VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Utilizing Fly Ash Industrial Waste to Synthesize Geopolymer Materials and Modifying with Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) for Enhanced Removal of Cr(VI) in Aquatic Environment

Phuong Thao[1,*], Le Thi Minh[1], Cong Tien Dung[2]

[1]*VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong Street, Cua Nam, Hanoi, Vietnam*
[2]*Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street, Dong Ngac, Hanoi, Vietnam*

Received 08th July 2025
Revised 21st October 2026; Accepted 17th November 2026

Abstract: In this study, a fly ash-based geopolymer was synthesized and subsequently modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to enhance its adsorption capacity for hexavalent chromium (Cr(VI)) in aqueous environment. The geopolymer was prepared by using NaOH as an alkali activation of fly ash with varying ratios of 5%, 7%, 10%. Under the optimized conditions of NaOH, the geopolymer material was then modified by surface functionalization with CTAB from 1% - 5% through wet impregnation. The structural and surface properties of the materials were characterized by SEM, XRD, FTIR analysis. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effects of contact time, initial Cr(VI) concentration on removal efficiency. The CTAB-modified geopolymer showed significantly higher Cr(VI) adsorption capacity compared to the unmodified material, with a maximum adsorption capacity of 5.45 mg/g. This material has pH_{pzc}=10, the adsorption process is suitable for acidic and neutral environments. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model and was best described by the Langmuir isotherm, indicating monolayer adsorption. The results suggest that CTAB modification enhances electrostatic attraction and surface accessibility, making the modified geopolymer a promising material for Cr(VI) remediation in wastewater treatment applications.

Keywords: Geopolymer, fly ash, Cr(VI), adsorption, modification, CTAB.

* Corresponding author.
E-mail address: phuongthao@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5917

Tận dụng chất thải công nghiệp tro bay để tổng hợp vật liệu geopolymer và biến tính bằng Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) nhằm nâng cao khả năng xử lý Cr(VI) trong môi trường nước

Phương Thảo[1,*], Lê Thị Minh[1], Công Tiến Dũng[2]

[1]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Cửa Nam, Hà Nội, Việt Nam*
[2]*Trường Đại học Mỏ Địa chất, 18 Phố Viên, Đông Ngạc, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 08 tháng 7 năm 2025
Chỉnh sửa ngày 21 tháng 10 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 11 năm 2026

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, tro bay là sản phẩm thải của nhà máy nhiệt điện được nghiên cứu để tổng hợp vật liệu geopolymer và sau đó biến tính bằng chất hoạt động bề mặt cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) nhằm ứng dụng xử lí chromium (Cr(VI)) trong môi trường nước. Để tổng hợp vật liệu geopolymer, NaOH được lựa chọn làm tác nhân kiềm hoạt hóa tro bay với tỉ lệ thay đổi: 5%, 7% và 10%. Tỉ lệ CTAB biến tính thay đổi từ 1%, 3% và 5%. Các vật liệu geopolymer tổng hợp được nghiên cứu hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể và nhóm chức thông qua các phương pháp SEM, XRD và FTIR. Kết quả cho thấy vật liệu geopolymer hoạt hóa NaOH 5% và biến tính bằng CTAB hàm lượng 3% có khả năng hấp phụ Cr(VI) tốt nhất với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 5,45 mg/g. Vật liệu này có pH_{pzc}=10, quá trình hấp phụ thích hợp với các môi trường acid và trung hòa. Kết quả khảo sát động học hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu tối ưu phù hợp với phương trình động học biểu kiến bậc 2. Từ các kết quả nghiên cứu bước đầu, có thể khẳng định vật liệu geopolymer từ tro bay biến tính bằng chất hoạt động bề mặt CTAB có tiềm năng ứng dụng xử lí Cr(VI) trong nước thải.

Từ khóa: Geopolymer, tro bay, Cr(VI), hấp phụ, biến tính, CTAB.

