

Nghiên cứu tổng hợp zeolit từ diatomit làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng (Pb và Cd)

Nguyễn Xuân Hải*, Nguyễn Ngọc Minh, Kireycheva L.V., Phạm Anh Hùng,
Phan Đông Pha, Vũ Thị Hồng Hà, Dương Khánh Vân

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 27 tháng 6 năm 2011

Tóm tắt. Nghiên cứu sử dụng diatomit Bảo Lộc làm nguồn cung cấp Si cho quá trình tổng hợp zeolit và sản phẩm tổng hợp được thử nghiệm để hấp phụ Pb và Cd. Trong môi trường kiềm mạnh (NaOH 6N, Al(OH)₃ 3N), nhiệt độ cao (100°C) và thời gian phản ứng là 24h, diatomit bị hòa tan sau đó trải qua quá trình tái tinh thể hóa để hình thành zeolit sodalit. Zeolit được tổng hợp trong điều kiện này có dung tích trao đổi cation ~165 cmol_c Kg⁻¹, cao gấp 5,5 lần so với vật liệu ban đầu là diatomit Bảo Lộc. Nhiệt độ, nồng độ kiềm và lượng Al bổ sung có khả năng tác động đáng kể đến dung tích trao đổi cation của sản phẩm zeolit tổng hợp. Zeolit tổng hợp có khả năng hấp phụ rất tốt đối với Pb (~1600 mmol Kg⁻¹) và Cd (~1500 mmol Kg⁻¹). Do đó, vật liệu tổng hợp này có thể là một vật liệu tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm.

Từ khóa: diatomit, kim loại nặng, tổng hợp, xử lý, zeolit, CEC.

1. Mở đầu

Diatomit là đá trầm tích được với thành phần chính là xác tảo cát với hàm lượng oxit silic khoảng 80 - 90% [1-3]. Ngoài ra diatomit còn được gọi là *kieselguhr* hay đất tảo silic. Diatomit chủ yếu được thành tạo trong môi trường trầm tích giai đoạn kỷ đệ tam và đệ tứ [4,5]. Thành phần chủ yếu của diatomit là Si vô định hình, ngoài ra còn có một lượng nhỏ các oxit kim loại, khoáng sét, muối cacbonat và chất hữu cơ [6]. Tại Việt Nam, nguồn diatomit có trữ lượng 165 triệu tấn [7] trong đó có khu vực mỏ tại huyện Tuy An, Phú Yên với trữ lượng dự báo khoảng 60 triệu tấn. Do đó,

diatomit có thể coi là nguồn vật liệu tương đối sẵn có để tổng hợp zeolit.

Với đặc tính tương đối xốp do đó diatomit thường được sử dụng làm vật liệu lọc. Một số nghiên cứu chứng minh rằng diatomit có khả năng hấp phụ một số chất ô nhiễm nhờ các nhóm OH trên bề mặt. Mặc dầu vậy, hoạt tính của diatomit vẫn thấp hơn đáng kể so với các vật liệu tự nhiên chẳng hạn như khoáng sét [8]. Để cải thiện hoạt tính bề mặt của diatomit, Jia và nnk (2008) [9] đã thực hiện các phản ứng nhiệt dịch để chuyển hóa một phần bề mặt diatomit thành các tinh thể zeolit và những tinh thể mới được hình thành giúp cải thiện đáng kể diện tích bề mặt. Nghiên cứu này thực hiện phá bỏ toàn bộ cấu trúc ban đầu của diatomit và huy động toàn bộ lượng Si vô định hình tham gia

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-38584995.
E-mail: nguyentuanhai@hus.edu.vn

vào phản ứng tái kết tinh để tạo ra zeolit. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp như nồng độ kiềm của dung dịch phản ứng, thời gian, tỷ lệ Si/Al sẽ được xem xét. Sản phẩm zeolit tổng hợp được thử nghiệm hấp phụ cation kim loại (Pb, Cd).

