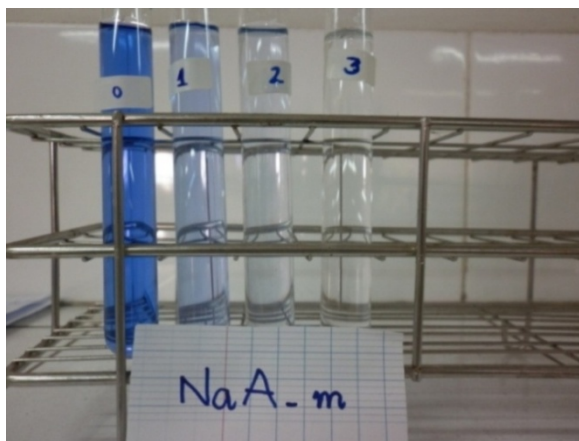
Qua Bảng 3.21, chúng tôi nhận thấy khi ta tăng khối lượng chất hấp phụ thì dung lượng hấp phụ giảm và hiệu suất tăng. Hiệu suất ban đầu tăng mạnh (khi tăng khối lượng zeolite từ 0,1 g lên 0,25 g, hiệu suất tăng 24,0%), hiệu suất tăng chậm dần, khi khối lượng zeolite từ 0,4 g trở lên thì tăng chậm và tương đối ổn định.

Chúng tôi nhận thấy, khi xử lý mẫu (50 ml dung dịch metylen xanh nồng độ 50 mg/l) với 0,6 g zeolite, kết quả cho giá trị mật độ quang gần bằng 0 ($D = 0,0005$), dung dịch gần như trong suốt không màu, hiệu suất đạt cao nhất 94,2%.

Kết luận: Với tỉ lệ lượng zeolite / lượng metylen xanh = 600 mg / 2,5 mg thì khả năng hấp phụ gần như hoàn toàn.



Hình 3.30: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng zeolite đến dung lượng hấp phụ của zeolite NaA



Hình 3.31: Ảnh chụp dung dịch khảo sát ảnh hưởng của lượng zeolite NaA

- Mẫu 0: mẫu metylen xanh ban đầu
- Mẫu 1: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ với 0,1 g zeolite
- Mẫu 2: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ với 0,25 g zeolite
- Mẫu 3: mẫu metylen xanh sau khi hấp phụ với 0,6 g zeolite

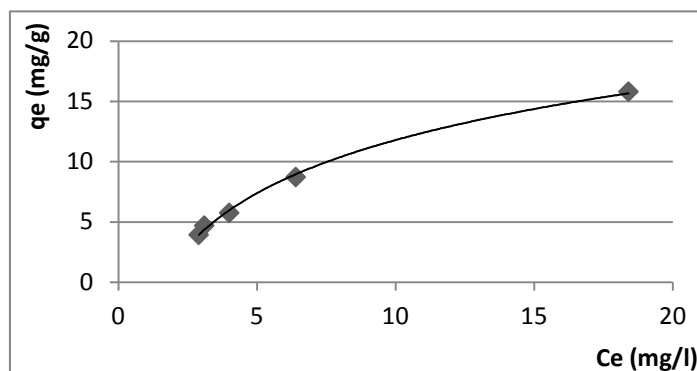
❖ Cân bằng hấp phụ

Từ các kết quả thu được, chúng tôi nghiên cứu cân bằng hấp phụ của zeolite NaA đối với metylen xanh được thể hiện qua 2 đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Bảng 3.22: Bảng số liệu dựng đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của zeolite NaA

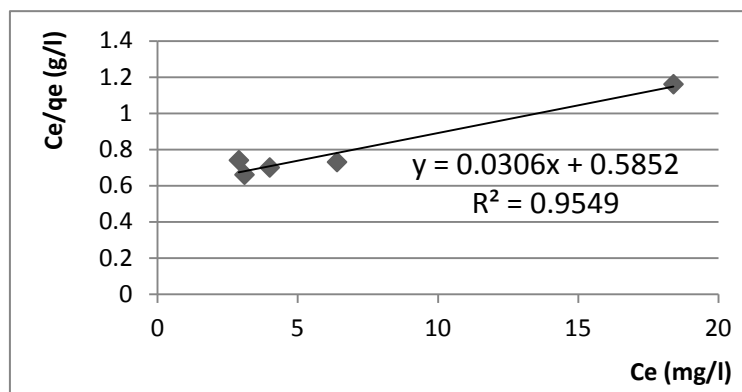
STT	Khối lượng zeolite (g)	Nồng độ còn lại C_e (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
1	0,1	18,4	15,80	1,16	2,91	2,76
2	0,25	6,4	8,72	0,73	1,86	2,17
3	0,4	4,0	5,75	0,70	1,39	1,75
4	0,5	3,1	4,69	0,66	1,13	1,55
5	0,6	2,9	3,93	0,74	1,06	1,37

➤ Đường đẳng nhiệt Langmuir



Hình 3.32: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của zeolite NaA đối với metylen xanh

Để xác định được các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt Langmuir, chúng tôi vẽ lại đồ thị dưới dạng đường thẳng.



Hình 3.33: Đường đẳng nhiệt Langmuir dưới dạng đường thẳng

Áp dụng phương trình đường tuyến tính vào phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{\max}}$$

Chúng tôi xác định được giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của zeolite NaA và hằng số Langmuir k_L như sau:

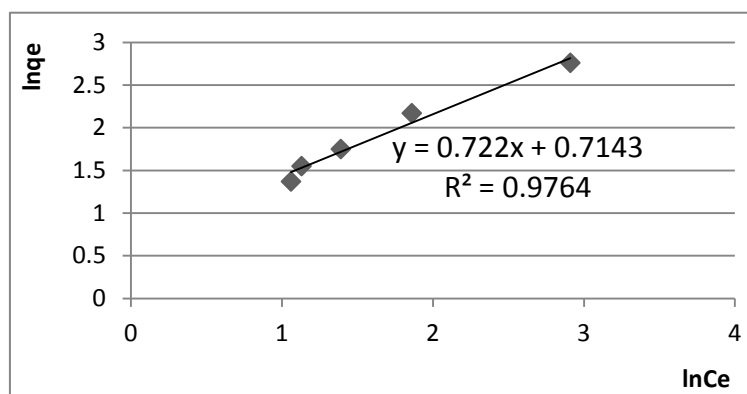
$$q_{\max} = \frac{1}{0,030} = 33,33 \text{ (mg / g)}$$

$$k_L = \frac{0,030}{0,585} = 0,051$$

Kết quả trên cho thấy zeolite có khả năng hấp phụ cao hơn silica tro trấu khá nhiều, dung lượng hấp phụ cực đại của zeolite NaA gấp hơn 4 lần so với silica tro trấu.

➤ Đường đẳng nhiệt Freundlich

Từ các số liệu trong Bảng 3.22, chúng tôi xây dựng đường tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln q_e$ vào $\ln C_e$. Từ đó xác định các hằng số trong phương trình Freundlich.



Hình 3.34: Đường đẳng nhiệt Freundlich của zeolite NaA đối với metylen xanh

Áp dụng phương trình đường tuyến tính vào phương trình đường đẳng nhiệt Freundlich

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k_F$$

Chúng tôi xác định được các hằng số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich của silica tro trấu đối với dung dịch metylen xanh như sau:

$$n = \frac{1}{0,722} = 1,385$$

$$k_F = e^{0,714} = 2,042$$

⇒ **Nhận xét:**

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich biểu diễn cho quá trình hấp phụ này tốt hơn phương trình Langmuir, vì giá trị tương quan R^2 trong phương trình Freundlich gần bằng 1 hơn phương trình Langmuir.

CHƯƠNG 4

KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

4.1. Kết luận

Qua quá trình thực hiện đề tài, chúng tôi thu được những kết quả sau:

1. Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silica tro trấu. Các thông số tối ưu cho quá trình điều chế silica tro trấu là:

- Dung dịch ngâm trấu là 400 ml dung dịch axit H_2SO_4 1 M cho 15 g trấu.
- Thời gian ngâm trấu là 24 giờ.
- Chế độ nung là 600°C trong 1 giờ, rồi 800°C trong 0,5 giờ.

Kết quả bột silica tro trấu đạt chất lượng tốt. Qua kết quả phân tích XRF cho thấy sản phẩm chứa 95,7% SiO_2 ; kết quả XRD xuất hiện pic từ ở $2\theta = 22^\circ$ với cường độ pic thấp (khoảng 15 Cps); kết hợp với kết quả SEM cho thấy SiO_2 ở dạng vô định hình, phù hợp cho quá trình tổng hợp zeolite NaA.

2. Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp zeolite NaA từ silica tro trấu. Các thông số tối ưu:

- Tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$
- Tỷ lệ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8$
- Chế độ thủy nhiệt là 90°C trong 2 giờ, rồi 95°C trong 1 giờ.
- Thời gian già hóa là 30 phút.

