

## TỔNG HỢP ZEOLITE 4A KÍCH THƯỚC MICRO TỪ KAOLIN

Đoàn Văn Hồng Thiện<sup>1</sup>, Phạm Văn Đông<sup>1</sup> và Lê Văn Xèo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 19/11/2014

Ngày chấp nhận: 26/02/2015

### Title:

Synthesis of micro-sized zeolite using kaolin

### Từ khóa:

Phản ứng thủy nhiệt, kaolin, zeolite 4A

### Keywords:

Hydrothermal reaction, kaolin, zeolite 4A

### ABSTRACT

Zeolite 4A, a white powder, was synthesized by the hydrothermal reaction of activated kaolin (metakaolin) derived from commercial kaolin, a low cost mineral, with sodium aluminate. The Southern Vietnam-kaolin was used as an alternative cheap raw material to sodium tripoly phosphate for the synthesis of zeolite 4A used in washing powder production. The process was carried out by hydrothermal treatment of metakaolin with aqueous solution of alkali sodium hydroxide (NaOH). In this study, the influence of the aging time and the amount of zeolite 4A crystal on the yield of the product was investigated. The characteristics and morphology of zeolite 4A crystals were determined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The particles had a cubic shape with characteristics of standard zeolite 4A

### TÓM TẮT

Zeolite 4A 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. Việc sử dụng kaolin miền Nam Việt Nam như là một nguyên liệu giá rẻ để tổng hợp Zeolite 4A thay thế cho sodium tripoly phosphate trong sản xuất bột giặt được thực hiện bằng cách xử lý thủy nhiệt metakaolin với dung dịch kiềm natri hydroxide (NaOH). Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của thời gian già hóa, lượng mầm zeolite lên hình dạng và hiệu suất sản phẩm đã được nghiên cứu. Hình dạng, kích thước của zeolite 4A được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Cấu trúc tinh thể zeolite 4A được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy chúng có hình khối lập phương với những tính chất đặc trưng của zeolite 4A.

## 1 GIỚI THIỆU

Zeolite được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực: xúc tác, chất hấp phụ và trao đổi ion (Gougazeh *et al.*, 2014). Zeolite được chia làm nhiều loại và trong đó thì zeolite A có hàm lượng nhôm cao nhất. Ngoài ra, zeolite A có tính ưa nước và có khả năng trao đổi ion cao nhất (Tsujiuchi *et al.*, 2014). Vì vậy, phần lớn zeolite 4A được dùng cho công nghiệp bột giặt. Nhờ có khả năng trao đổi cation nên zeolite 4A được sử dụng làm chất làm mềm

nước trong bột giặt. Hiệu suất làm mềm nước của zeolite 4A vừa phụ thuộc dung lượng trao đổi cation riêng (số mg CaO liên kết với 1 g zeolite) và tốc độ của quá trình trao đổi. Dung lượng trao đổi cation riêng không phụ thuộc vào kích thước tinh thể nhưng tốc độ trao đổi lại rất phụ thuộc vào kích thước tinh thể, có nghĩa là tốc độ trao đổi cation calcium trong dung dịch bằng cation sodium của zeolite tăng khi kích thước tinh thể giảm (Chandrasekhar *et al.*, 1999; Ríos *et al.*, 2009).

Zeolite thường được tổng hợp từ silica, nhôm, khoáng và nước. Gần đây, thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp zeolite đi từ phế thải công nghiệp, tro bay, tro trấu, khoáng sét tự nhiên, kaolin (Tsujiguchi *et al.*, 2014). Kaolin rất phong phú trong tự nhiên và rẻ tiền. Hàm lượng nhôm silic và nhôm trong kaolin biến đổi theo các vùng địa phương và hàm tỷ lệ mol của silic và nhôm trong kaolin bằng một là thích hợp cho việc tổng hợp zeolite A (Wang *et al.*, 2014). Tổng hợp zeolite A bằng phương pháp thông thường từ kaolin thường sử dụng nhiệt độ từ 700 đến 900°C (Hà Thị Lan Anh *et al.*, 2012; Ríos *et al.*, 2009). Zeolite có nhiều ứng dụng tuy nhiên quá trình tổng hợp chúng rất khó.