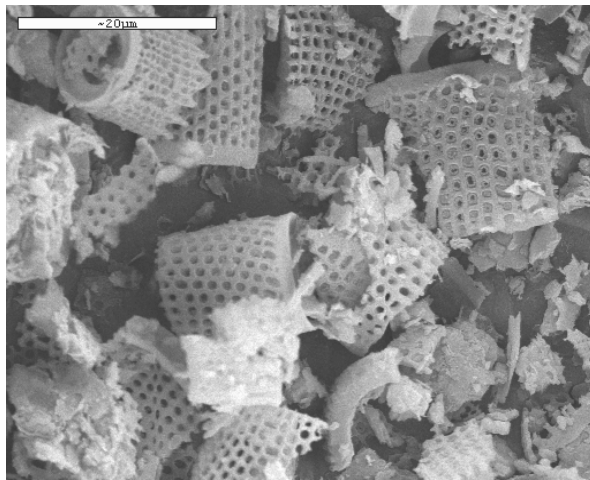
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

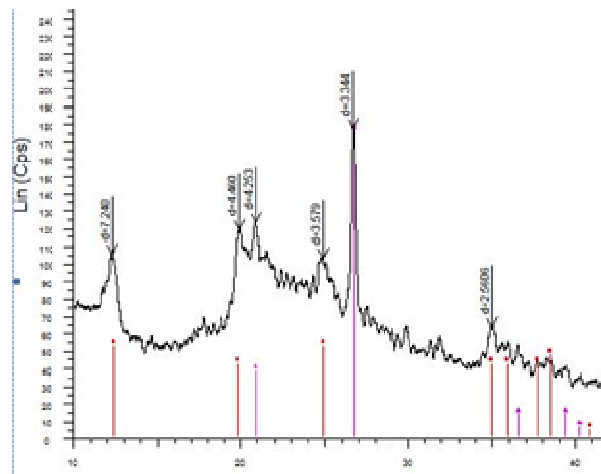
Mẫu khoáng diatomit Bảo Lộc (D-BL) được sử dụng cho thí nghiệm tổng hợp zeolit.

Bảng 1. Tính chất cơ bản của mẫu diatomit

pH _{KCl}	CEC cmol _c Kg ⁻¹	Thành cấp hạt, mm (%)			SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
		< 0,002	0,002-0,02	0,02-2			
5,2	30	13,8	11,6	74,6	54,8	24,3	4,86



(a)



(b)

Hình 1. Ảnh chụp SEM (a) và phổ nhiễu xạ tia X (b) mẫu diatomit Bảo Lộc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp zeolit:

10g diatomit được cho vào bình chịu nhiệt dung tích 250 mL. Thêm vào 100 mL dung dịch

D-BL có thành phần chính là SiO₂.nH₂O, được cấu thành chủ yếu từ các mảnh vỏ hoặc các mảnh vụn vỏ tảo *diatomeae* kích thước nhỏ và chủ yếu là oxit silic vô định hình. Một số tạp chất như khoáng sét (kaolinit) và quartz cũng có mặt trong mẫu D-BL (hình 1). Một số đặc tính lý – hóa của D-BL được trình bày trong bảng 1. Mẫu Diatomite nghiên cứu có pH chua vừa, dung tích hấp phụ thấp so với sét Bentonite, cấp hạt cát chiếm chủ yếu, hàm lượng SiO₂ tương đối thấp hơn so với các công bố của Nguyễn Thị Thanh Huyền và nnk, 2006 [7].

hỗn hợp của NaOH 6N và Al(OH)₃ 3N, đây phần để sinh hàn và khuấy từ gia nhiệt ở nhiệt độ 100°C trong 1h. Sau đó mẫu được chuyển sang nồi hấp cách thủy và giữ trong 24h ở nhiệt độ 90°C. Thử rắn kết tinh sau khi kết thúc hấp

cách thủy được li tâm rửa nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ kiềm dư. Phần rắn còn lại được sấy ở nhiệt độ 100°C, nghiền nhỏ, rây qua rây 0,25 mm. Các mức nhiệt độ tổng hợp (50; 100; 150 và 200°C), nồng độ NaOH (2N và 6N), nồng độ Al(OH)₃ (0,5N; 1N; 1,5N và 2N) và thời gian tổng hợp (6h; 12h; 24h; 36h; 48h và 72h) được thay đổi tuần tự trong các thí nghiệm thăm dò nhằm xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tinh thể hóa tạo zeolit (kết quả chi tiết được bình luận trong mục 3.3).