Mẫu zeolite $\text{N}_8\text{S}_1\text{AH}_{450}$ ($8\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 450\text{H}_2\text{O}$) đã được phân tích XRD, SEM và BET. Kết quả XRD cho thấy các pic đều trùng pic chuẩn của zeolite NaA. Ảnh SEM có các tinh thể dạng lập phương đặc trưng của zeolite NaA. Kết quả đo BET thu được diện tích bề mặt của mẫu là $2,56 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của silica tro trấu và zeolite NaA. Các thông số thu được được trình bày trong bảng sau:

Thông số	Silica tro trấu	Zeolite NaA
Thời gian đạt cân bằng (phút)	90	90
pH tối ưu	6	7
Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)	8,065	33,33
Hiệu suất (%)	60,0	93,8

4.2. Đề xuất

Thông qua nghiên cứu này, chúng tôi thấy đây là vấn đề hay và phù hợp với tình hình của địa phương ta hiện nay. Đó là sử dụng tro trấu, một nguyên liệu rẻ tiền và rất phổ biến đối với một nước nông nghiệp như nước ta để sản xuất ra SiO_2 và zeolite là những nguyên liệu đắt tiền hơn và có nhiều ứng dụng hơn.

Vì đề tài được thực hiện trong thời gian có hạn và kinh phí hạn chế nên chưa thể nghiên cứu đầy đủ các yếu tố. Để thu được những kết quả tốt hơn của đề tài, chúng tôi kiến nghị tiếp tục nghiên cứu một số nội dung sau:

- Nghiên cứu để nâng cao hiệu suất điều chế silica tro trấu và zeolite NaA.
- Tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của tốc độ lắng đến khả năng hấp phụ.
- Nghiên cứu khả năng hấp phụ động (qua cột) của zeolite.
- Nghiên cứu khả năng giải hấp phụ, tái tạo zeolite.
- Nghiên cứu tổng hợp các loại zeolite khác như zeolite LSX, Y, ZSM-5... và vật liệu cách nhiệt silica aerogel...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng việt

- [1] Mai Tuyên (2009), *Zeolite - rây phân tử và những khả năng ứng dụng thực tế đa dạng*, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.
- [2] Phan Thị Hoàng Oanh (2010), *Bài giảng chuyên đề: “Phân tích cấu trúc vật liệu vô cơ”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.
- [3] Phan Thị Hoàng Oanh (2010-2011), *Bài giảng: “Vật liệu Vô cơ”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.
- [4] Phan Thị Hoàng Oanh (2000), *Bài giảng: “Hóa học chất rắn”*, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Huế.
- [5] Nguyễn Thành Tuấn (2011), *Khoá luận tốt nghiệp “Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silica tro trấu và zeolite NaA từ tro trấu”*, Khoa Hoá, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.
- [6] Nguyễn Tinh Dung, Lê Thị Vinh, Trần Thị Yên, Đỗ Văn Huê (1995), *Một số phương pháp Phân tích hóa lý*, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh.
- [7] Lê Văn Cát (2002), *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thống kê, Hà Nội.
- [8] Nguyễn Đình Huê (2004), *Giáo trình Hóa lý*, Tập hai, NXB Giáo dục, Hà Nội.
- [9] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế (2006), *Hóa lý*, Tập hai, NXB Giáo dục, Hà Nội.
- [10] Mai Hữu Khiêm (2004), *Hóa keo*, NXB Đại học Quốc gia, Thành phố Hồ Chí Minh.

Tiếng Anh

- [11] Horacio E. Bergna, William O. Roberts (2006), *Colloidal silica fundamentals and applications*, Surfactant science series, Volume 131, Taylor and Francis.
- [12] Taro Saito (2004), *Inorganic Chemistry*, Kanagawa University.

[13] Farook Adam, Cheah Luen Fook (2009), *Chromium modified silica from rice husk as an oxidative catalyst*, J. Porous Matter 16, pp.291-298.

[14] M. M. Rahman, N. Hasnida, and W. B. Wan Nik (2009), *Preparation of Zeolite Y Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source*, J. Sci. Res. 1 (2), pp.285-291.

[15] Farook Adam, Anwar Iqbal (2010), *The oxidation of styrene by chromium – silica heterogeneous catalyst prepared from rice husk*, Chemical Engineering Journal 160, pp.742-750.

[16] V.P. Della, I. Kuhn, D. Hotza (2002), *Rice husk ash as an alternate source for active silica production*, Materials Letters 57, pp.818-821.

[17] Tzong-Horng Liou (2004), *Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk*, Materials Science and Engineering A364, pp.313-323.

[18] Piyawan Prawingwong, Chaiyan Chaiya, Prasert Reubroycharoen and Chanatip Samart (2009), *Utilization of Rice Husk Ash Silica in Controlled Releasing Application*, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.19, No.2, pp.61-65.

[19] S. Chandrasekhar, K.G. Satyanarayana, P.N. Pramada, P. Raghavan (2003), *Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview*, Journal of Materials Science 38, pp.3159-3168.

[20] Pongtanawat Khemthong, Sanchai Prayoonpokarach and Jatuporn Wittayakun (2007), *Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica*, Suranaree J. Sci. Technol. 14(4), pp.367-379.

[21] N. Yalcin, V. Sevinc (2001), *Studies on silica obtained from rice husk*, Ceramics International 27, pp.219-224.

[22] J.P. Nayak and J. Bera (2009), *Preparation of silica aerogel by ambient pressure drying process using rice husk ash as raw material*, Trans. Ind. Ceram. Soc. 68(2), pp.1-4.

[23] Hamdan Halimatun (2007), *Silica aerogel - Patent application publication*, US 2007/027605 A1, United States.

[24] 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 88, pp.145-151.

[25] K.S. Hui, K.N. Hui, and Seong Kon Lee (2009), *A novel and green approach to produce nanoporous materials zeolite A and MCM-41 from coal fly ash and their applications in environmental protection*, World Academy of Science, Engineering and Technology 53, pp.174-184.

[26] Mathavee Sathupunya, Erdogan Gulari, Sujitra Wongkasemjit (2003), *Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from aluminatane and silatrane by sol-gel microwave techniques*, Journal of European Ceramic Society 23, pp.1293-1303.

[27] David Tin Win (2007), *Zeolites – Earliest Solid State Acids*, AU J.T. 11(1), pp.36-41.

[28] Kunwar P.Singh, Dinesh Mohan, Sarita Sinha, G.S. Tondon, and Devliva Gosh (2003), *Color Removal from Wastewater Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste Material*, Ind. Eng. Chem. Res 42, pp.1965-1976.

[29] Muhammad A.Rauf, I.Shehadeh, Amal Ahmed, and Ahmed Al-Zamly (2009), *Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Using Gypsum as a Low Cost Adsorbent*, World Academy of Science, Engineering and Technology 55, pp.608-613.

[30] M. Banimahd Keivani, K. Zare, H. Aghaie and R. Ansari (2009), *Removal of methylene blue dye by application of polyaniline nano composite from aqueous solutions*, Journal of Physical and Theoretical Chemistry, pp. 63-70.

[31] Velmurugan. P, Rathina. V, Dhinakaran. G (2011), *Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent*, International Journal of Environmental Sciences Volume 1, No 7, pp. 1492-1503.

[32] Thirumalaisami Santhi and Subbayan Manonmani (2012), *Absorption of methylene blue from aqueous solution onto a waste aquacultural shell powders (prawn waste)*, Sustain. Environ. Res. 22, pp.45-51.


[33] Hadi Nur (2001), *Direct synthesis of NaA zeolite from rice husk and carbonaceous rice husk ash*, Indonesian Journal of Agricultural Sciences 1, pp.40-45.

Từ internet


[34] Precipitated silica from rice husk ash IPSIT (Indian Institute of Science Precipitated Silica Technology): <http://www.cgpl.iisc.ernet.in>

- [35] <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Zeolites>
- [36] <http://www.stcloudmining.com/what-is-zeolite.html>
- [37] <http://www.mindat.org/article.php/387/Sources+all+zeolites+names>
- [38] http://idm.gov.vn/nguon_luc/Xuat_ban/Anpham/Diahoa/t24a.htm

PHỤ LỤC



TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA TP. HCM
KHOA CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU
PHÒNG THÍ NGHIỆM CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU



Nhà C4, 268 Lý Thường Kiệt, Quận 10, TP. Hồ Chí Minh
 ĐT: (84-8) 38.647.256-5798 - Fax: (84-8) 8.661.843
 E-mail: vanthang@hcmut.edu.vn

PHIẾU KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM

Số: XRF-05/2011

KẾT QUẢ NÀY CHỈ CÓ GIÁ TRỊ CHO MẪU THỬ

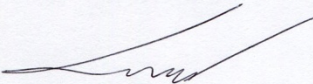
Tên khách hàng : **Hoàng Thị Ngọc Nữ**
 Địa chỉ:
 Số lượng mẫu : 01
 Yêu cầu phân tích : Thành phần hóa học
 Thiết bị phân tích : Máy XRF MiniPal 2
 Ngày nhận mẫu : 04/11/2011 Ngày trả mẫu : 9/11/2011
 Thời gian lưu mẫu: 7 ngày kể từ ngày trả kết quả. Hết thời gian lưu mẫu, Khoa Công nghệ Vật liệu không chịu trách nhiệm về việc khiếu nại kết quả kiểm nghiệm của khách hàng.

