

TỔNG HỢP ZEOLITE A TỪ KAOLIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Lê Thanh Phước¹ và La Văn Thái¹

ABSTRACT

Zeolite A, a white powder, was synthesized by the hydrothermal reaction of activated kaolin (metakaolin) derived from commercial kaolin, a low cost mineral, with sodium aluminate. In this study, the effects of added quantity of sodium aluminate, concentrations of sodium hydroxide solutions on the characteristics of zeolite A and the yield of the product have been studied. The morphology of zeolite A crystals was determined using scanning electron microscopy (SEM) and it was shown that particles had a cubic shape, characteristics of standard zeolite A.

Keywords: Zeolite A, kaolin, metakaolin

Title: Synthesis of zeolite A from Kaolin

TÓM TẮT

Zeolite A, là sản phẩm bột màu trắng, được tổng hợp bằng phản ứng thủy nhiệt kaolin hoạt hóa (metakaolin), sản phẩm chuyển hóa của kaolin thương mại, một loại khoáng có giá rẻ, có bổ sung sodium aluminate. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của lượng sodium aluminate thêm, nồng độ dung dịch sodium hydroxide trên hình dạng và hiệu suất sản phẩm được nghiên cứu. Hình dạng của zeolite A được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy chúng có hình lập phương đều, đặc trưng của zeolite A chuẩn.

Từ khóa: Zeolite A, kaolin, metakaolin

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Zeolite là một dạng vật liệu xốp có thành phần chủ yếu là các khoáng chất alumino-silicat có khả năng hấp thụ các ion kim loại nặng cũng như chất hữu cơ độc hại, đã được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực quan trọng như dầu khí, xử lý môi trường, lọc dầu, y tế, trồng trọt, chăn nuôi, làm chất tẩy rửa,... Mặc dù vậy nhưng trong nhiều năm qua, Việt Nam vẫn phải nhập ngoại zeolite với giá đắt. Vì thế, ngày nay có rất nhiều nghiên cứu để tổng hợp zeolite từ các nguyên liệu rẻ tiền có sẵn, để đáp ứng được nhu cầu sử dụng ngày càng cao của xã hội. Trong số những nguồn nguyên liệu đó, kaolin (đất sét) là một loại nguyên liệu rất dồi dào và đầy tiềm năng. Kaolin là một loại khoáng sét có thành phần xấp xỉ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, tỉ lệ Si/Al ≈ 1 (Lê Đỗ Trí *et al.*, 2008), trong khi đó zeolite A có thành phần $2.04 Na_2O : 1.00 Al_2O_3 : 1.75 SiO_2 : 70 H_2O$ hay Si/Al ≈ 0.75 (Hellmut G. K. *et al.*, 1999), do vậy có thể tổng hợp zeolite A từ nguồn kaolin bằng cách bổ sung aluminum dưới dạng sodium aluminate được điều chế từ aluminium sulfate ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$).

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Nội dung của bài báo này sẽ chủ yếu trình bày phương pháp thủy nhiệt tổng hợp zeolite A từ kaolin, khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hình dạng và kích thước hạt.

2 PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1 Nguyên liệu

Kaolin, sodium hydroxide, nhôm sulfate, hydrochloric acid sử dụng cho tổng hợp có xuất xứ từ Trung Quốc. Mẫu kaolin được phân tích thành phần hóa học và hình ảnh chụp SEM của các mẫu zeolite A tổng hợp được thực hiện ở Phòng thí nghiệm Chuyên sâu, Đại học Cần Thơ.

2.2 Phương pháp

Quy trình tổng hợp như sau: Hoạt hóa kaolin ở nhiệt độ cao tạo metakaolin, sau đó bổ sung sodium aluminate và sodium hydroxide, rồi đem kết tinh trong điều kiện nhiệt độ và thời gian thích hợp sẽ thu được zeolite A.