1. Mở đầu

Hiện nay có một lượng lớn chất thải rắn, phế phẩm phát sinh từ các hoạt động công nghiệp như tro bay, bùn đỏ không được sử dụng và được đổ vào các bãi chôn lấp. Theo số liệu tổng hợp từ Tập đoàn Điện lực Việt Nam (EVN), Tập đoàn Dầu khí Việt Nam (PVN), Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (TKV), cả nước hiện có 31 nhà máy nhiệt điện đốt than đang hoạt động. Năm 2023, tổng lượng tro, xỉ từ các nhà máy nhiệt điện trên cả nước là hơn 18,07 triệu tấn. Đến cuối năm 2023, tổng lượng tro, xỉ nhiệt điện đã tiêu thụ cộng dồn qua các năm trên cả nước là khoảng 83 triệu tấn - chiếm 66,2% tổng lượng phát thải từ trước tới nay. Tổng khối lượng tro, xỉ hiện lưu giữ tại bãi chứa của các nhà máy nhiệt điện vẫn còn tồn đọng tương đối lớn là 48 triệu tấn [1]. Từ đó có thể thấy, tro bay là một nguồn nguyên liệu rất dồi dào, tiềm năng. Sử dụng tro bay làm vật liệu xử lí môi trường không chỉ giúp xử lí lượng tro bay tồn đọng tại các bãi thải hàng năm mà còn có thể giúp xử lí các nguồn nước bị ô nhiễm. Điều này cũng đi đúng hướng nghiên cứu sử dụng chất thải và sản phẩm phụ làm chất hấp phụ chi phí thấp đang ngày càng được quan tâm trong những năm gần đây.

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: phuongthao@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5917

Với thành phần chính gồm nhôm oxide và silic oxide, tro bay là nguồn nguyên liệu thích hợp để tổng hợp vật liệu geopolymer, dựa trên quá trình hòa tan aluminosilicate oxide bằng cách hoạt hóa trong dung dịch kiềm để tạo thành pha vô định hình và cấu trúc mạng lưới silicoaluminate ba chiều [2]. Cấu trúc geopolymer có điện tích âm trên khung alumina-silicate chính, trong đó các ion kiềm đơn trị như Na^+ và K^+ hoạt động như các cation cân bằng điện tích, tương tự như các khoáng vật zeolite và đất sét nên vật liệu geopolymer rất có tiềm năng ứng dụng xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ trong môi trường nước [3].

Geopolymer gốc tro bay sử dụng sodium hydroxide làm chất hoạt hóa đã được nghiên cứu hấp phụ thuốc nhuộm [4, 5], chất hoạt động bề mặt anion sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) [6], hay các chất ô nhiễm vô cơ như phosphate [7] và ammonium [8]. Bên cạnh đó, geopolymer gốc tro bay cũng đã được báo cáo khả năng loại bỏ ion Cu^{2+} cao hơn nhiều so với zeolite tự nhiên và tro bay [9] đồng thời là chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ các ion kim loại cobalt và đồng khỏi dung dịch nước [10]. Geopolymer gốc tro bay cũng được cho là có tính chất hấp phụ tương tự như zeolite faujasite và được nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} [11]. Vật liệu này cũng được nghiên cứu làm vật liệu hấp phụ xử lý đồng thời các kim loại nặng trong nước thải axit mỏ với kết quả cho thấy khả năng hấp phụ giảm dần từ Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} [12].