Kết Quả Kiểm Nghiệm: Thành phần hóa học %

SiO ₂	Ag ₂ O	CaO	MnO	K ₂ O
95.7	3.8	0.3	0.14	0.04

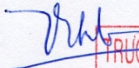
TP. Hồ Chí Minh, ngày 9 tháng 11 năm 2011

Người kiểm tra




KS. Nguyễn Chí Thanh

Trưởng phòng TN




TS. Lê Văn Chưởng

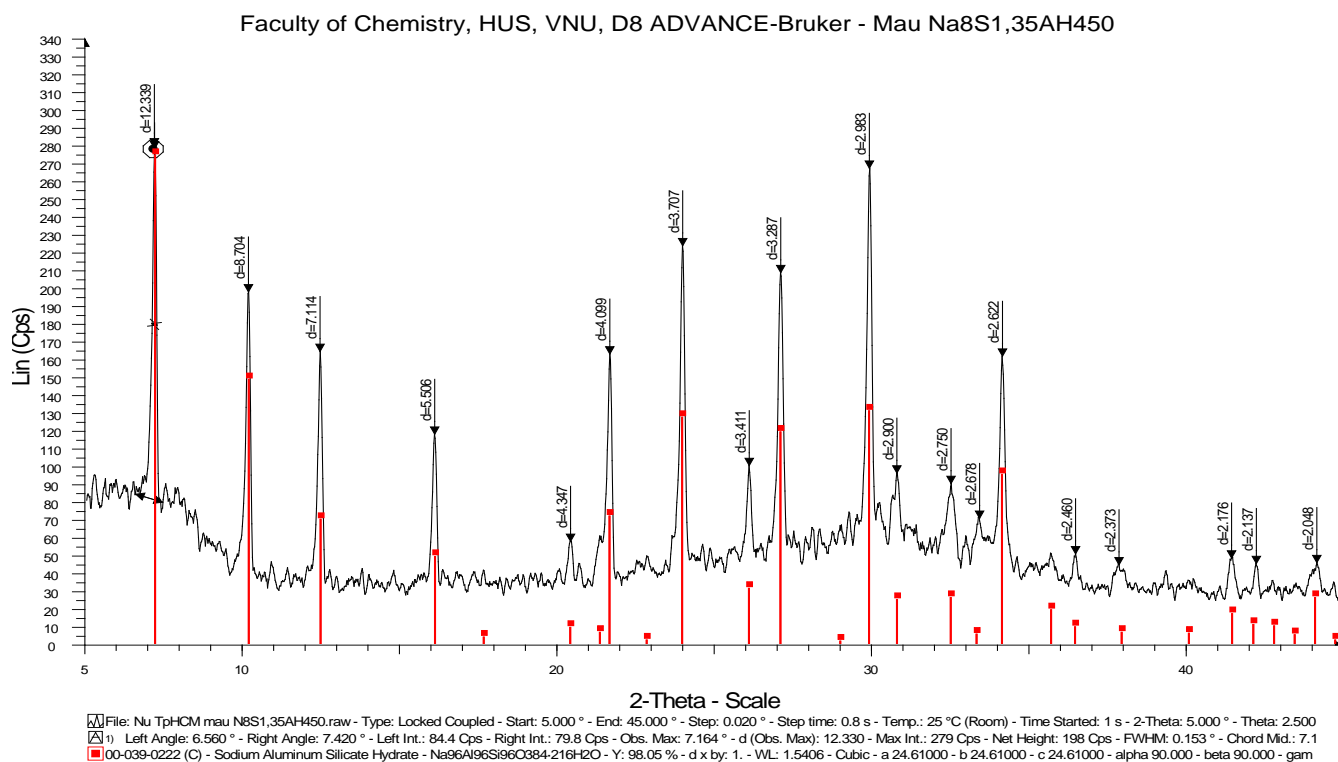
Trưởng Khoa



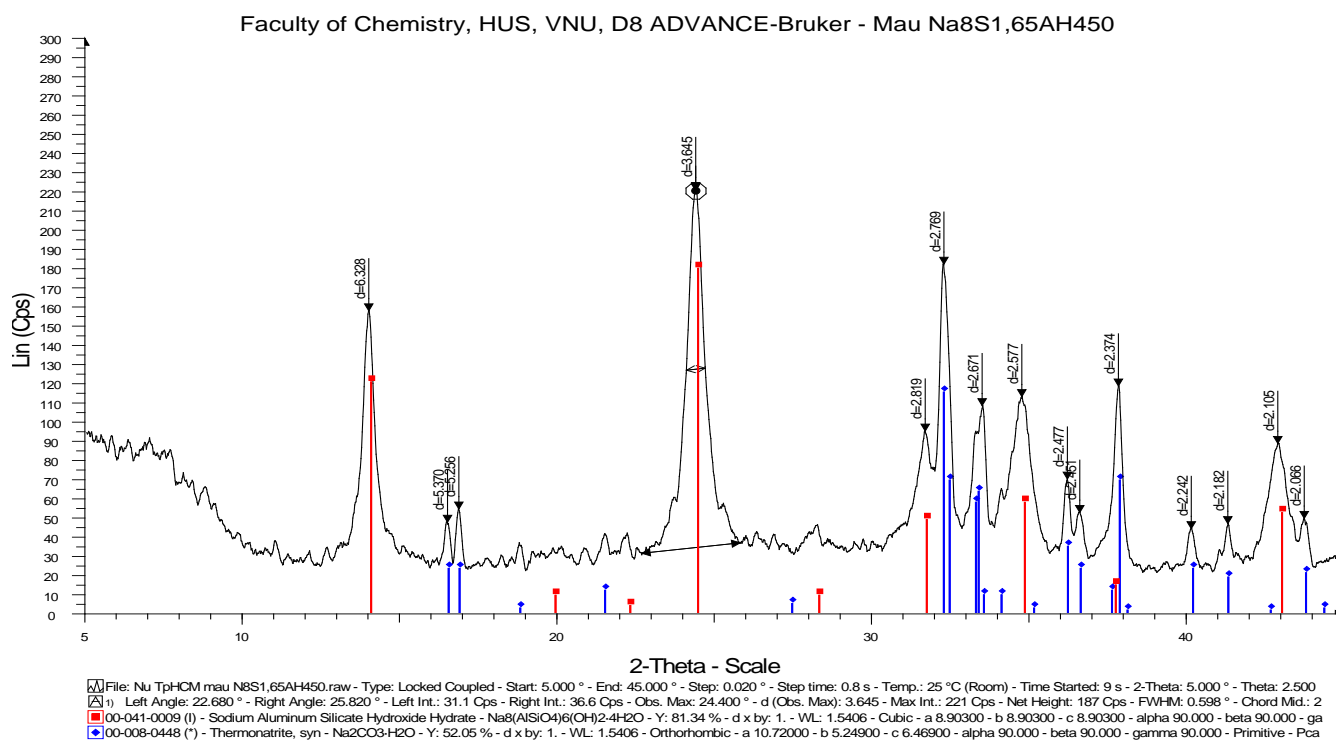
TS. Huỳnh Công Khanh



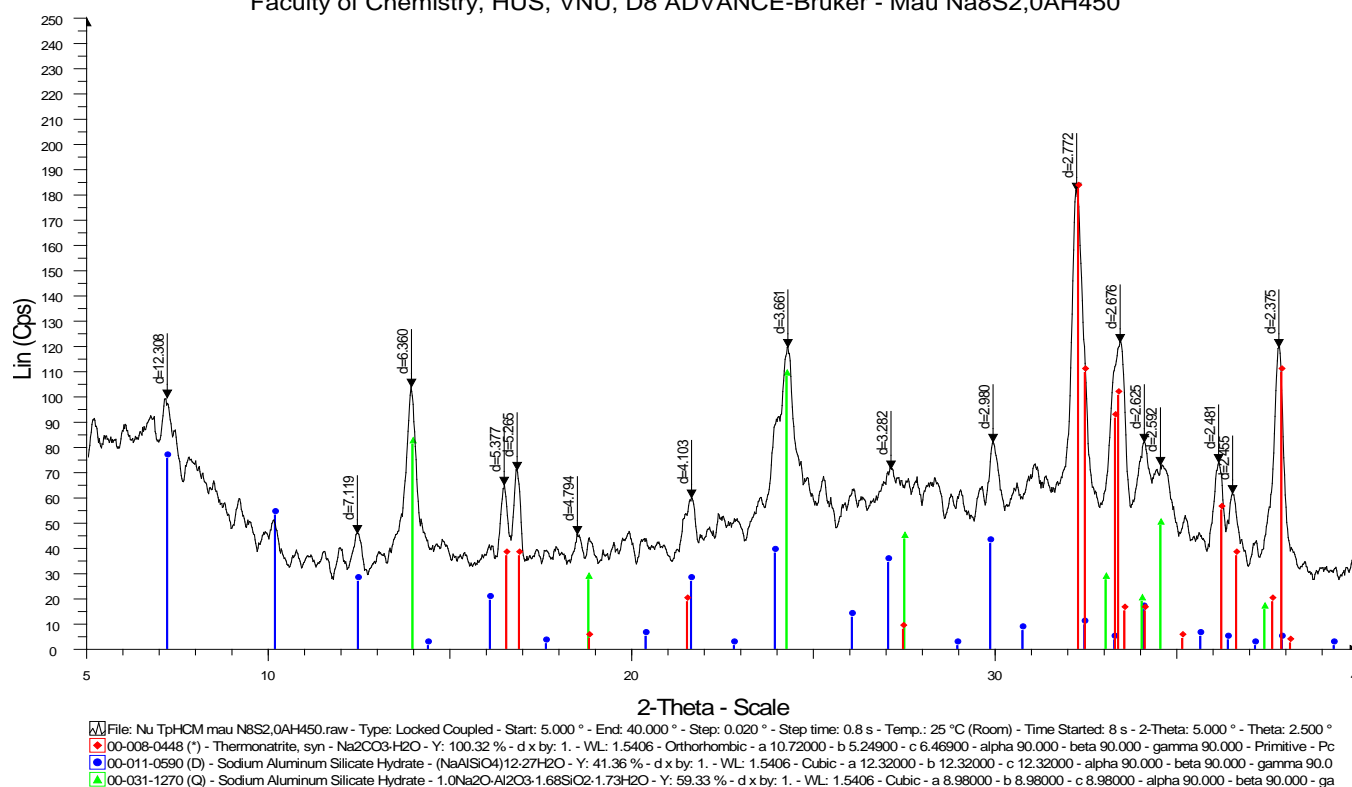
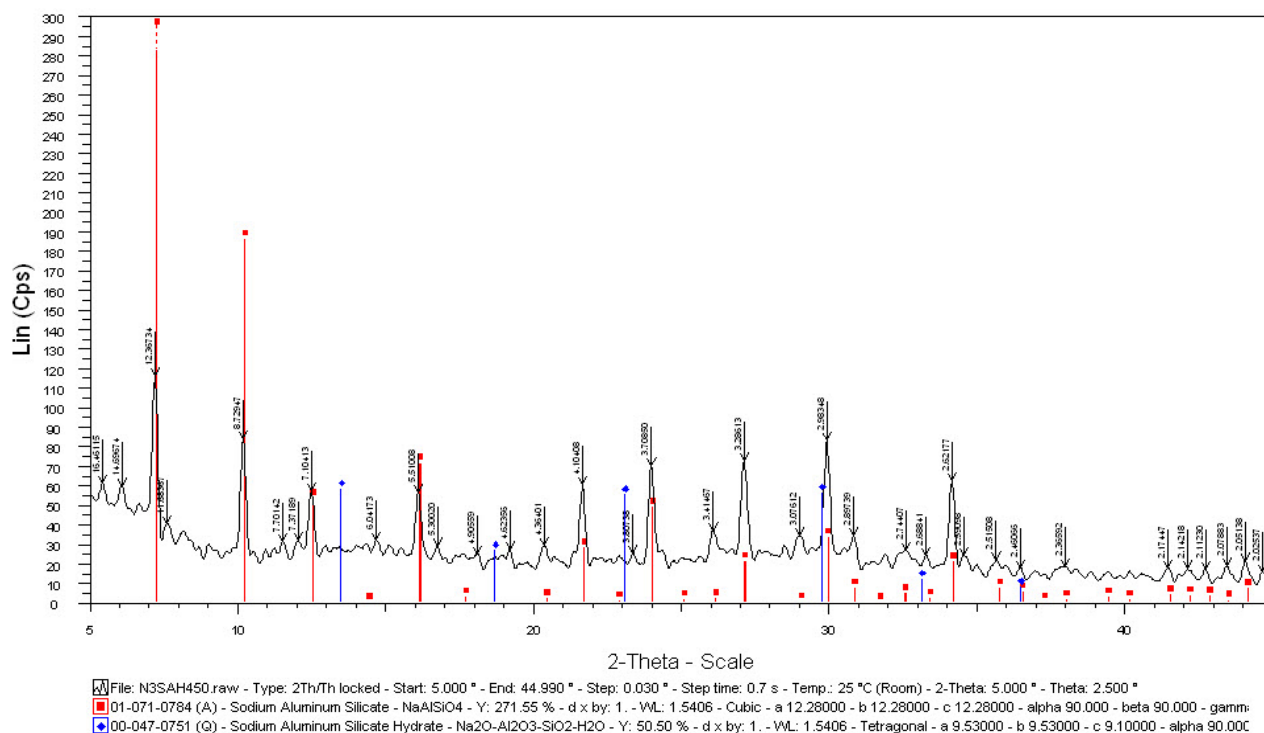
Hình H.1: Kết quả đo XRF mẫu silica tro trấu RHAS_4