Kết quả phân tích thành phần hóa học cho thấy mẫu kaolin nguyên liệu có hàm lượng silic khá cao (Si: 24.5%, Al: 16.2%; Si/Al \approx 1.46) nên quá trình tổng hợp zeolite A cần bổ sung thêm nhôm dưới dạng sodium aluminate (dùng aluminium sulfate hoặc $Al_2(SO_4)_3$).

Điều chế metakaolin

Kaolin ban đầu được ngâm với dung dịch HCl 6M trong một ngày đêm, sau đó lọc và rửa nhiều lần với nước cất để loại sắt. Kaolin sau khi đã rửa sắt được sấy khô và nghiền thành bột mịn. Sau đó được cho vào cốc sứ và nung ở 900-950°C trong 2 giờ để chuyển hóa thành metakaolin.

Chuyển hóa metakaolin thành zeolit A có sử dụng lượng nhôm bổ sung

Tạo dung dịch $NaAlO_2$

Cân một lượng cần thiết aluminium sulfate rồi hòa tan vào nước cất cho tan hoàn toàn. Dung dịch thu được cho tác dụng với một lượng NaOH vừa đủ để tạo kết tủa $Al(OH)_3$. Sau đó đem lọc và rửa với nước cất ta thu được $Al(OH)_3$. Rồi hòa tan $Al(OH)_3$ với lượng vừa đủ dung dịch NaOH 4M thu được dung dịch $NaAlO_2$ trong suốt.

Tổng hợp

Cân khối lượng 10 g metakaolin, cho vào đó dung dịch $NaAlO_2$ đã điều chế ở trên (có hoặc không), thêm vào dung dịch NaOH có nồng độ xM cho vừa đủ 200 ml. Dùng máy khuấy từ khuấy đều trong 1 giờ và để già hóa trong thời gian 1 tuần.

Tiếp theo tiến hành đun hỗn hợp trên ở nhiệt độ 100°C ở các thời gian khác nhau. Sau khi đun, để nguội, lọc, rửa và sấy khô thu được sản phẩm.

Sản phẩm được chụp ảnh SEM để xác định hình dạng tinh thể tạo thành.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Ảnh hưởng của nồng độ NaOH lên hiệu suất tổng hợp zeolite A

Bảng 1: Kết quả của sự thay đổi nồng độ NaOH lên lượng zeolite A thu được

Khối lượng metakaolin (g)	Nồng độ NaOH (M)	Khối lượng sản phẩm (g)
10	1	5.81
	2	6.27
	3	7.86
	4	8.65
	5	8.45

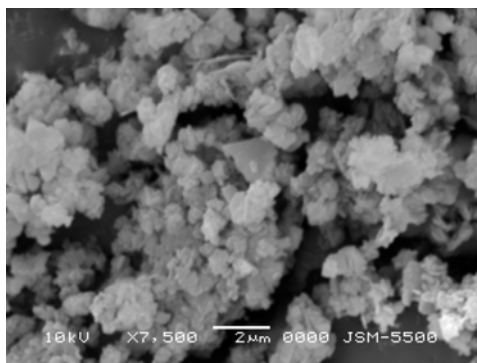
Khi nồng độ dung dịch NaOH tăng dần, lượng sản phẩm tăng dần. Tuy vậy, khi nồng độ NaOH cao, khối lượng zeolite A thu được có khuynh hướng giảm. Hơn nữa lượng NaOH dư trong nước thải nhiều. Do đó, nồng độ NaOH 4M được chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.2 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Khi thay đổi thời gian thủy nhiệt từ 2 đến 5 giờ cho thấy rằng sau 4 giờ đun khối lượng sản phẩm thu được nhiều nhất (Bảng 2). Tuy vậy, tinh thể zeolite A thu được có kích thước rất nhỏ và còn lẫn nhiều silic oxide (Hình 1).