Nghiên cứu về việc sản xuất zeolite 4A từ kaolin cũng đã công bố (Alkan *et al.*, 2005, Chandrasekhar and Pramada, 1999; Ríos *et al.*, 2009; San Cristóbal *et al.*, 2010). Năm 1996, S. Chandrasekhar đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung kaolin lên sự hình thành của zeolite 4A từ kaolin (Chandrasekhar, 1996). Đến năm 2005, Covarrubias và cộng sự cũng có những nghiên cứu về vấn đề tương tự S. Chandrasekhar. Kết quả của hai nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng: nhiệt độ nung kaolin ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính của metakaolin và độ sáng của sản phẩm zeolite tạo thành và nhiệt độ thích hợp để hoạt hóa kaolin là 600°C (Covarrubias *et al.*, 2006, Chandrasekhar *et al.*, 1997). Năm 2006, K.S. Hui và C.Y.H. Chao đã tổng hợp và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ kết tinh lên quá trình tổng hợp zeolite 4A từ tro bay—một chất thải của các nhà máy nhiệt điện (Hui *et al.*, 2006). Kết quả cho thấy mẫu tổng hợp có độ tinh thể đạt từ 75–87% và hiệu suất tạo thành zeolite 4A tinh khiết từ 15-18%. Ở Việt Nam hiện nay, có vài công trình nghiên cứu tổng hợp zeolite A từ kaolin nhưng còn rất hạn chế và đa số sử dụng kaolin thương mại có nguồn gốc từ Trung Quốc (Hà Thị Lan Anh and Tạ Ngọc Đôn, 2012, Lê Thanh Phước *et al.*, 2012).

Qua các nghiên cứu trên, chúng ta nhận thấy nhiệt độ nung kaolin, thành phần các chất trong hỗn hợp phản ứng cũng như nồng độ kiềm, nhiệt độ và thời gian kết tinh đã được khảo sát. Tuy nhiên, thời gian làm già và lượng tinh thể mầm bổ sung có ảnh hưởng như thế nào đến quá trình tổng hợp zeolite 4A từ kaolin thì vẫn chưa được có nghiên cứu nào đề cập đến. Do đó, nghiên cứu này tập trung nghiên cứu vào thời gian làm già và lượng tinh thể mầm bổ sung đến quá trình tổng hợp zeolite 4A.

## 2 THỰC NGHIỆM

### 2.1 Hóa chất và vật liệu

Kaolin được thu nhận có nguồn gốc từ tỉnh Tây Ninh và Lâm Đồng (Việt Nam). Các hóa chất khác: NaOH, Al(OH)<sub>3</sub>, HCl, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> được mua từ công ty An Khánh, Cần Thơ.

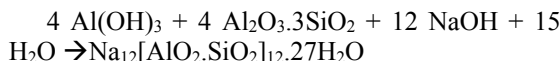
### 2.2 Phương pháp tổng hợp

#### 2.2.1 Tổng hợp zeolite 4A từ kaolin

Zeolite 4A được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt bằng cách khuấy trộn metakaolin trong dung dịch NaOH 4M tạo hỗn hợp gel đồng nhất và để gel già hóa trong khoảng thời gian nhất định, sau đó đun cách thủy có khuấy nhẹ ở 100°C trong 4 giờ. Các thí nghiệm được thực hiện gồm chuyển kaolin thành metakaolin, tổng hợp NaAlO<sub>2</sub>, tạo gel, làm già và kết tinh tạo sản phẩm zeolite.

#### 2.2.2 Tính toán phối liệu tạo zeolite 4A

Phương trình lượng hóa học tổng hợp zeolite 4A được viết dưới dạng:



Thành phần của các chất trong hỗn hợp phản ứng quyết định loại zeolite tạo thành. Thành phần các chất phản ứng được tính quy ra dạng oxyt của chúng. Đối với zeolite 4A thì thành phần mol của các chất phản ứng trong hỗn hợp được cho như Bảng 1:

**Bảng 1: Tỷ số mol các chất phản ứng tạo zeolite 4A**

Tỷ lệ mol	Khoảng giá trị bắt buộc	Giá trị được chọn
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6–2,2	2
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	1,8–2,8	2,5
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	30–50	30

#### 2.2.3 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian làm già

Thời gian làm già được khảo sát với điều kiện 1, 2, 3 và 4 ngày. Các thông số khác được cố định như sau: thời gian tạo gel là 3 giờ, nhiệt độ kết tinh là 100°C, thời gian kết tinh là 4 giờ.

#### 2.2.4 Khảo sát ảnh hưởng của lượng mầm zeolite 4A

Ảnh hưởng của lượng mầm zeolite 4A được khảo sát với khối lượng 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 g. Thời gian tạo gel là 3 giờ. Thời gian làm già là 1 ngày. Thời gian kết tinh là 4 giờ.

#### 2.2.5 Phân tích đặc tính zeolite

Hình dạng bề mặt của zeolite 4A được phân

tích dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM- JSM 5500, JEOL, Japan) sau khi phủ vàng với điện thế gia tốc là 5 kV.