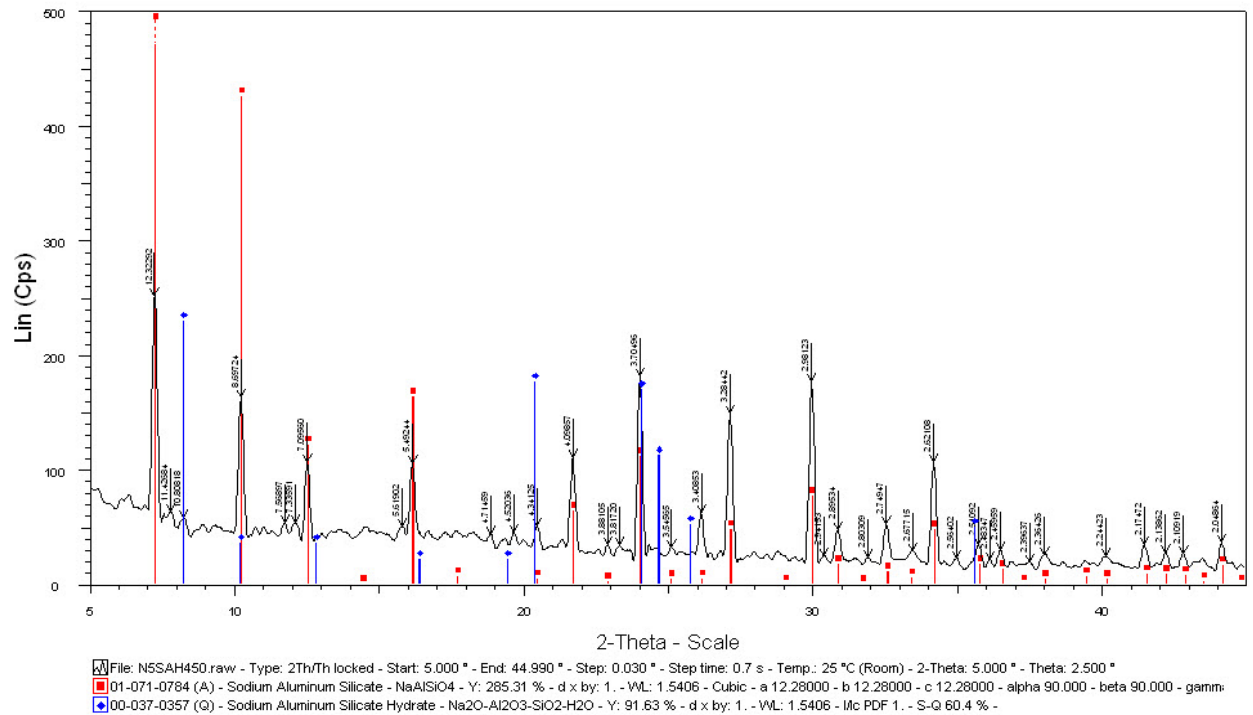


Hình H.2: Giải đồ XRD mẫu zeolite $N_8S_{1,35}AH_{450}$

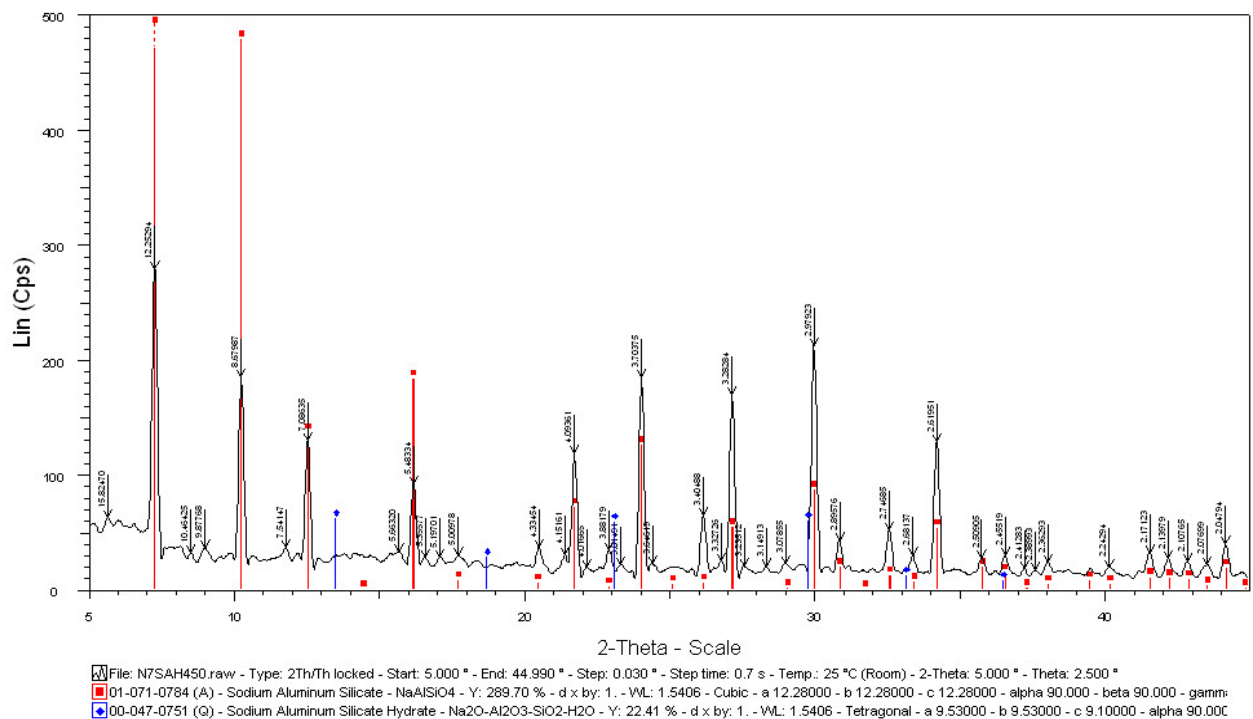


Hình H.3: Giải đồ XRD mẫu zeolite $N_8S_{1,65}AH_{450}$

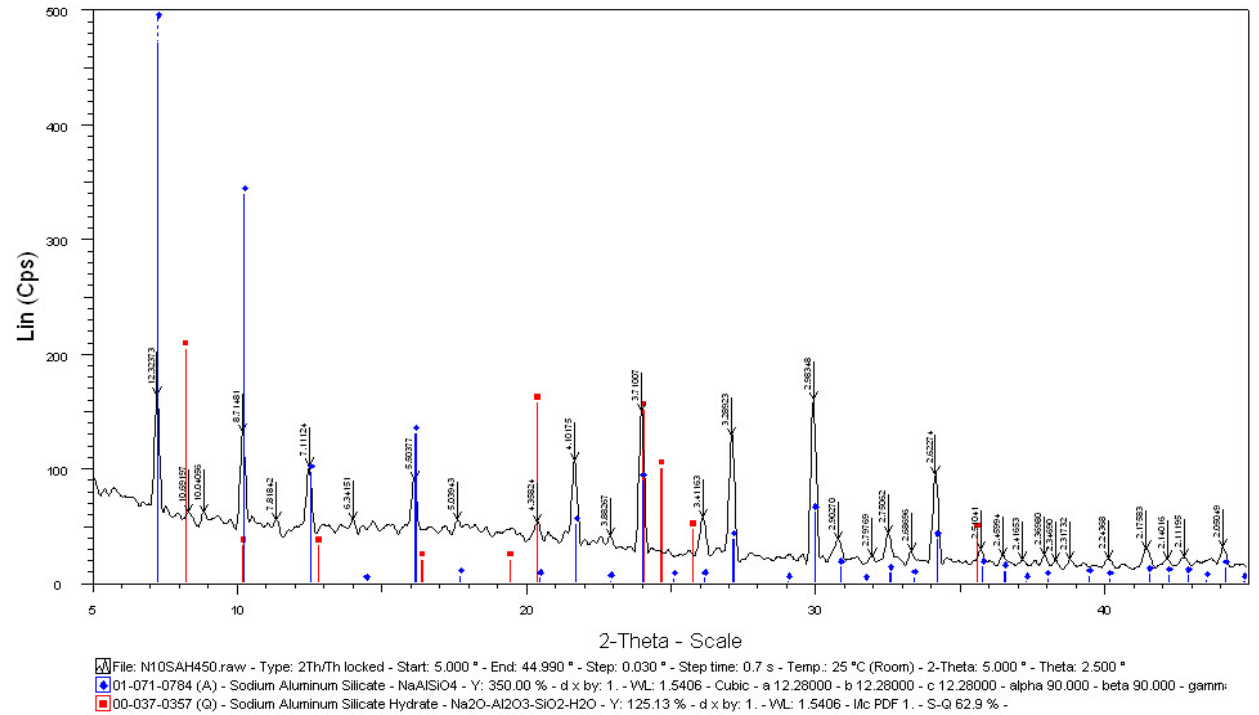
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - Mẫu