Bảng 2: Kết quả của sự thay đổi thời gian thủy nhiệt lên lượng zeolite A thu được

Khối lượng metakaolin (g) (g)metakaolin	Thời gian đun (giờ)	Khối lượng sản phẩm (g)
10	2	8.10
	3	8.41
	4	9.16
	5	9.01

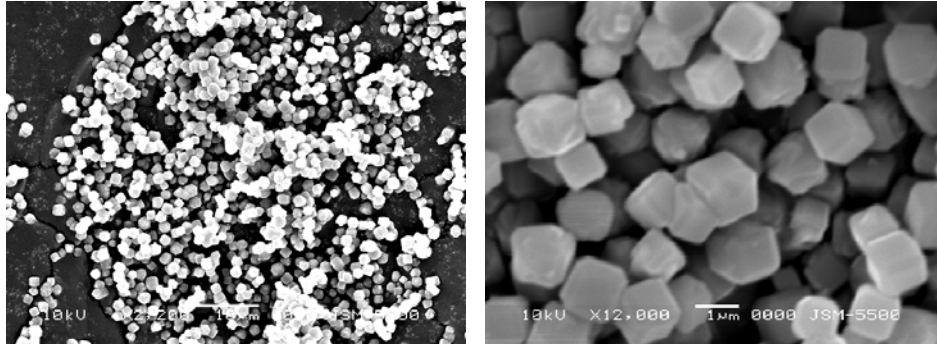


Hình 1: Ảnh SEM sản phẩm không bổ sung $Al_2(SO_4)_3$

3.3 Khảo sát ảnh hưởng của lượng nhôm bổ sung

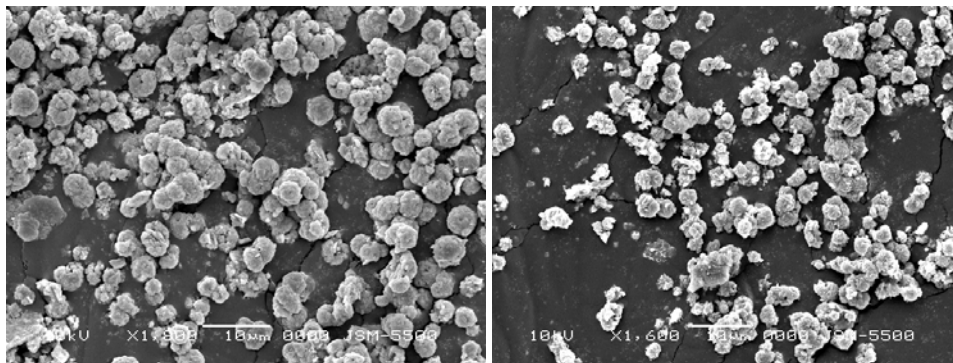
Bảng 3: Kết quả của sự bổ sung lượng aluminium sulfate lên khối lượng sản phẩm thu được

Khối lượng metakaolin (g) metakaolin	Khối lượng $Al_2(SO_4)_3$ (g)	Khối lượng sản phẩm (g)
10	7.5	10.45
	10	15.29
	15	9.45
	20	15.95