Trong số các kim loại nặng, chromium (Cr) là một nguyên tố tương đối phổ biến trong tự nhiên, được ứng dụng trong nhiều ngành nghề và lĩnh vực. Chromium nằm ở hai dạng hóa trị: Cr(III) và Cr(VI), trong đó Cr(VI) được coi là một trong những chất ô nhiễm trong nước thải gây nguy hiểm cho sức khỏe con người và môi trường như ung thư phổi, ung thư gan, loét da, viêm da tiếp xúc,... Hấp phụ được coi là phương pháp hiệu quả để loại bỏ Cr(VI) tuy nhiên mới chỉ có một số nghiên cứu thực hiện trên vật liệu hấp phụ geopolymer. Tác giả Zhu và các cộng sự [13] chỉ ra rằng Cr(VI) có thể bị hấp phụ trên geopolymer lignin và tăng hiệu quả hấp phụ Cr(VI) khi vật liệu geopolymer được biến tính bằng nano Fe. Ngoài ra, Yu và các cộng sự [14] phát hiện ra rằng geopolymer gốc cao lanh được biến tính bằng muối ammonium bậc bốn không chỉ có thể hấp phụ Cr(VI) mà còn có thể hấp phụ đồng thời Cu(II). Trong nghiên cứu của Yi Fang và các cộng sự, 3 loại geopolymer gồm geopolymer thường, geopolymer xốp và geopolymer vi cầu được chế tạo bằng phương pháp lưu hóa huyền phù sử dụng ba sản phẩm chất thải rắn là quặng than, tro bay và xỉ lò cao được nghiên cứu khả năng hấp phụ đồng thời xanh methylene và Cr(VI). Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ của geopolymer đối với xanh methylene và potassium dichromate theo thứ tự geopolymer thường < geopolymer xốp < geopolymer vi cầu với tỷ lệ loại bỏ lần lượt lên tới 94,56% và 79,46% [15].

Để sử dụng vật liệu geopolymer hấp phụ hiệu quả các kim loại nặng dạng anion như Cr(VI), trong nghiên cứu này đã tiến hành biến tính bề mặt geopolymer gốc tro bay bằng chất hoạt động bề mặt cation Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB). Đầu nhóm $N^+(CH_3)_3$ trên CTAB sẽ tạo bề mặt tích điện dương trên geopolymer giúp tăng cường tương tác tĩnh điện với anion Cr(VI) dẫn tới nâng cao khả năng hấp phụ là mục tiêu của nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu geopolymer gốc tro bay và biến tính bằng chất hoạt động bề mặt CTAB

Tro bay - vật liệu thải từ nhà máy nhiệt điện Uông Bí được rửa sạch, sấy khô ở 80 ^oC trong 24 giờ, rồi sàng lấy kích thước < 0,5 mm để có các hạt kích thước đồng đều và loại bỏ hiện tượng vón cục. Dựa trên các nghiên cứu tổng hợp geopolymer từ tro bay đã công bố, tro bay được trộn với NaOH theo tỉ lệ 5%, 7% và 10% về khối lượng và thêm nước với tỉ lệ rắn:lỏng bằng 5:1. Trộn đều các hỗn hợp, sau đó đổ ra khuôn, dàn đều và sấy ở 60 ^oC trong 24 giờ. Sau khi khô, mẫu được nghiền và sàng qua rây kích thước mắt sàng từ 0,6-1,18 mm, đem đi rửa bằng dung dịch HCl 1N đến khi trung hòa, rồi rửa lại bằng nước cất 2 lần và sấy trong 24 giờ ở 80 ^oC thu được các vật liệu G1, G2,

G3 tương đương với tỉ lệ NaOH hoạt hóa 5%, 7% và 10%.

Vật liệu geopolymer tạo thành được khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ Cr(VI) để thu được vật liệu có tỉ lệ NaOH hoạt hóa tối ưu. Sau đó từ vật liệu tối ưu tiến hành biến tính tiếp bằng cách lắc với chất hoạt động bề mặt CTAB trong 24 giờ với tỉ lệ 1%, 3%, 5% và được kí hiệu là GC1, GC2, GC3 tương ứng.

2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ Cr(VI)

Quá trình hấp phụ được thực hiện theo mẻ, với tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 mL/0,5 g tại pH trung tính và ở nhiệt độ phòng. Dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ (mg/g), C_0 là nồng độ Cr(VI) ban đầu trước khi hấp phụ (mg/L), C_e là nồng độ Cr(VI) khi đạt trạng thái cân bằng (mg/L), V là thể tích dung dịch hấp phụ (L) và m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Để xác định thời gian cân bằng hấp phụ, quá trình hấp phụ được thực hiện trong các khoảng thời gian khác nhau từ 0,5 giờ đến 24 giờ ở nhiệt độ phòng, nồng độ Cr(VI) ban đầu bằng 40 mg/L. Quá trình hấp phụ coi như đạt cân bằng khi có số liệu tại ba thời điểm cuối dao động quanh một con số (hay sai lệch giữa 2 số cuối không quá 2%).