Na₈S₂,0AH₄₅₀Hình H.4: Giải đồ XRD mẫu zeolite N₈S₂AH₄₅₀Hình H.5: Giải đồ XRD mẫu zeolite N₃S₁AH₄₅₀



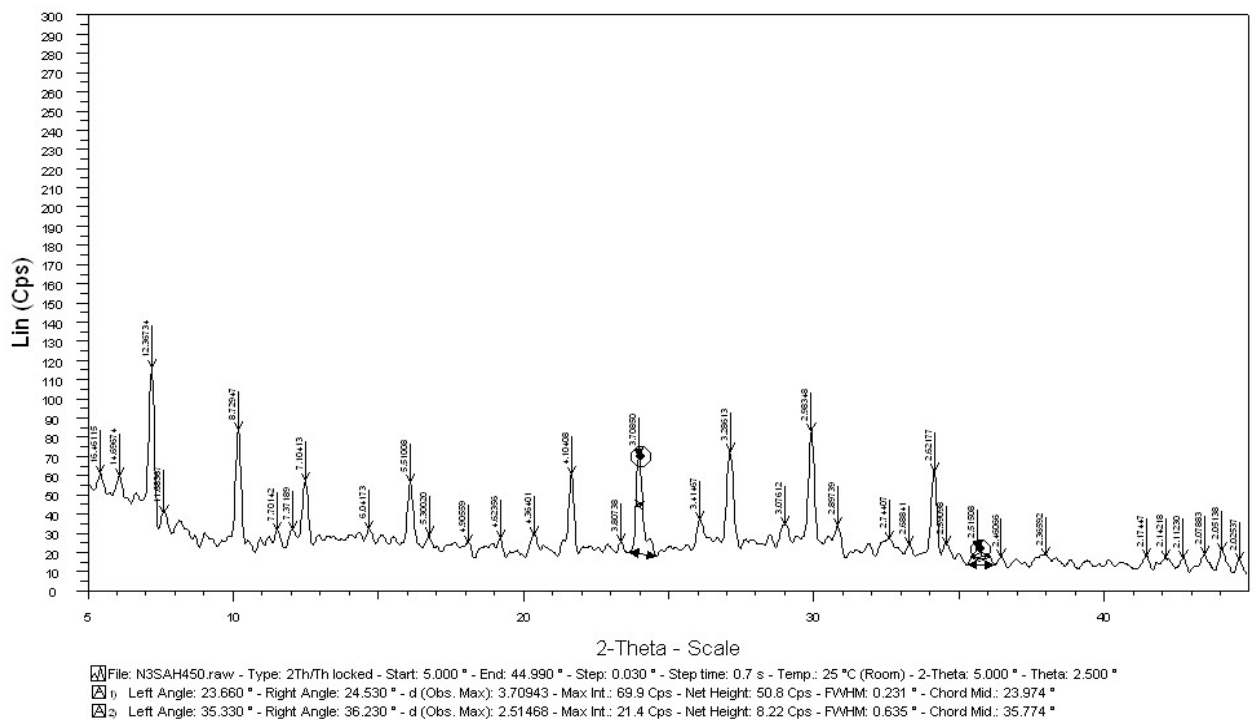
Hình H.6: Giải đồ XRD mẫu zeolite $N_5S_1AH_{450}$



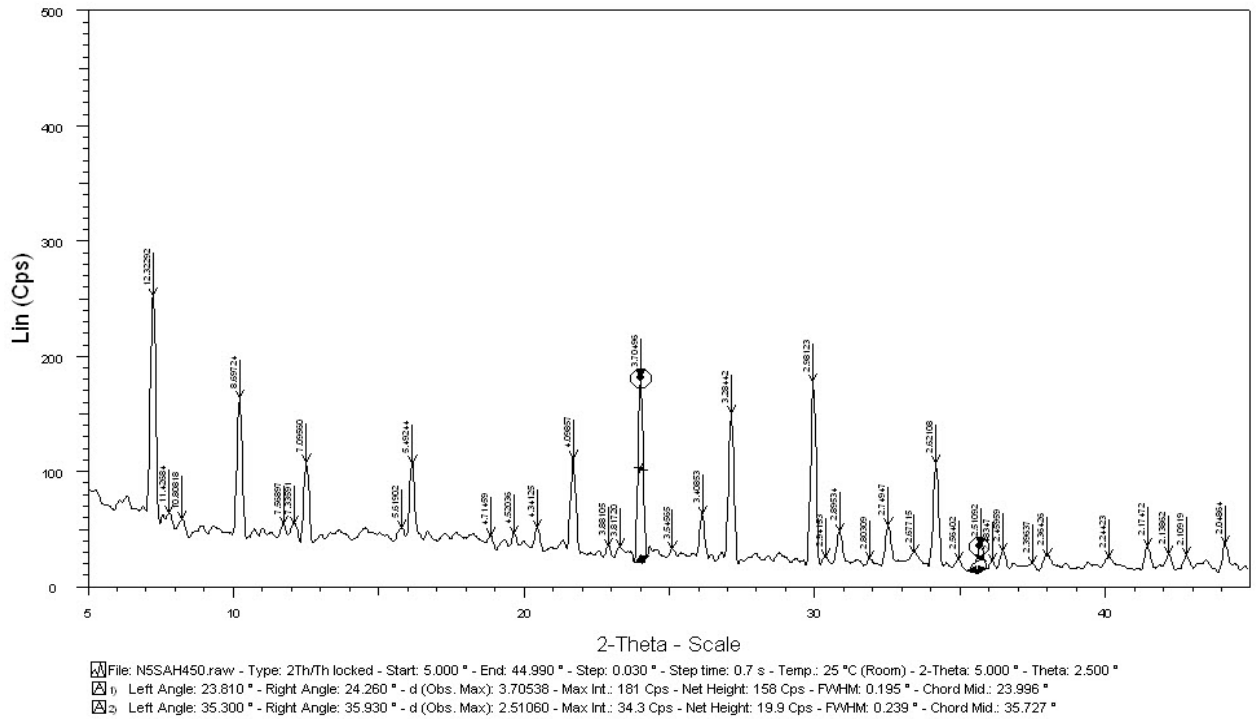
Hình H.7: Giải đồ XRD mẫu zeolite $N_7S_1AH_{450}$