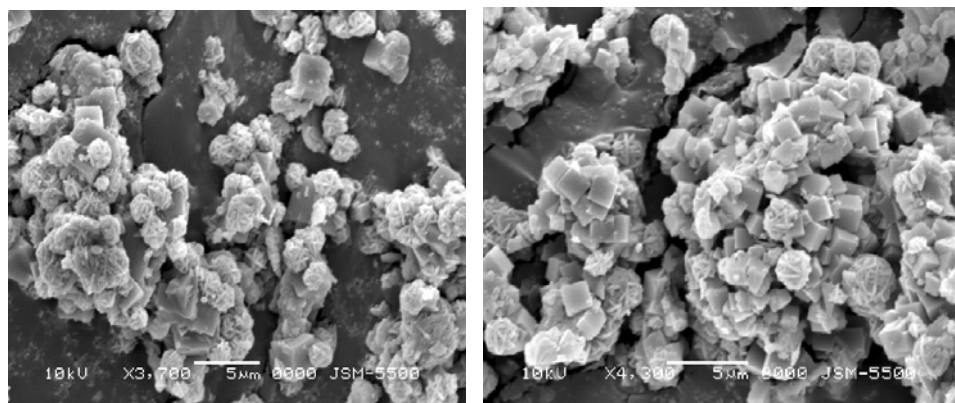


Hình 2: Ảnh SEM sản phẩm bổ sung 10 g $Al_2(SO_4)_3$ (hình gốc và hình phóng lớn)

Kết quả cho thấy khi lượng aluminium sulfate bổ sung tăng dần từ 7.5 g đến 15 g thì khi thêm 10 g khối lượng sản phẩm thu được là cao nhất, tinh thể có hình khối lập phương khá đồng đều, kích thước của hạt zeolite A vào khoảng 1-1.3 µm (Hình 2) rất lý tưởng cho sự phân tán trong nước, có nhiều ứng dụng trong sản xuất chất tẩy rửa. Khi lượng aluminium sulfate tăng lên (20 g) thì khối lượng sản phẩm có tăng nhưng bên cạnh tinh thể zeolit A có nhiều loại tinh thể khác phát sinh (Hình 3), đồng thời các tinh thể nhôm oxide cũng hiện diện (hình cuộn lên) do lượng nhôm dư tạo thành, có thể thấy rõ trên hình phóng lớn (Hình 4). Do vậy khi lượng aluminium sulfate bổ sung có khối lượng tương đương với lượng metakaolin sẽ cho zeolite A thu được có tính chất mong muốn tốt nhất.



Hình 3: Ảnh SEM sản phẩm bổ sung 15 g (a - trái) và 20 g $Al_2(SO_4)_3$ (b - phải)



Hình 4: Ảnh SEM sản phẩm bổ sung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ phóng lớn

Tổng kết các kết quả thí nghiệm cho thấy rằng sản phẩm zeolit A tổng hợp được có dạng bột màu trắng, hạt mịn, không tan trong nước, có dạng hình tinh thể lập phương của zeolit A chuẩn, hạt vuông vức rất đều, hiệu suất hình thành tinh thể cao.

4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được zeolite A bằng phương pháp thủy nhiệt từ kaolin có bổ sung aluminum dưới dạng sodium aluminate, các yếu tố ảnh hưởng đến độ tinh khiết, hình dạng và kích thước hạt đã được khảo sát. Điều kiện tối ưu cho tổng hợp zeolite A từ kaolin được tìm thấy là dung dịch NaOH có nồng độ thích hợp khoảng 4M, thời gian thủy nhiệt khoảng 4 giờ và lượng nhôm sulfate bổ sung thích hợp tương đương với lượng metakaolin với nhiệt độ của phản ứng thủy nhiệt được giữ cố định là 100°C . Hình dạng và kích thước hạt đã được xác định bằng phương pháp chụp hình SEM. Điều kiện tiến hành tổng hợp khá êm dịu. Hóa chất dùng cho tổng hợp khá phổ biến và dễ mua. Hy vọng trong tương lai thí nghiệm có thể tiến hành với qui mô lớn hơn và tiến tới nghiên cứu sản xuất để đáp ứng được nhu cầu zeolite A cho công nghiệp và đời sống ngày càng tăng ở nước ta.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Hellmut G. K., Jens W., *Zeolite - Structures and Structure Determination*, Molecular Sieves, Vol. 2, 174-177, 1999.

Lê Đỗ Trí, Nguyễn Phương, Nguyễn Trọng Toàn, *Tiềm năng kaolin Việt Nam và định hướng công tác thăm dò, khai thác phục vụ phát triển kinh tế xã hội*, Tạp chí Địa chất, loạt A, số 307, 7-8/2008.