Xác định khả năng hấp phụ kim loại nặng (Pb, Cd) của mẫu D-BL và zeolit tổng hợp:

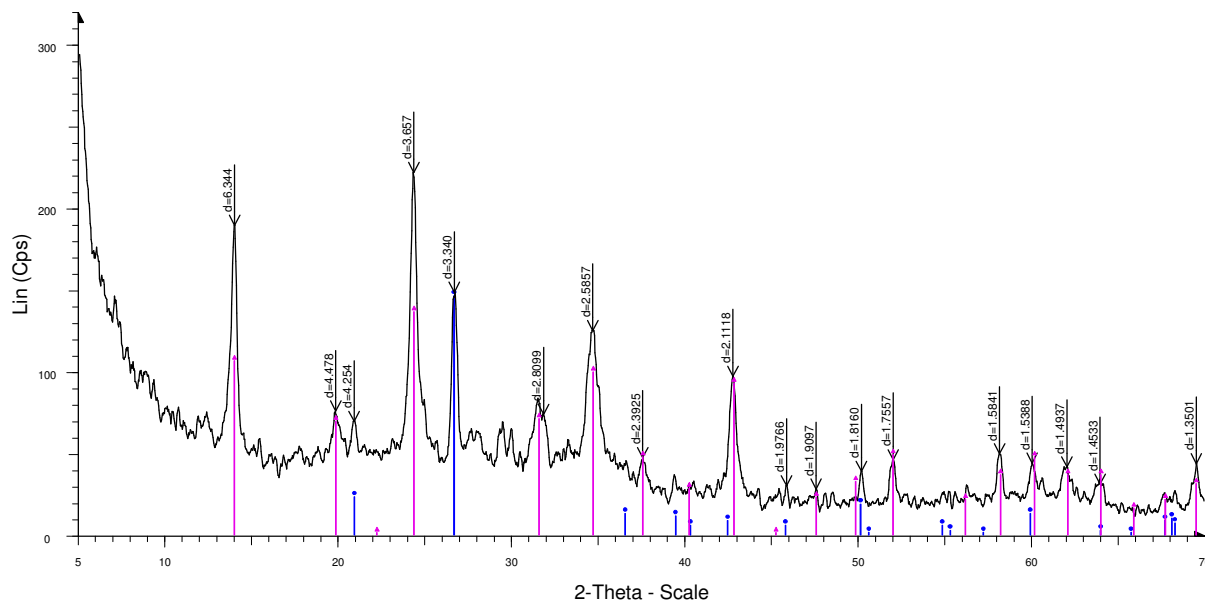
10 g D-BL được lắc trong 1h với 100 mL dung dịch có chứa Pb²⁺ và Cd²⁺ ở các nồng độ khác nhau (Pb²⁺: 100; 300; 600; 900; 1200; 1500; 1800; 2100; 2400; 2700; 3000; 3300 và 3600 mg L⁻¹; Cd²⁺: 100; 300; 600; 900; 1200 và 1500 mg L⁻¹). Phần dung dịch được ly tâm và tách ra để xác định lượng cation kim loại dư theo phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Đối với mẫu zeolit tổng hợp: 1 g vật liệu được lắc trong 1h với 100 mL dung dịch có chứa Pb²⁺ và Cd²⁺ ở các nồng độ khác nhau (Pb²⁺: 2100; 2400; 2700; 3000; 3300; 3600 mg L⁻¹; Cd²⁺: 1200; 1500; 1800; 2100 và 2400 mg L⁻¹). Phần dung dịch được ly tâm và tách ra để xác định lượng cation kim loại dư theo phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