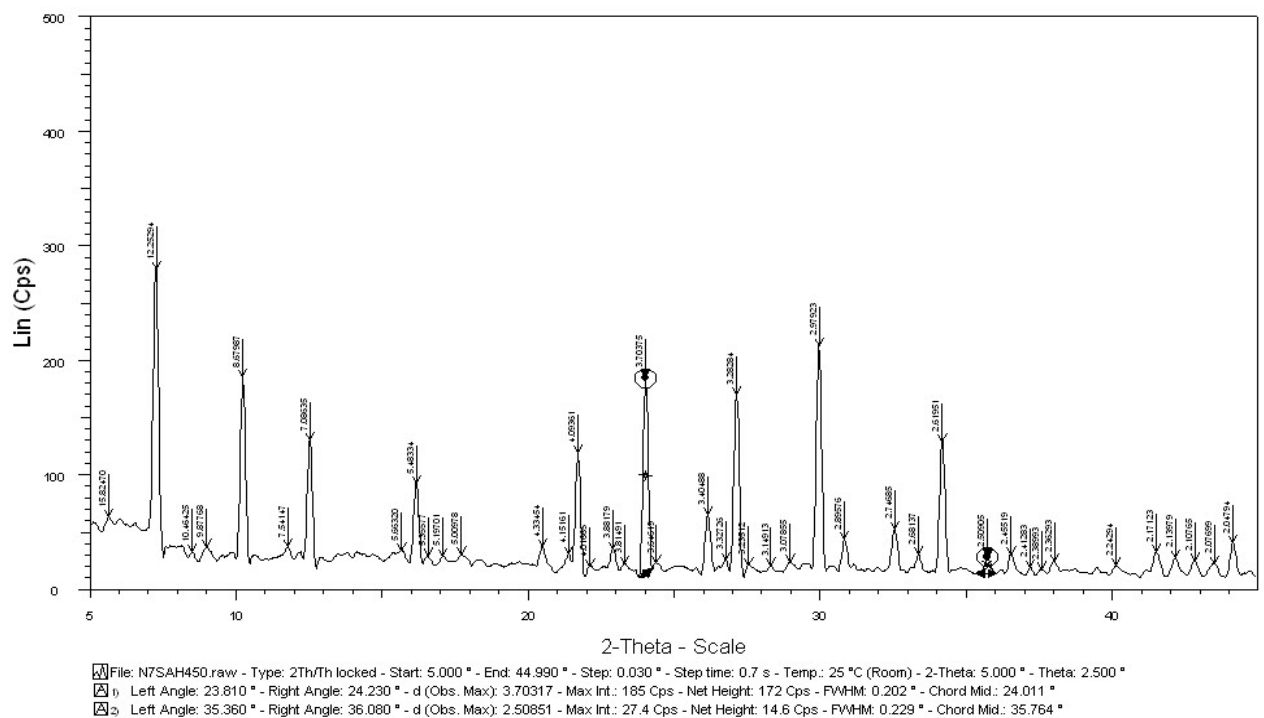
Hình H.8: Giải đồ XRD mẫu zeolite $N_{10}S_1AH_{450}$



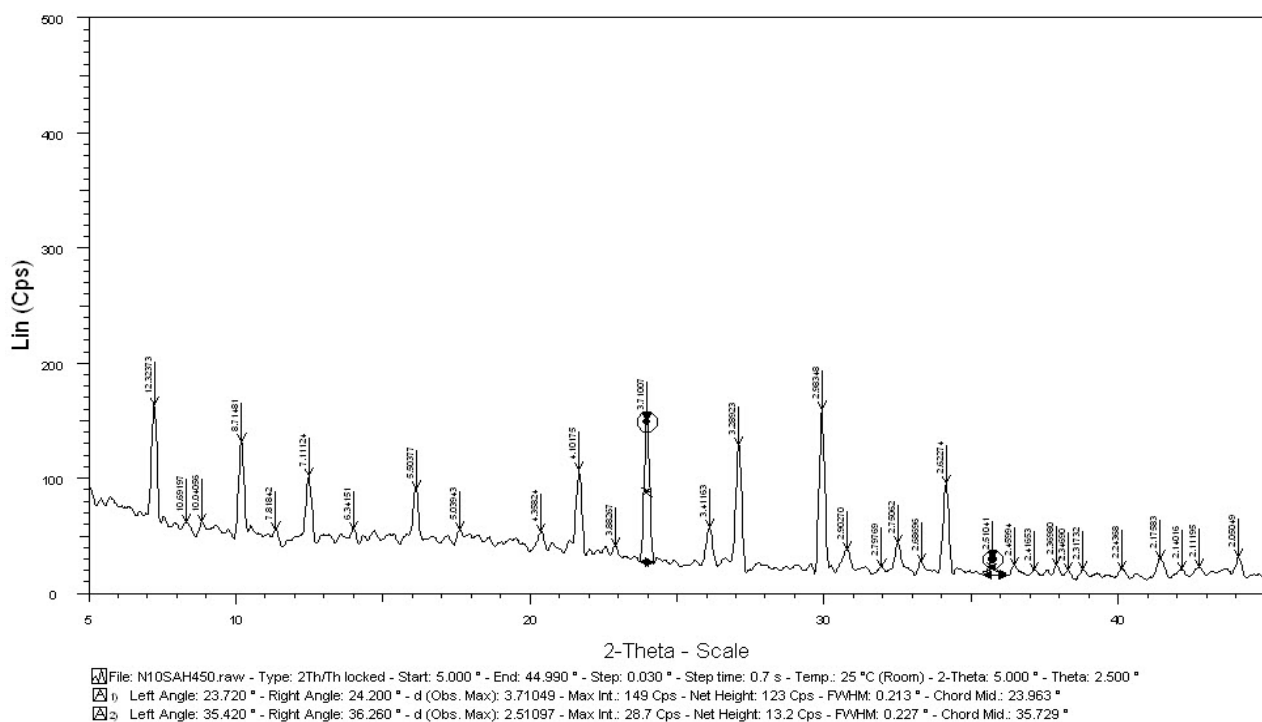
Hình H.9: Độ bán rộng của mẫu zeolite $N_3S_1AH_{450}$



Hình H.10: Độ bán rộng của mẫu zeolite $N_5S_1AH_{450}$

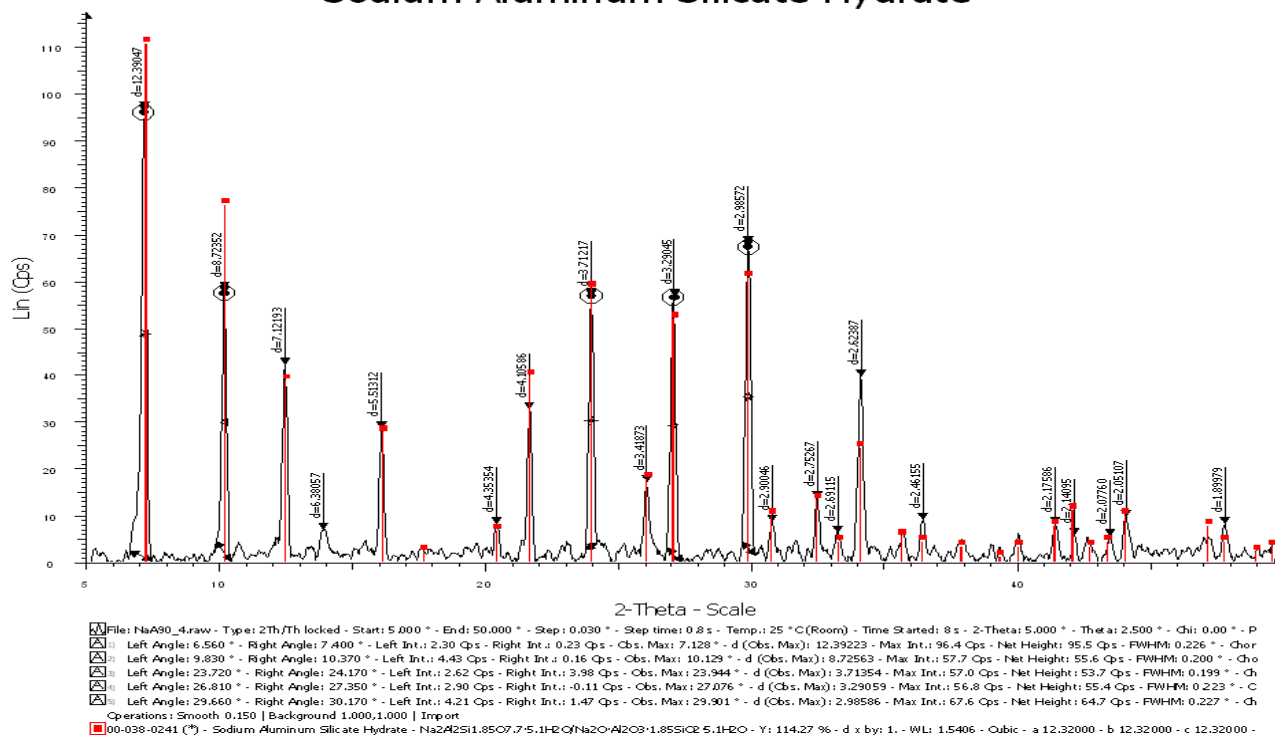


Hình H.11: Độ bán rộng của mẫu zeolite $N_7S_1AH_{450}$



Hình H.12: Độ bán rộng của mẫu zeolite $N_{10}S_1AH_{45}$

Sodium Aluminum Silicate Hydrate



Hình H.13: Giải đồ XRD của mẫu NaA90-4-1

04/13/2012

Quantachrome Instruments
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb 1 for Windows 1.55