Quá trình xây dựng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu geopolymer tối ưu được tiến hành với nồng độ dung dịch Cr(VI) nghiên cứu từ 20 đến 1000 mg/L, tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 ml/0,5 gam tại thời gian cân bằng hấp phụ, ở pH trung tính và điều kiện nhiệt độ phòng.

Hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được nghiên cứu gồm Langmuir và Freundlich. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có dạng:

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

Trong đó: q_e: dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); q_{max}: dung lượng hấp phụ cực đại tính theo lý thuyết (mg/g); C_e: nồng độ chất bị hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng (mg/L); K_L: hằng số hấp phụ Langmuir, biểu thị khả năng của chất hấp phụ liên kết với bề mặt hấp phụ. Để xác định các hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách chuyển phương trình trên thành phương trình đường thẳng:

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

Đối với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich, với giả thiết bề mặt hấp phụ không hoàn toàn đồng nhất, sự hấp phụ trên trung tâm hoạt động tỉ lệ với hàm số mũ của nồng độ, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn bằng phương trình: $q_e = K_f C_e^{1/n}$

Trong đó: q_e, C_e là dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng; K_f: là hằng số hấp phụ Freundlich phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bề mặt và các yếu tố khác; n: là hằng số chỉ sự phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1. Đường tuyến tính Freundlich có dạng:

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n)\ln C_e.$$

Mô hình động học hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu geopolymer tối ưu được xây dựng bằng cách tiến hành quá trình hấp phụ dung dịch Cr(VI) với nồng độ từ 20 đến 1000 mg/L trong thời gian từ 0,5-24 giờ, tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 ml/0,5 g ở pH trung tính và điều kiện nhiệt độ phòng. Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất có dạng:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1.t$$

Trong đó:

q_e, q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng và thời điểm t (h).

$k_1(h^{-1})$ là hằng số tốc độ của quá trình động học hấp phụ bậc nhất.

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 có dạng:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Với k_2: là hằng số tốc độ của quá trình động học hấp phụ bậc 2 (mg/g.h).

2.3. Xác định pH tại điểm đẳng điện của vật liệu

Giá trị pH tại điểm đẳng điện (Point of zero charge – pH_{pzc}) là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu trung hòa về điện. Phương pháp xác định dựa trên giả thiết các proton H^+ và các nhóm hydroxyl OH^- là các ion quyết định điện tích, điện tích bề mặt của vật liệu phụ thuộc vào pH của dung dịch. Giá trị pH tại điểm đẳng điện được xác định bằng cách cho vào các bình tam giác 50 mL dung dịch NaCl 0,01 M. Giá trị pH ban đầu của dung dịch (pH_i) được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 2 đến 12 bằng HCl 0,1 M hay NaOH 0,1 M. Sau khi cho 0,5g vật liệu vào mỗi bình tam giác trên và lắc trong 24 giờ, để lắng, lọc bằng giấy lọc, đo lại các giá trị pH gọi là pH_f sẽ xác định được $\Delta pH = pH_f - pH_i$. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa ΔpH và pH_i sẽ cắt trục hoành tại pH_{pzc}.