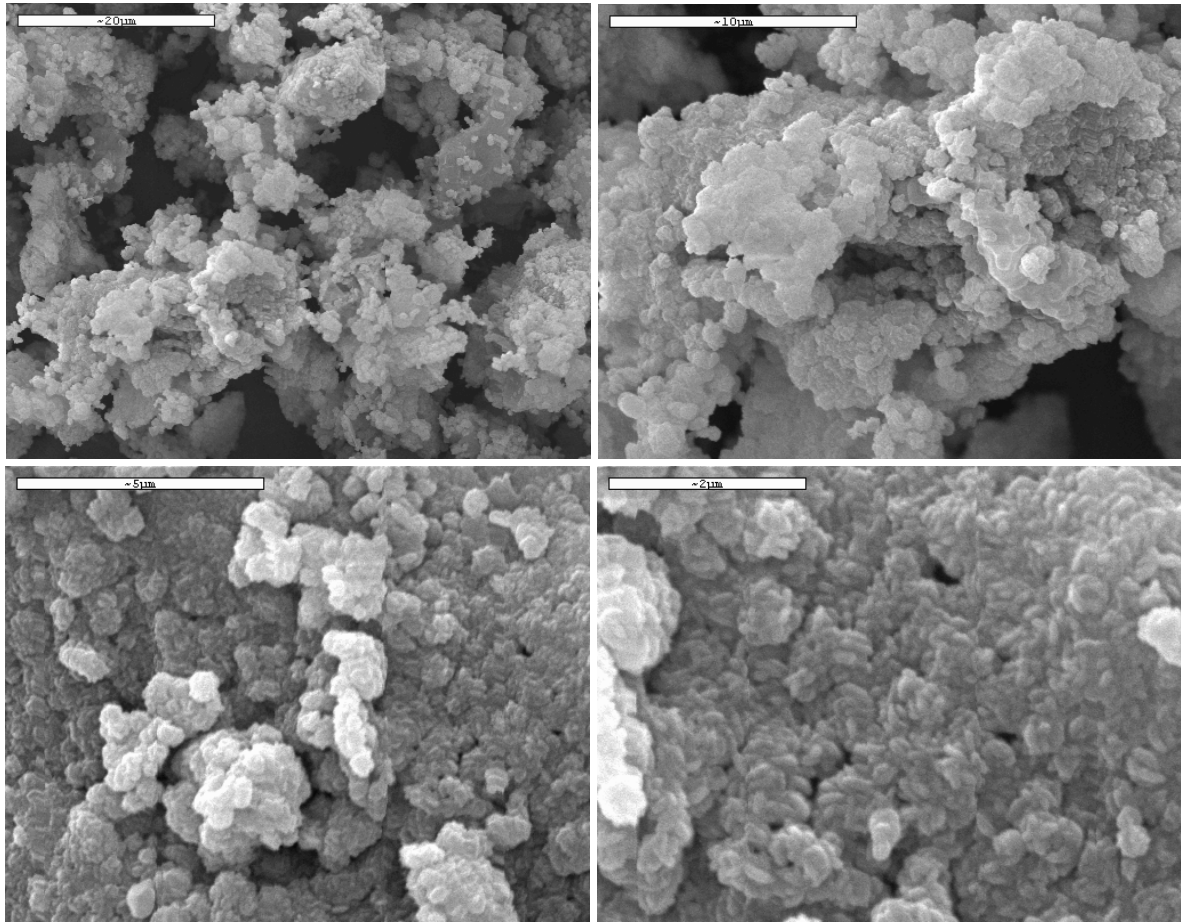
3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Hình thái, cấu trúc của zeolit tổng hợp

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy trong thể rắn được hình thành có chứa zeolit sodalit không tên (Na₈[AlSiO₄]₆(NO₂)₂ (Sodium Aluminum Nitrite Silicate nitrite sodalite Unnamed zeolit); $d = 6,344\text{Å}; 4,478\text{Å}; 3,657\text{Å}...$) (hình 2). Ngoài ra, vẫn còn tồn tại một lượng quartz lẫn với zeolit tổng hợp.



Hình 2. Phổ X-ray của mẫu zeolit tổng hợp từ điátomit.



Hình 3. Ảnh SEM của zeolit tổng hợp từ diatomit.

Ảnh chụp với kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy các tinh thể zeolit được hình thành có kích thước khá đồng nhất (~1 - 2 μm) và liên kết với nhau tạo thành dạng khối vảy. Hình thái của sản phẩm zeolit tổng hợp hoàn toàn khác biệt so với D-BL ban đầu cho thấy phản ứng nhiệt dịch đã phá hủy hoàn toàn cấu trúc diatomit ban đầu để tạo ra dạng kết tinh mới (hình 3). Trong môi trường kiềm mạnh các tinh thể zeolit được hình thành thông qua các trạng thái phân tán và kết tinh. Quá trình kết tinh của zeolit giúp cho các tinh thể zeolit hình thành và phát triển về kích thước. Về lý thuyết thời gian kết tinh càng lâu thì kích thước tinh thể càng lớn. Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã

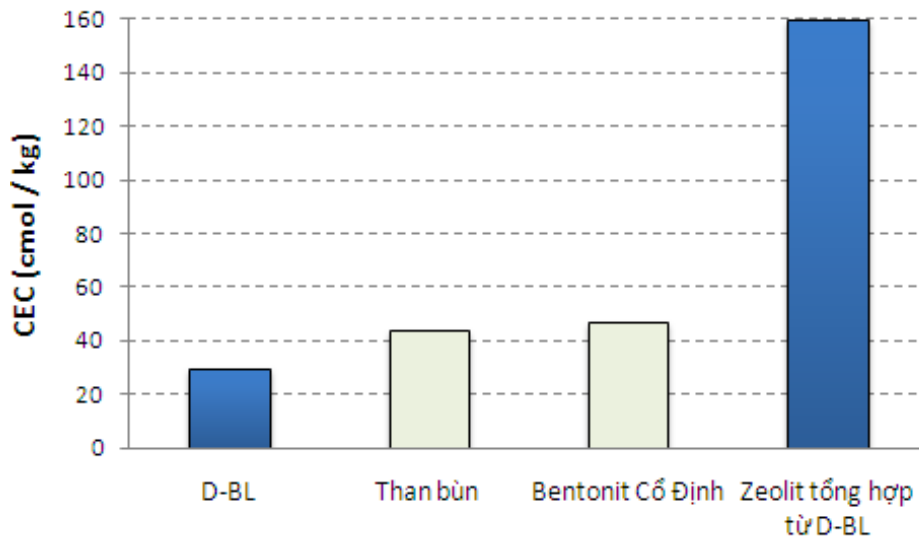
chỉ ra rằng quá trình hòa tan và tái kết tinh cũng góp phần ảnh hưởng đến sự biến động về kích thước của tinh thể zeolit trong quá trình tổng hợp [10].

3.2. Dung tích trao đổi cation của zeolit tổng hợp

Dung tích trao đổi cation (CEC) của zeolit có liên quan trực tiếp đến lưới điện tích âm thường trực (permanent charge) trên bề mặt được tạo ra do sự thay thế đồng hình của các cation (ví dụ như: Al^{3+} cho Si^{4+}) [11]. Ion H^+ tách ra từ các vị trí Bronsted và Lewis trên bề mặt zeolit có thể làm cho lưới điện tích bề mặt

trở nên âm điện hơn [12-14] và làm tăng CEC. Kết quả phân tích cho thấy zeolit tổng hợp có CEC tương đối cao ($160 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$), gấp 3,6 lần so với mẫu than bùn – Mỹ Đức – Hà Nội ($\sim 43 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$) và gấp 3,4 lần so với bentonit Cổ Định – Thanh Hóa ($\sim 47 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$). So với vật liệu ban đầu là D-BL, CEC của zeolit tổng hợp đã được cải thiện 5,3 lần ($160 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$

so với $30 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$) (hình 4). Với dung tích trao đổi cation lớn, zeolit tổng hợp có tiềm năng rất lớn trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm, đặc biệt là các ứng dụng để loại bỏ các cation trong nước. Bên cạnh đó, giá trị CEC của mẫu tổng hợp cao có thể coi là một dấu hiệu khẳng định sự hình thành của zeolit [15,16].

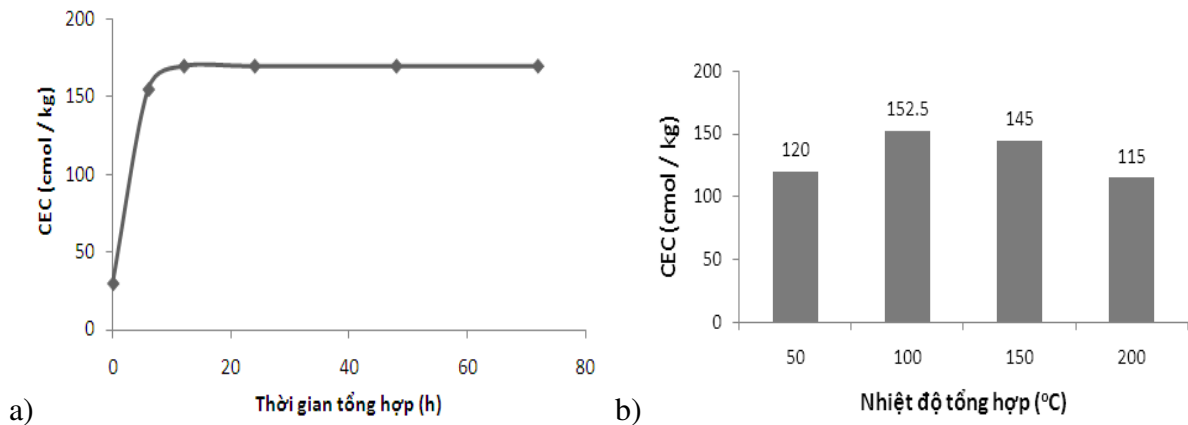


Hình 4. Dung tích trao đổi cation của D-BL và zeolit tổng hợp so với một số vật liệu khác.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ kiềm, tỷ lệ Al/Si, nhiệt độ và thời gian tổng hợp đến dung tích trao đổi cation của zeolit

Thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ tinh thể hóa và kích thước trung bình của zeolit tạo thành. Kết quả khảo sát đối với zeolit tổng hợp ở các thời gian cho thấy ít có sự khác biệt về dung tích trao đổi cation giữa các mẫu zeolit. Các mẫu zeolit có thời gian tổng hợp trên 12h đều cho giá trị CEC $\sim 170 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$ (hình 5a). Nhiệt độ cao làm áp suất phản ứng tăng theo và dẫn đến quá trình hòa tan, tái kết tinh diễn ra nhanh hơn. Nhiệt độ cao có

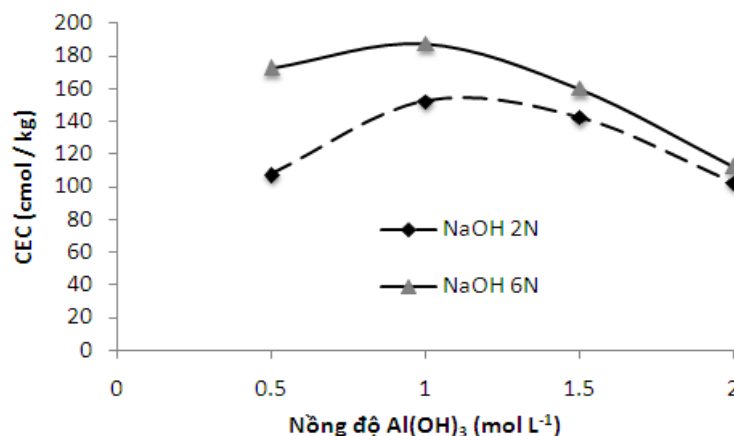
thể rút ngắn quá trình tinh thể hóa, là một giải pháp tiết kiệm kinh tế. Tuy nhiên, kết quả xác định CEC của zeolit tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy nhiệt độ tổng hợp có ảnh hưởng không tuân theo một xu hướng nhất định và CEC là cao nhất khi zeolit được tổng hợp tại 100°C (hình 5b). Cơ chế ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến khả năng trao đổi cation của zeolit là chưa rõ ràng. Tuy nhiên có thể giả định rằng nhiệt độ phản ứng quyết định phần nào đến sự tồn tại của các nhóm silanol và aluminol trên bề mặt zeolit tổng hợp và do đó ảnh hưởng đến khả năng trao đổi cation của zeolit.



Hình 5. CEC của các mẫu zeolit tổng hợp theo thời gian và nhiệt độ khác nhau.

Lượng Al^{3+} khác nhau được đưa vào trong quá trình tổng hợp góp phần tạo ra những sản phẩm zeolit có CEC khác nhau (hình 6). Khi nồng độ Al^{3+} trong môi trường tổng hợp tăng lên từ 0,5 – 1,0 N thì CEC của zeolit tạo thành trong môi trường NaOH 2N tăng tương ứng từ 108 – 153 $\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$ và trong môi trường NaOH 6N tăng tương ứng từ 173 – 188 $\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$. Tuy nhiên, khi nồng độ Al trong dung dịch tiếp tục tăng (1,0 – 2,0 N) thì CEC của zeolit được tạo ra lại có xu hướng giảm. Ở nồng độ Al^{3+} 2N, CEC của zeolit được tạo ra trong môi trường NaOH 2N giảm xuống còn 102

$\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$ và zeolit tạo ra trong môi trường NaOH 6N là 113 $\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$. Sự thay thế của Al^{3+} cho Si^{4+} dẫn đến sự mất cân bằng điện tích trong cấu trúc và được biết đến như là nguyên nhân làm tăng khả năng hấp phụ trao đổi cation của zeolit [11]. Tuy nhiên, tỷ lệ Al^{3+} quá cao có thể dẫn đến sự phá vỡ cấu trúc zeolit và làm suy giảm số lượng các nhóm silanol bề mặt. Đây có thể là nguyên nhân sụt giảm CEC của zeolit khi lượng Al^{3+} bổ sung trong quá trình tổng hợp quá lớn. Môi trường tổng hợp có nồng độ NaOH cao hơn nhìn chung tạo ra zeolit có CEC cao hơn (ở tất cả các nồng độ Al bổ sung).