Khảo sát sự hình thành và cấu trúc pha của zeolite 4A được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (Bruker, D8 Advanced) với góc quay từ 5 đến 75° với tốc độ quay 0,05°/phút và sử dụng tia phóng xạ Cu-K $\alpha$ . Máy nhiễu xạ được vận hành với điện thế gia tốc 40 kV và cường độ dòng điện 40 mA.

Kích thước trung bình hạt zeolite và phân bố kích thước hạt được xác định bằng phần mềm ImageJ phiên bản 1.45.

### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Kết quả lựa chọn nguyên liệu

Các mẫu kaolin nguyên liệu được lấy từ các mỏ kaolin ở miền Nam Việt Nam. Mẫu TLP 132 – BD

**Bảng 2: Kết quả phân tích thành phần mẫu kaolin**

Thành phần	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
% khối lượng	≤50	≥33	≤1	≤1,6	≤0,2	≤0,2	≤1	≤0,3

**Bảng 3: Kết quả phân tích thành phần phần trăm silic và nhôm trong mẫu kaolin**

	Thành phần phần trăm khối lượng (%)		Tỷ lệ mol Si/Al
	Si	Al	
Mẫu kaolin TLP 132 – BD	32,2	12,0	2,6
Mẫu kaolin TLP 131 – BL	29,5	18,8	1,5

#### 3.2 Ảnh hưởng của thời gian làm già lên quá trình tổng hợp zeolite 4A

Dựa vào lượng khối lượng sản phẩm tạo thành, hiệu suất phản ứng được xác định và được liệt kê trong Bảng 4. Khi tăng thời gian làm già từ 1 đến 4 ngày thì hiệu suất phản ứng tăng từ 70 đến 92%. Khi thời gian làm già ngắn thì nhân tinh thể tạo thành ít và có kích thước nhỏ và số lượng tiểu phân aluminosilicate tạo thành cũng ít tức là lượng SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong dung dịch còn dư nhiều. Với cùng thời gian kết tinh thì tốc độ phát triển tinh thể của mẫu làm già ngắn ngày hơn sẽ chậm hơn, hiệu suất thấp hơn do lượng mầm không đủ cho sự phát triển của tinh thể. Tuy nhiên, hiệu suất phản ứng tăng chậm ở từ ngày 3 đến ngày 4. Vì vậy, thời gian làm già được chọn là 3 ngày.

**Bảng 4: Ảnh hưởng thời gian làm già lên hiệu suất quá trình tổng hợp zeolite 4A**

Thời gian làm già (ngày)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất tổng hợp (%)
4	46,83	92
3	45,81	90
2	42,25	83
1	35,63	70

được lấy từ kaolin Tây Ninh và mẫu TLP 131 – BL được lấy từ kaolin Lâm Đồng. Thành phần hóa học được phân tích bởi chính công ty khai thác chế biến khoáng sản kim loại (Bảng 2) và Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm thành phố Hồ Chí Minh (Bảng 3). Zeolite A là một zeolite giàu nhôm, có thành phần mol Si/Al  $\approx$  1 (hoặc SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx$  2). Vì vậy, việc chọn nguồn nguyên liệu kaolin ban đầu có tỷ lệ mol Si/Al càng gần một càng tốt. Kết quả phân tích thành của các mẫu kaolin nguyên liệu ta nhận thấy các mẫu đều có hàm lượng tỉ số mol Si/Al >1, do đó cần bổ sung thêm Al trong quá trình tổng hợp. So sánh các kết quả phân tích, việc chọn mẫu kaolin TLP 131 BL (Si = 29,5%, Al=18,8%, tỷ lệ mol Si/Al= 1,5) làm nguyên liệu tổng hợp là phù hợp vì giảm được lượng nhôm cần bổ sung.

#### 3.3 Ảnh hưởng lượng mầm lên quá trình tổng hợp zeolite 4A

Bảng 5 biểu thị hiệu suất phản ứng phụ thuộc vào lượng mầm thêm vào. Khi tăng hàm lượng từ 0,1 đến 0,6 gam thì hiệu suất phản ứng tăng từ 79 đến 90%. Do lượng tinh thể mầm bổ sung nhiều thì số nhân tinh thể tạo thành cũng nhiều, số tiểu phân aluminosilicate tạo thành nhiều, nên khi kết tinh sẽ đủ lượng mầm cho các tinh thể lớn lên tạo tinh thể kích thước lớn hơn dẫn đến hiệu suất tổng hợp cao hơn. Tuy nhiên, hiệu suất tổng hợp tăng chậm khi tăng từ 0,4 đến 0,6 g mầm. Vì vậy, lượng mầm thêm vào thích hợp cho quá trình tổng hợp là 0,4 g.