2.4. Phương pháp phân tích

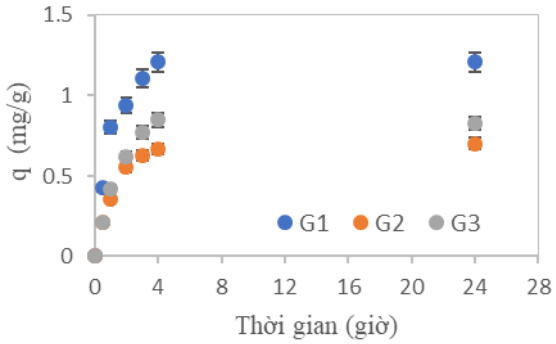
Nồng độ Cr(VI) được xác định theo phương pháp Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7939:2008 (ISO 18412: 2005) [16]. Nguyên tắc đo của phương pháp dựa trên phản ứng Chromium (VI) oxy hóa 1,5-diphenylcarbazite thành 1,5-diphenylcarbazone dưới dạng phức chromium mầu đỏ tím. Mối tương quan giữa độ hấp thụ của phức và nồng độ Cr (VI) là tuyến tính. Bằng cách đo độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 540 nm sẽ xác định được nồng độ Cr(VI) tương ứng thông qua đường chuẩn. Mỗi phép đo được thực hiện ba lần và lấy kết quả trung bình.

Các phương pháp phân tích hình thái bề mặt vật liệu, thành phần vật liệu, đặc trưng cấu trúc và nhóm chức được sử dụng gồm kính hiển vi điện tử quét SEM, phổ nhiễu xạ Rơnghen XRD và phổ hồng ngoại FT-IR được đo trên các thiết bị tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp vật liệu geopolymer gốc tro bay và khả năng biến tính bằng chất hoạt động bề mặt CTAB

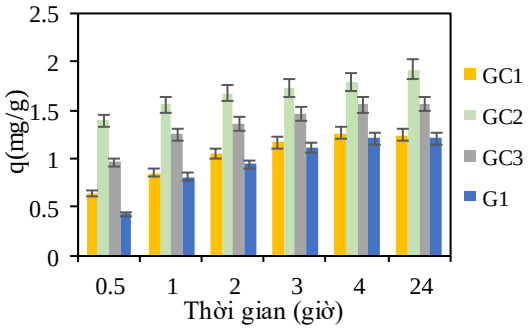
Vật liệu geopolymer được tổng hợp từ tro bay bằng tác nhân kiềm NaOH hoạt hóa với ba tỉ lệ 5%, 7% và 10% được kí hiệu G1, G2, G3 tương ứng. Kết quả khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ của ba vật liệu tạo thành được biểu diễn trên hình 1 cho thấy vật liệu G1 với tỉ lệ NaOH 5% hoạt hóa có khả năng hấp phụ Cr(VI) tốt nhất. Khi tăng hàm lượng kiềm, khả năng hấp phụ giảm, điều này có thể do hàm lượng kiềm cao khiến quá trình hòa tan Al_2O_3 và SiO_2 diễn ra mạnh dẫn đến khả năng tạo mạng geopolymer quá nhanh, vật liệu tạo thành chắc đặc, ít khe trống nên giảm khả năng hấp phụ.



Hình 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ NaOH đến khả năng hấp phụ Cr(VI).

Từ kết quả ảnh hưởng của tỉ lệ kiềm NaOH, vật liệu G1 được tổng hợp từ tro bay hoạt hóa kiềm 5% được sử dụng để biến tính bằng chất hoạt động bề mặt CTAB với ba tỉ lệ 1%, 3% và 5% thu được các vật liệu GC1, GC2, GC3 tương ứng. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Cr(VI) trên các vật liệu biến tính được thể hiện trên Hình 2 cho thấy vật liệu GC2 với tỉ lệ CTAB 3% có khả năng hấp phụ tốt nhất và gần gấp đôi vật liệu geopolymer chỉ hoạt hóa kiềm. Rõ ràng, việc biến tính bằng chất hoạt động bề mặt cation CTAB đã giúp tạo ra bề mặt dương giúp tăng ái lực hấp phụ với anion Cr(VI). Tuy nhiên, nếu tăng tỉ lệ CTAB lớn hơn 3% có khả năng gây bít mao quản hoặc quá hàm lượng hấp phụ được trên vật liệu nên bị rửa trôi.