File name: C:\QCdata\PhysData\NU(SP)-ZEOLITEA-12042012.raw
 Sample ID: Description: Nu(SP)-ZeoliteA-12042012bot trang min, khong doi mau sau outgas
 Comments:
 Operator: HLUĐ-Minh Sample weight: 0.09898 g
 Analysis gas: Nitrogen X sect. area: 16.2 Å²/molec Non-ideality: 6.58e-05
 Adsorbate (DRP): Nitrogen Bath Temp.: 77.30
 Outgas Temp: 90.0 °C Outgas Time: 2.0 hrs Analysis Time: 109.9 min
 P/Po tolerance: 0 Equil. time: 1 End of run: 04/12/2012 16:42
 Station #: 1 PC sw. version: 1.55 TempComp: Off

MULTIPOINT BET

	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
5.2160e-02	0.3992	1.103E+02
7.7781e-02	0.4750	1.421E+02
1.0279e-01	0.5253	1.745E+02
1.5253e-01	0.6086	2.366E+02
2.0243e-01	0.6821	2.977E+02
2.5236e-01	0.7325	3.687E+02
3.0225e-01	0.7783	4.453E+02

Area = 2.560E+00 m²/g

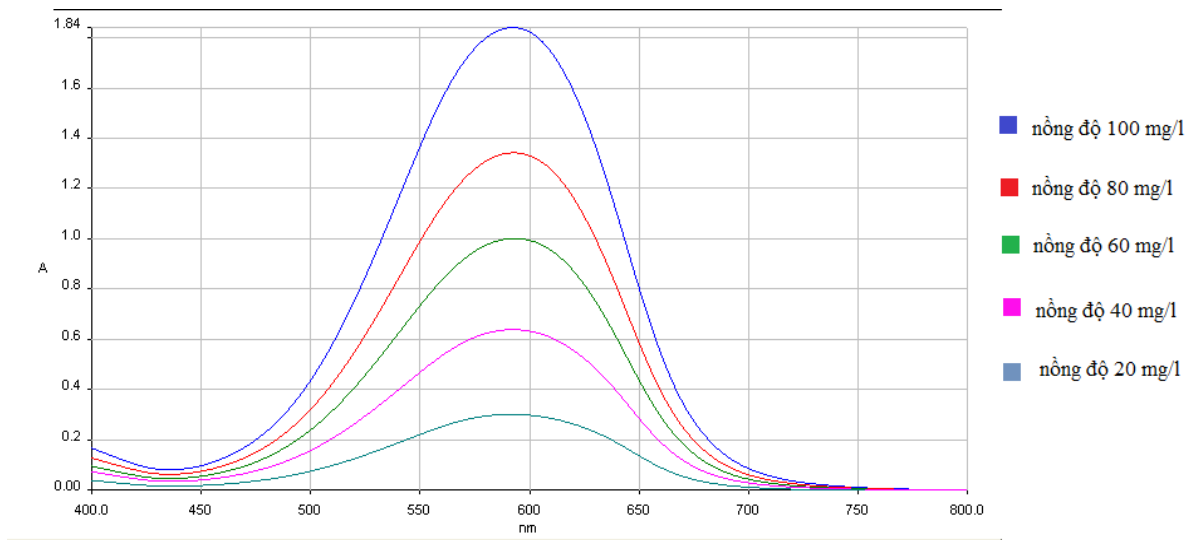
Slope = 1.322E+03

Y - Intercept = 3.781E+01

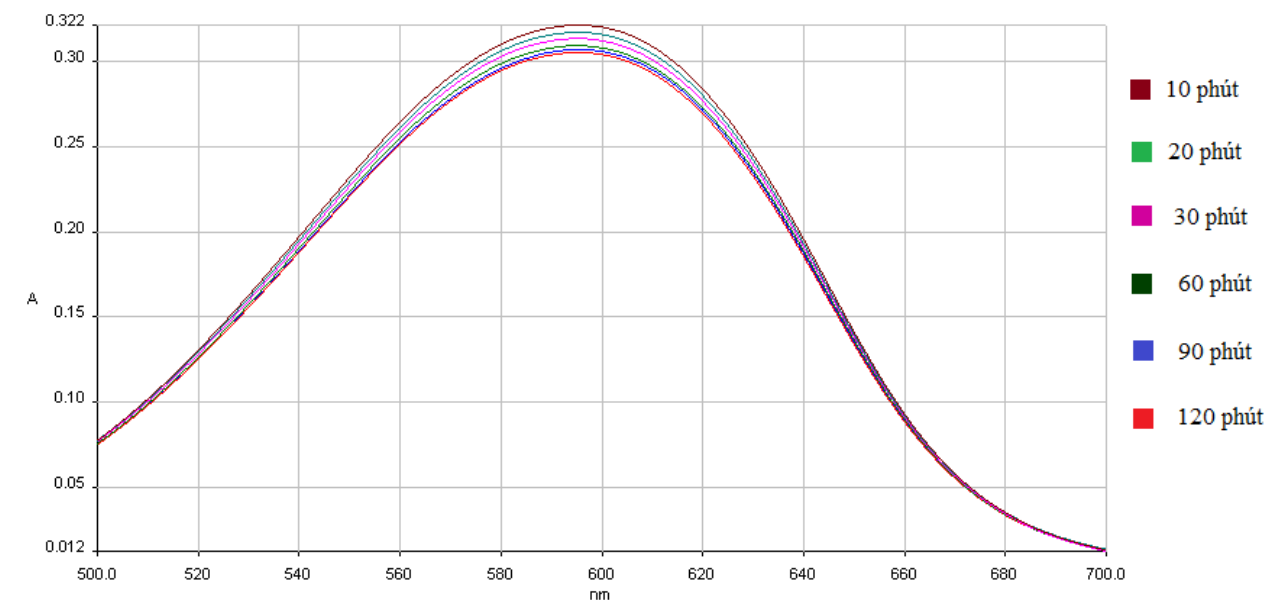
Correlation Coefficient = 0.999167

C= 3.598E+01

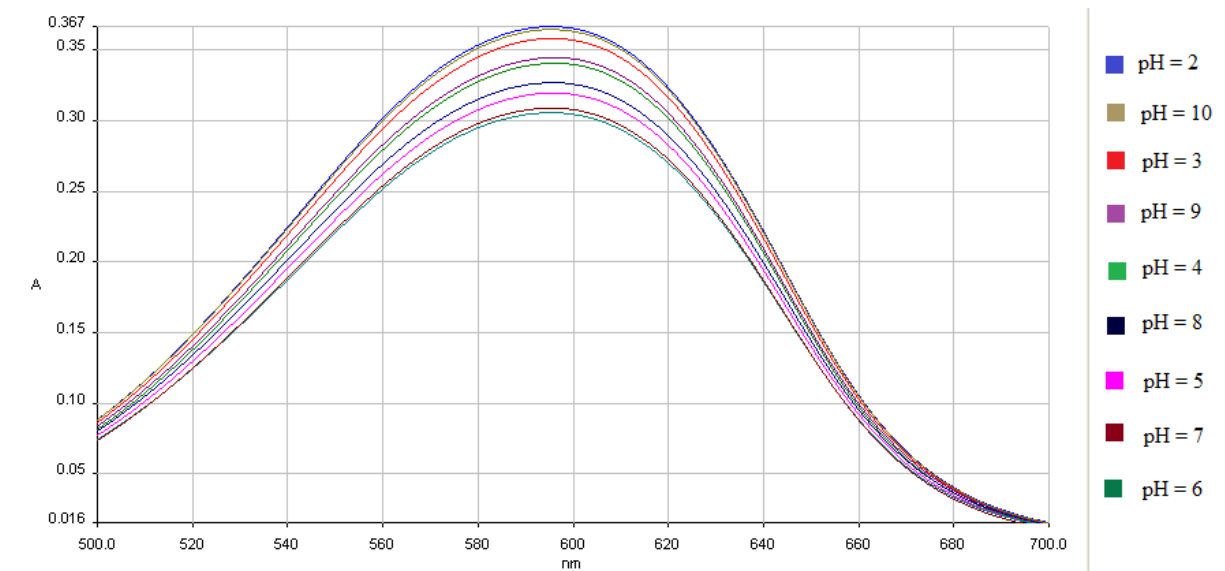
Hình H.14: Kết quả đo BET mẫu zeolite $N_8S_1AH_{450}$