**Bảng 5: Ảnh hưởng của mầm đến hiệu suất tổng hợp**

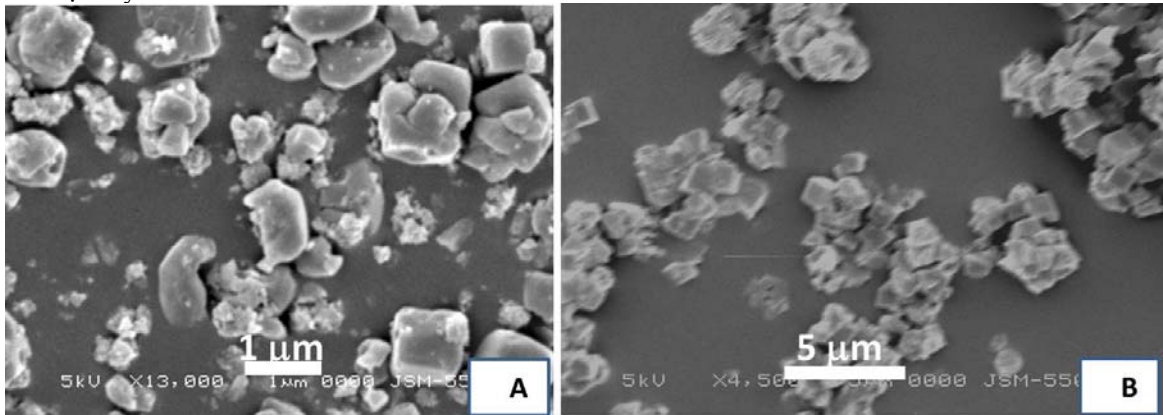
Lượng mầm thêm vào (g)	Khối lượng sản phẩm (g)	Hiệu suất tổng hợp (%)
0,1	39,57	79
0,2	41,57	83
0,4	43,57	87
0,6	45,81	90

#### 3.4 Phân tích đặc tính của zeolite 4A tổng hợp

Hình 1 biểu thị ảnh hiển vi điện tử của zeolite tổng hợp và zeolite công nghệ. Zeolite 4A tổng hợp có hình dạng khối lập phương đồng đều với kích

thước trung bình được xác định bằng phần mềm Image J cho kết quả 0,8  $\mu\text{m}$ . Với zeolite 4A công nghiệp, tồn tại nhiều hạt nhỏ bám trên zeolite 4A. Các hạt này có thể là tinh thể nhôm oxit dư. Vì

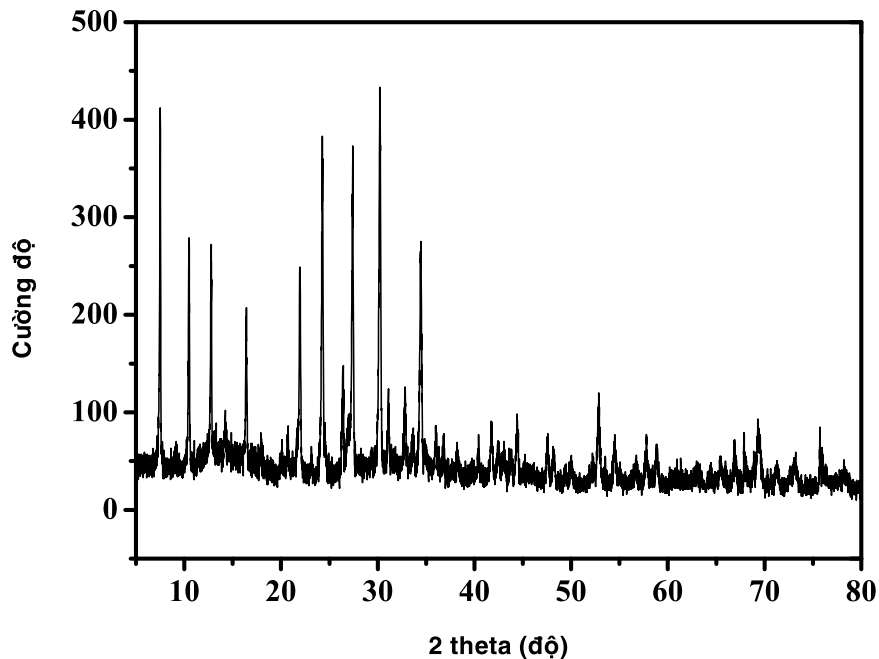
vậy, hình dáng đồng đều của zeolite 4A tổng hợp sẽ rất có ý nghĩa trong việc ứng dụng làm chất phụ gia.