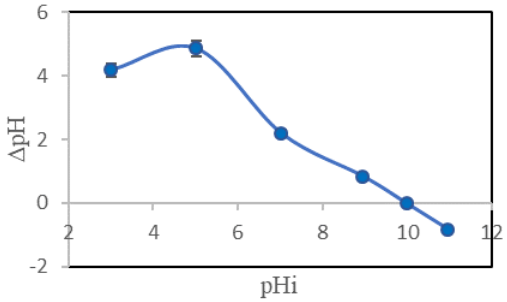
Như vậy, có thể xác định được điều kiện tổng hợp và biến tính cho vật liệu geopolymer tối ưu là tro bay được hoạt hóa bằng NaOH 5% và sau đó biến tính với CTAB 3%. Từ kết quả trên cũng cho thấy vật liệu đạt cân bằng hấp phụ sau 4 giờ.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng CTAB biến tính đến khả năng hấp phụ Cr(VI)

3.2. Kết quả xác định pH_{pzc} trên bề mặt vật liệu geopolymer biến tính CTAB

Từ đồ thị xác định pH_{pzc} trên Hình 3 cho thấy vật liệu tối ưu GC2 có pH tại điểm đẳng điện là 10. Điều này nghĩa là với pH nhỏ hơn 10, bề mặt vật liệu mang điện tích dương và pH trên 10, bề mặt vật liệu tích điện âm. Trong khi, Cr(VI) có các dạng tồn tại khác nhau phụ thuộc vào điều kiện pH. Ở pH = 2-4, Cr(VI) tồn tại dưới dạng $HCrO_4^-$ và $Cr_2O_7^{2-}$. Ở pH trên 4, Cr(VI) tồn tại hoàn toàn ở dạng $HCrO_4^-$. Ở pH lớn hơn 8, Cr(VI) tồn tại dưới dạng CrO_4^{2-}.



Hình 3. Đồ thị xác định pH_{pzc} của vật liệu geopolymer biến tính CTAB.

Như vậy, quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu GC2 có thể giải thích bằng tương tác tĩnh điện giữa bề mặt tích điện dương trên vật liệu GC2 với các dạng tồn tại anion của Cr(VI):

$GC2^+ + HCrO_4^- \rightarrow GC2HCrO_4$

$2GC2^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow (GC2)_2CrO_4$

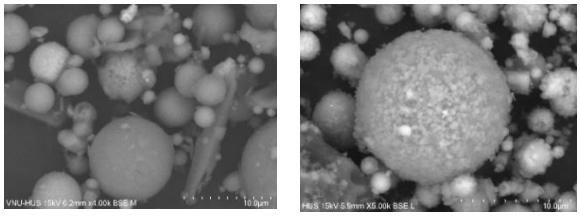
$2GC2^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow (GC2)_2Cr_2O_7$

Điều này cho thấy vật liệu GC2 phù hợp để hấp phụ Cr(VI) trong nước thải công nghiệp (thường có pH từ 2-7).

3.3. Kết quả xác định hình thái bề mặt, đặc trưng cấu trúc và thành phần vật liệu

3.3.1. Hình thái bề mặt vật liệu qua kính hiển vi điện tử quét SEM

Sau khi tro bay được kích hoạt kiềm, xảy ra quá trình hòa tan của vật liệu aluminosilicate trong dung dịch kiềm tạo thành silica tự do và đơn vị tứ diện alumina, sau đó đến quá trình vận chuyển, tạo gel của vật liệu thông qua phản ứng ngưng tụ của alumina và silica hydroxyl để tạo thành pha gel geopolymer vô cơ. Và cuối cùng khi pha gel cứng lại, nó ngưng tụ để tạo thành một mạng lưới silicoaluminate ba chiều hình thành geopolymer [6]. Từ hình ảnh SEM trên hình 4, ta thấy vật liệu geopolymer sau khi được hoạt hóa NaOH và biến tính bằng CTAB (hình 4b) đã có những khác biệt rõ rệt về hình thái bề mặt so với tro bay (Hình 4a), từ vật liệu tro bay nhẵn đã được bao phủ bởi lớp geopolymer trên bề mặt.