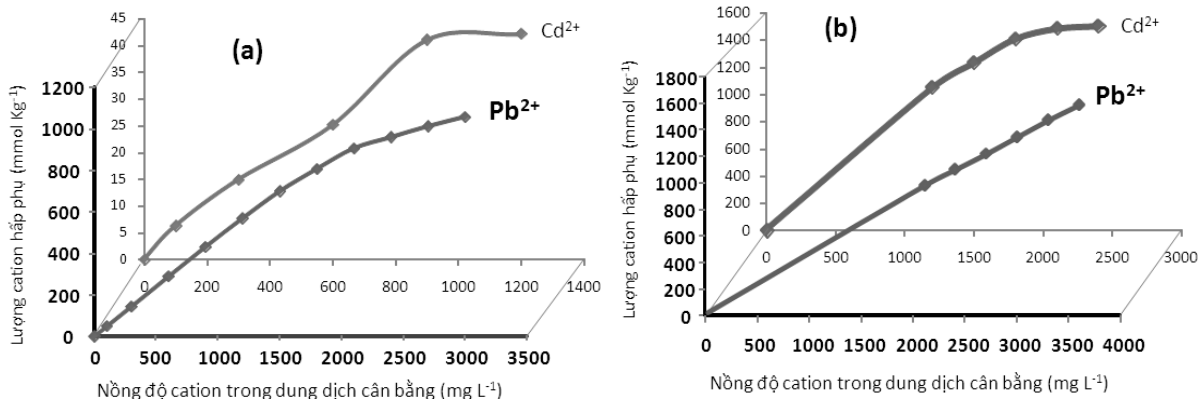
Hình 6. Tương quan giữa CEC của zeolit tổng hợp và nồng độ $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.4. Khả năng hấp phụ của zeolit tổng hợp đối với một số kim loại nặng

Cả zeolit tổng hợp và D-BL đều có khả năng hấp phụ Pb²⁺ và Cd²⁺ tương đối tốt. Khi nồng độ các cation này trong dung dịch tăng lên thì xu hướng tích lũy các kim loại trên các vật liệu này cũng tăng lên (hình 7). Lượng hấp phụ tối đa của D-BL đối với Pb²⁺ và Cd²⁺ trong các thí nghiệm đạt được lần lượt là ~1056 mmol Kg⁻¹ và ~42 mmol Kg⁻¹. Quá trình biến tính vật liệu gốc là D-BL để tạo ra zeolit đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ cation kim loại. Lượng Pb²⁺ và Cd²⁺ lần lượt là ~1633 mmol Kg⁻¹ và ~1507 mmol Kg⁻¹, tăng tương ứng gấp ~1,5 lần (Pb) và ~35 lần (Cd) so với D-BL. Trạng thái bão hòa quan sát được đối với Cd²⁺

trong khi đó khả năng hấp phụ của cả 2 vật liệu đối với Pb²⁺ vẫn chưa đạt đến mức tối đa.

Đối với các mẫu D-BL, lượng Pb²⁺ hấp phụ cao hơn đáng kể so với dung tích trao đổi cation của vật liệu (~300 mmol_c Kg⁻¹). Trong khi đó, Cd²⁺ lại cho thấy khả năng cố định trên các vị trí hấp phụ trao đổi của vật liệu rất kém. Lượng Pb²⁺ hấp phụ vượt quá dung tích trao đổi cation do sự kết tủa bề mặt tạo ra, trong khi đó Cd²⁺ thường biểu hiện ái lực hấp phụ thấp hơn so với các cation kim loại khác như Pb và Cu [17]. Đối với zeolit tổng hợp từ D-BL, lượng hấp phụ tối đa của Pb²⁺ và Cd²⁺ trong các thí nghiệm là khá tương đồng và xấp xỉ dung tích trao đổi cation của vật liệu (~1650 mmol_c Kg⁻¹).



Hình 7. Khả năng hấp phụ cation kim loại của D-BL (a), và zeolit tổng hợp (b).

4. Kết luận

Từ diatomit chứa hàm lượng lớn các oxit silic, có thể tổng hợp được zeolit nhân tạo. Trong môi trường kiềm mạnh, diatomit bị hòa tan và tái kết tinh để hình thành các tinh thể zeolit ở nhiệt độ 100°C trong bình khuấy từ có gắn sinh hàn. Sản phẩm zeolit tổng hợp có một số đặc tính như: kích thước tinh thể khá đồng đều (2-4 μm), CEC cao (~170 cmol_c Kg⁻¹). Khả năng hấp phụ rất tốt của zeolit tổng hợp đối với

một số kim loại (Pb: ~1600 mmol Kg⁻¹ và Cd: ~1500 mmol Kg⁻¹) cho thấy sản phẩm zeolit tổng hợp này có thể là một vật liệu tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý ô nhiễm.