**Hình 1: Ảnh SEM của mẫu: A/ zeolite 4A công nghiệp, B/ zeolite 4A tổng hợp**

Hình 2 biểu thị phổ XRD của zeolite 4A. Các mũi đặc trưng của zeolite 4A ở các góc  $2\theta$ : 7,2°; 10,2°; 12,48°; 16,15°; 24,05°; 27,16° ; 30° và 34° đều xuất hiện. Kết quả này phù hợp với những

nghiên cứu trước đây và phù hợp với phổ XRD của zeolite 4A (Chen *et al.*, 2010; Hui and Chao, 2006; Ni *et al.*, 2014; Ugal *et al.*, 2010). Vì vậy, zeolite 4A đã được tổng hợp thành công.



**Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu zeolite 4A tổng hợp**

#### 4 KẾT LUẬN

Zeolite 4A đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt từ kaolin Việt Nam, có bổ sung nhôm dưới dạng sodium aluminate. Ảnh hưởng của thời gian làm giã và lượng mầm, hiệu

suất tổng hợp đã được khảo sát. Kết quả phân tích dưới kính hiển vi điện tử cho thấy zeolite 4A tổng hợp có dạng hình lập phương tâm khối với đường kính trung bình gần 1  $\mu\text{m}$ . Kết quả phân tích XRD của zeolite 4A tổng hợp cho thấy các mũi đặc trưng của zeolite 4A đều hiện diện. Kết quả này phù hợp

với các nghiên cứu trước đây. Zeolite 4A tổng hợp từ kaolin Việt Nam sẽ có nhiều ứng dụng trong tương lai do giá thành nguyên liệu tổng hợp kaolin là rẻ tiền và rất phong phú ở Việt Nam.

### LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Trường Đại học Cần Thơ thông qua đề tài cấp cơ sở T2014-07. Xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Công ty cổ phần Phân bón Hóa chất Cần Thơ.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Alkan, M., Ç. Hopa, Z. Yilmaz and H. Güler, 2005. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 86: 176-184.
- Covarrubias, C., R. García, R. Arriagada, J. Yáñez, et al., 2006. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 88: 220-231.
- Chandrasekhar, S., 1996. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin Clay Minerals. 31: 253-261.
- Chandrasekhar, S. and P. N. Pramada, 1999. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. *Journal of Porous Materials*. 6: 283-297.
- Chandrasekhar, S., P. Raghavan, G. Sebastian and A. D. Damodaran, 1997. Brightness improvement studies on 'kaolin based' zeolite 4A. *Applied Clay Science*. 12: 221-231.
- Chen, F., Y. Li, W. Cai and J. Zhang, 2010. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Hazardous Materials*. 177: 743-749.
- Gougazeh, M. and J. C. Buhl, 2014. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 15: 35-42.
- Hà Thị Lan Anh and Tạ Ngọc Đôn, 2012. Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng vật liệu nano-zeolit nax từ cao lanh ii-tổng hợp và đặc trưng vật liệu nano-zeolit nax từ cao lanh không xử lý axit-ảnh hưởng của phương pháp xử lý nguyên liệu và hàm lượng nước trong gel đến kích thước tinh thể. *Tạp chí Hóa học*. 49: 49.
- Hui, K. S. and 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: 145-151.
- Lê Thanh Phước and La Văn Thái, 2012. Tổng hợp zeolite A từ kaolin bằng phương pháp thủy nhiệt. *Tạp chí khoa học Công nghệ Trường Đại học Cần Thơ*. 23: 135-139.
- Ni, X., Z. Zheng, X. Wang, S. Zhang, et al., 2014. Fabrication of hierarchical zeolite 4A microspheres with improved adsorption capacity to bromofluoropropene and their fire suppression performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 592: 135-139.
- Ríos, C. A., C. D. Williams and M. A. Fullen, 2009. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*. 42: 446-454.
- San Cristóbal, A. G., R. Castelló, M. A. Martín Luengo and C. Vizcayno, 2010. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study. *Applied Clay Science*. 49: 239-246.
- Tsujiguchi, M., T. Kobashi, M. Oki, Y. Utsumi, et al., 2014. Synthesis and characterization of zeolite A from crushed particles of aluminoborosilicate glass used in LCD panels. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2: 27-32.
- Ugal, J. R., K. H. Hassan and I. H. Ali, 2010. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 9: 2-5.
- Wang, J.-Q., Y.-X. Huang, Y. Pan and J.-X. Mi, 2014. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. *Microporous and Mesoporous Materials*. 199: 50-56.