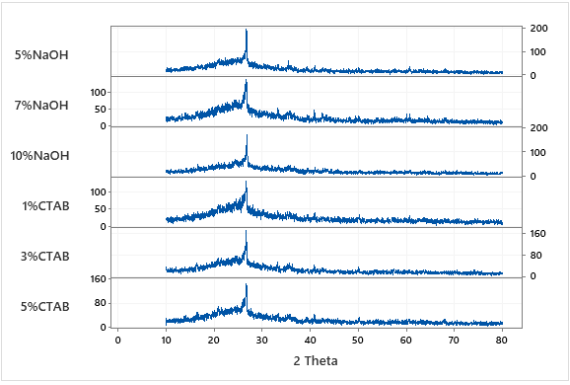


a) b)

Hình 4. Hình ảnh bề mặt của a) tro bay và b) GC2 qua kính hiển vi điện tử quét SEM.

3.3.2. Đặc trưng cấu trúc vật liệu qua giản đồ nhiễu xạ Rơnghen

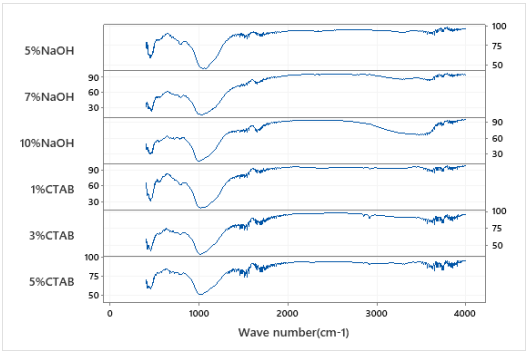
Trên Hình 5 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ XRD của các vật liệu tổng hợp được. Kết quả cho thấy dải vô định hình của gel aluminosilicate (N-A-S-H gel) đặc trưng của geopolymer ở vị trí 2 theta ~27◦ [14] có mặt ở tất cả các vật liệu kích hoạt kiềm từ 5% đến 10% chứng tỏ rằng mạng lưới geopolymer đã hình thành. Cũng có thể quan sát thấy rằng các mẫu XRD của vật liệu sau khi biến tính CTAB cũng tương tự như geopolymer gốc, chứng tỏ cấu trúc geopolymer vô định hình đã hình thành tốt và vật liệu geopolymer đã được tổng hợp thành công, việc đưa thêm CTAB không ảnh hưởng gì tới cấu trúc vật liệu.



Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ XRD của các vật liệu geopolymer tổng hợp được.

3.3.3. Đặc trưng nhóm chức vật liệu qua phổ hồng ngoại FT-IR

Phổ FT-IR của các vật liệu tổng hợp được biểu diễn trên Hình 6.



Hình 6. Phổ FT-IR của các vật liệu geopolymer tổng hợp được.

Các dải hấp thụ điển hình quan sát được ở 1088 cm^{-1} và 1095 cm^{-1} tương ứng với các dao động kéo dài không đối xứng của Si–O–T (T = Si hoặc Al). Các pic giữa 730 và 833 cm^{-1} là do sự kéo dài không đối xứng của tứ diện Al hoặc Si trong cấu trúc polymer của geopolymer hoặc liên kết Si–O–T (Al hoặc Si) trong tro bay. Các dải xuất hiện ở 462 cm^{-1} và 563 cm^{-1} được quy cho sự uốn cong O–Si–O và Si–O-T và dao động kéo dài Si–O–Si. Hơn nữa, sự xuất hiện của dải 563 cm^{-1} cũng có thể được tạo ra bởi dao động kéo dài đối xứng của Si–O–Al của mullite chứa trong vật liệu thô, vốn không biến mất hoàn toàn sau quá trình trùng hợp [17]. Phổ hồng ngoại FT-IR đã chỉ ra được những đỉnh đặc trưng của geopolymer. Điều nay chứng tỏ, geopolymer đã được tổng hợp thành công. Với các mẫu vật liệu biến tính bằng CTAB, các đỉnh hấp thụ tại 2920 cm^{-1} và 2850 cm^{-1} cho thấy sự hiện diện của $–CH_n$, chứng tỏ sự có mặt của cation ammonium bậc 4 (CTA^+). Đồng thời, các đỉnh đặc trưng của geopolymer vẫn có thể quan sát thấy trong các mẫu biến tính CTAB đã chứng minh rằng cấu trúc của vật liệu chỉ có thêm nhóm CTA^+ vào geopolymer.