Lời cảm ơn

Bài báo được hoàn thành dưới sự hỗ trợ kinh phí của đề tài Hợp tác theo nghị định thư với Liên bang Nga mã số 44/2010/HĐ-NĐT.

Tài liệu tham khảo

- [1] G. Bliznakov, E. Gocheva, Physicochemical properties of some Bulgarian Kieselguhrs: II. Adsorption properties of some Bulgarian Kieselguhrs. *Izv. Khim.*, 11 (1978) 142.
- [2] R.H.S. Robertson, The role of thermal analysis in mineralogical studies: Part I. *Mineral Pollut.*, 11 (1980) 3-18.
- [3] R. Goren, T. Baykara, M. Marsoglu, Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite. *Br. Ceram. Trans.* 101 (2002) 177-180.
- [4] S. Paschen, Diatomaceous earth extraction, processing and application. *Erzmetall*, 39 (1986) 158-161.
- [5] H. Arik, Synthesis of Si_3N_4 by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *J. Eur. Ceramic Soc.* 23 (2003) 2005.
- [6] S. Mendioroz, M.J. Belzunce, J.A. Pajares, Thermogravimetric study of diatomites. *J. Thermal Anal. Calorimetry* 35(1989)2097-2104.
- [7] Nguyễn Thị Thanh Huyền, Nguyễn Văn Hạnh, Trần Văn Lùng, Nghiên cứu công nghệ chế biến bột trợ lọc từ quặng diatomit mỏ Hòa Lộc, Phú Yên; *Khoa học công nghệ mô 2* (2006) 12.
- [8] P. Yuan, D.Q. Wu, H.P. He, Z.Y. Lin, The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: A combined IR and raman study. *Applied Surface Sci.* 227(1997) 30.
- [9] Y. Jia, W. Han, G. Xiong, W. Yang, A method for diatomite zeolitization through steam-assisted. *Materials Letters* 62(2008) 2400.
- [10] D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud, H. Hamdan, B. Sulikowski, Conversion of rice husk ash to zeolite beta. *J. Waste Management* 26 (10), (2006) 1173.
- [11] R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals and sorbents and molecular sieves*, Academic press, New York, 1978.
- [12] B. Ersoy, M.S. Celik, Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono-and multivalent electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials.* 55(3), (2002) 305-312.
- [13] T. Kuzniatsova, Y. Kim, K. Shqau, P.K. Dutta, H. Verweii, Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogeneous deposition of particle coatings. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3) (2007)102-107.
- [14] Y. C. Tsai, S. H. Chao, K. Wantanabe, Diversity of lactic acid bacteria in Suan – tsai and fu – tsai, traditional fermented mustard products of Taiwan. *International J of food Microbiology.* 135 (3) (2009) 203-210.
- [15] A. R. Southard, P. T. Kolesar, An exotic source of extractable potassium in some soils of northern Utah. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42 (1978) 528-530.
- [16] M. J. Taylor, R. Challoner, R. Harris, K. Packer, Solid – state n.m.r studies of the high – silica zeolite Theta – 1 zeolites. 10 (6) (1990) 539.
- [17] G.W. Brummer, J. Gerth, U. Herms, Heavy metal species, mobility and availability in soils. *J. Plant Nutrition and Soil Science* 149 (1986) 382.

Synthesis of zeolite from natural diatomite and its application to the removal of heavy metals (Pb and Cd)

Nguyen Xuan Hai, Nguyen Ngoc Minh, Kireycheva L.V., Pham Anh Hung,
Phan Dong Pha, Vu Thi Hong Ha, Duong Khanh Van

Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Diatomite collected from Bao Loc has been used to serve amorphous Si for zeolitization. Synthesized zeolit was tested for adsorption of lead and cadmium. Hydrothermal reaction at high temperature and high concentration of sodium dissolved diatomite and recrystallization process formed sodalit zeolite. Synthesized zeolite has relatively high capacity for exchange cations ($\sim 165 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$) which is 5,5 times higher than that of Bao Loc diatomite. Lead and cadmium show high affinities with synthesized zeolite. Maximum adsorption amounts of lead and cadmium are ~ 1600 and $\sim 1500 \text{ mmol Kg}^{-1}$, respectively. Thus, zeolite synthesized from natural diatomite can be a promising candidate for heavy metal removal.

Keywords: diatomite, heavy metal, removal, synthesis, zeolite.