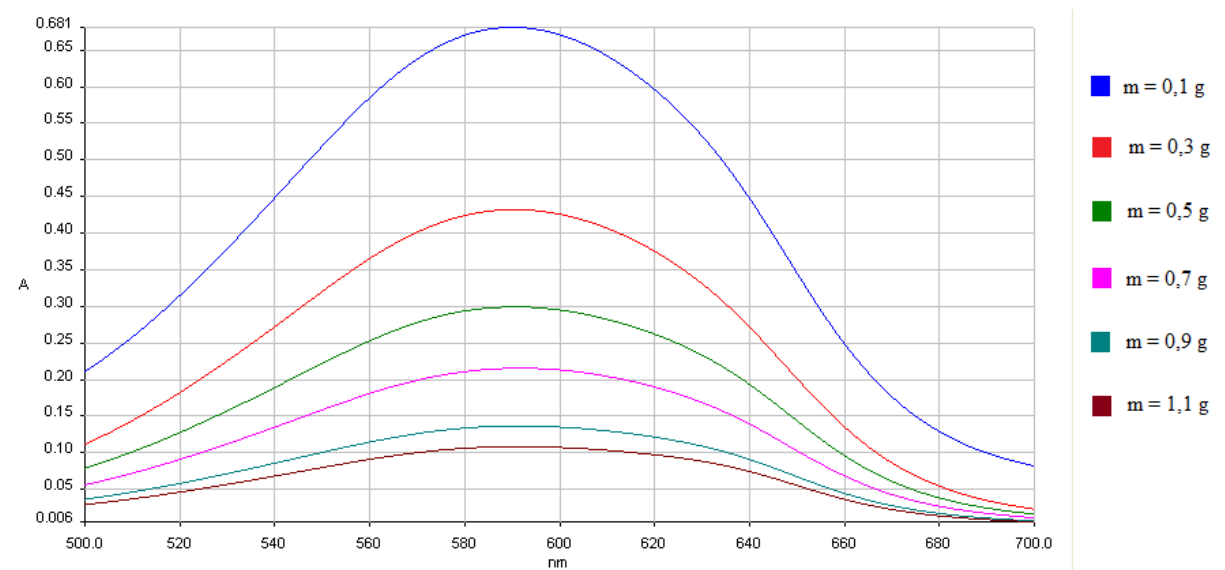
Hình H.15: Phổ UV-VIS của dãy dung dịch metylen xanh



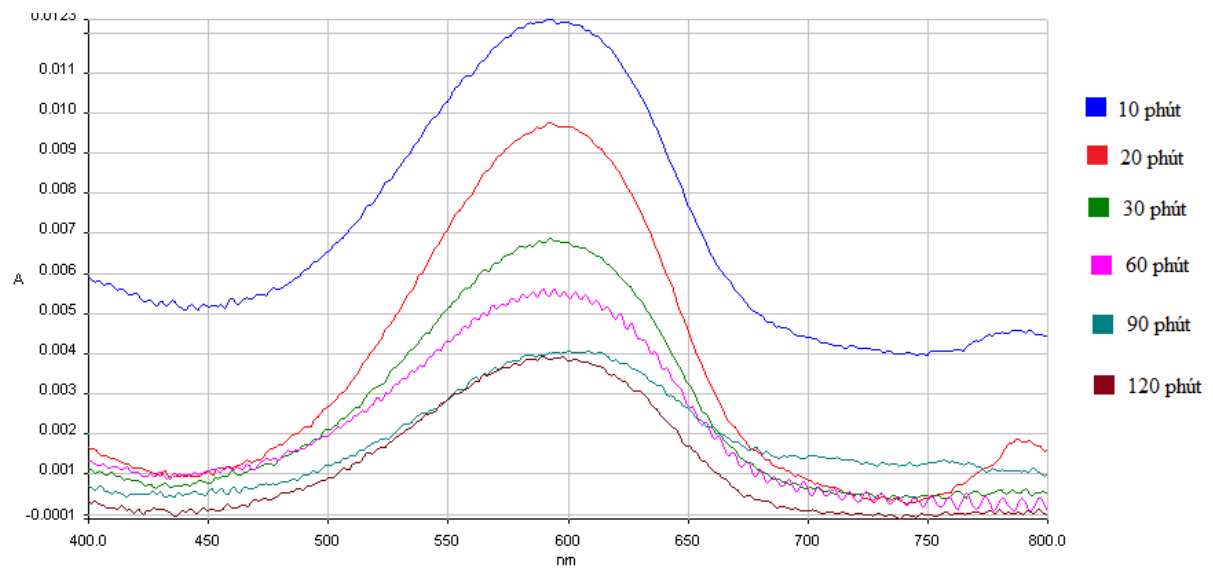
Hình H.16: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu



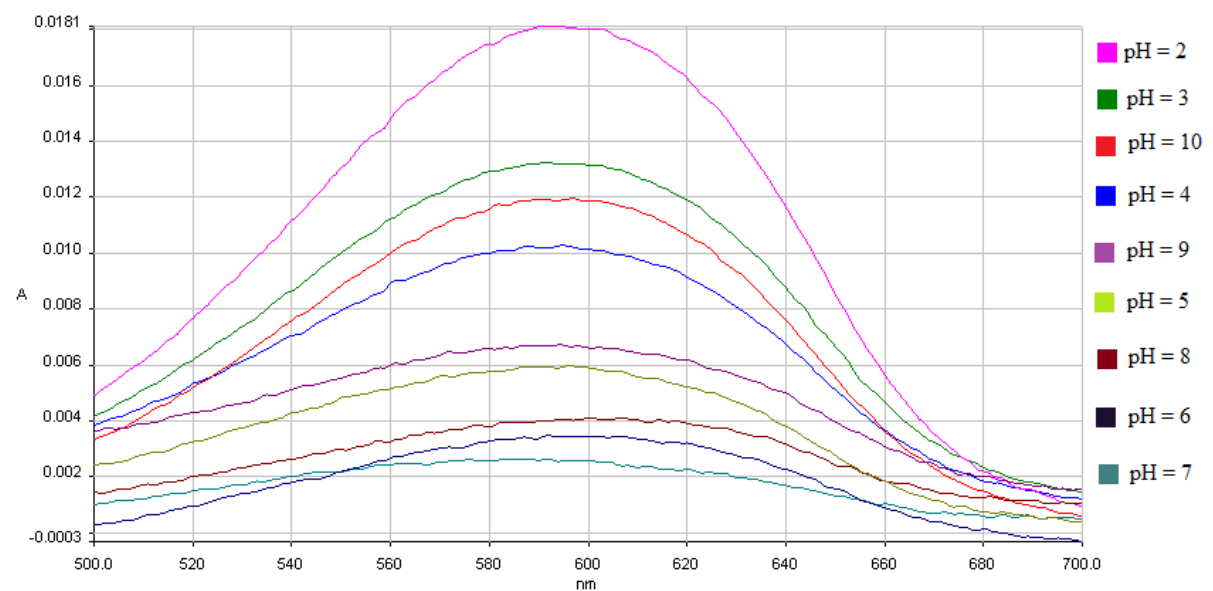
Hình H.17: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu



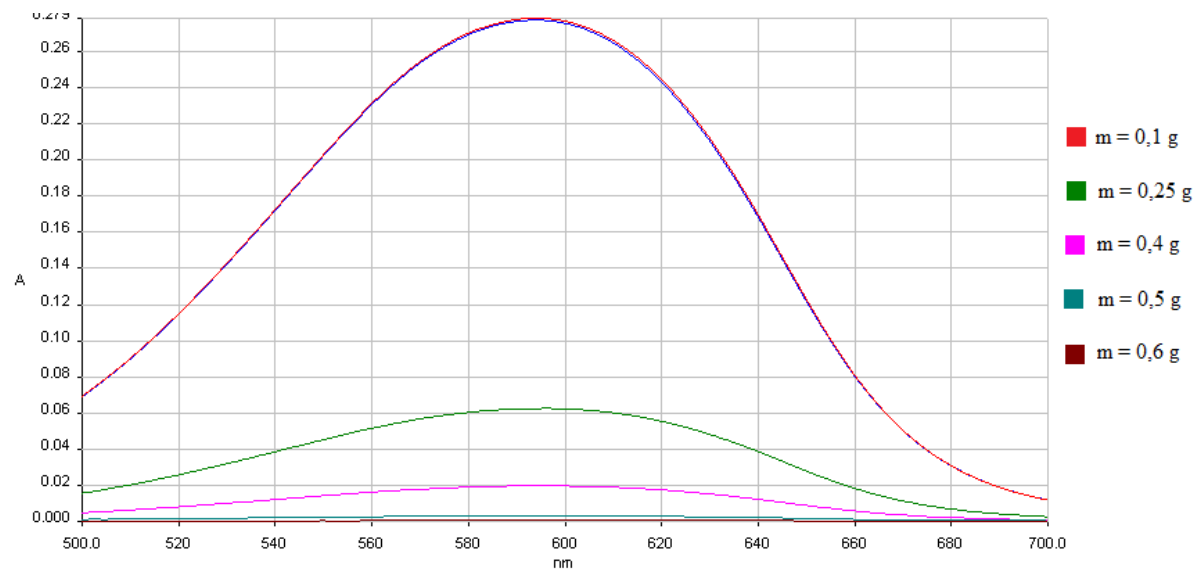
Hình H.18: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của khối lượng tro đến khả năng hấp phụ của silica tro trấu



Hình H.19: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA



Hình H.20: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA



Hình H.21: Phổ UV-VIS khảo sát ảnh hưởng của khối lượng zeolite đến khả năng hấp phụ của zeolite NaA