3.4. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt và động học hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu tối ưu

3.4.1. Xây dựng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là mô hình toán học mô tả sự phân bố của hàm lượng Cr(VI) trong nước, dựa trên các giả định liên quan đến tính đồng nhất/không đồng nhất của vật liệu hấp phụ. Từ kết quả thực nghiệm, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được xây dựng với kết quả thu được tóm tắt trên Bảng 1.

Bảng 1. Hằng số hấp phụ và hệ số hồi quy các phương trình tuyến tính Langmuir và Freundlich mô tả quá trình hấp phụ Cr(V)) trên vật liệu geopolymer biến tính CTAB

Langmuir			Freundlich		
Q_{max} (mg/g)	K_L	R^2	K_f	n	R^2
5,45	0,33	0,9941	2,49	2,57	0,9396

Với hệ số hồi quy R^2 của hai phương trình tuyến tính Langmuir và Freundlich thu được lần lượt là 0,9941 và 0,9396 cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn mô hình Freundlich khi mô tả quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu tối ưu. Như vậy, quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu tối ưu là hấp phụ đơn lớp, các phân tử bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định và bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các tiểu phân là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh [18]. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu xác định được là

5,45 mg/g; cao hơn so với vật liệu geopolymer thông thường GGP (4,4 mg/g) nhưng còn khá khiêm tốn so với vật liệu geopolymer xốp PGP (14,76 mg/g) và geopoplymer vi cầu MGP (23,01 mg/g) [15]; lignin biến tính nano sắt (65,83 mg/g) [13] hay geopolymer gốc cao lanh biến tính CTAB (61,30 mg/g) [14]. Kết quả này cho thấy đã chứng minh được vai trò của CTAB tuy nhiên cần các nghiên cứu tiếp theo cải thiện quy trình biến tính để tăng thêm tác nhân mang điện tích dương này giúp nâng cao khả năng hấp phụ Cr(VI).

3.4.2. Xây dựng mô hình động học hấp phụ.

Động học quá trình hấp phụ đã được đánh giá thông qua 2 mô hình động học biểu kiến bậc nhất và bậc hai. Dựa vào số liệu thực nghiệm về ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cr(VI) ban đầu, hồi qui tuyến tính các giá trị $\ln(q_e–q_t)$ theo t đối với mô hình biểu kiến bậc nhất, và các giá trị $(1/q_t)$ theo t của mô hình biểu kiến bậc 2 được xây dựng với kết quả các tham số động học và hệ số hồi quy được trình bày ở Bảng 2 và đồ thị biểu diễn trên hình 7, 8. Có thể thấy, giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán được từ các phương trình động học biểu kiến bậc 2 đều gần so với giá trị thực nghiệm hơn phương trình động học biểu kiến bậc 1, với hệ số hồi quy phương trình động học bậc 2 đạt từ 0,9979-0,9999 so với phương trình động học bậc 1 là 0,7688-0,9923. Vì vậy, có thể kết luận phương trình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp với quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu geopolymer biến tính CTAB.

Bảng 2. Các tham số động học và hệ số hồi quy mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 mô tả quá trình hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu geopolymer biến tính CTAB

C(mg/L)	$q_{e,exp}$(mg/g)	Động học biểu kiến bậc 1			Động học biểu kiến bậc 2		
		k_1(1/h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
22	0,93	0,332	0,864	0,7688	0,463	1,014	0,9979
56	1,84	0,501	1,565	0,9710	0,617	1,900	0,9999
115	2,15	0,55	1,969	0,9923	0,446	2,242	0,9995
326	3,47	0,769	3,619	0,9869	0,347	3,589	0,9992

4. Kết luận

Từ nguồn nguyên liệu phế thải công nghiệp tro bay, vật liệu geopolymer đã được tổng hợp thành công với tỉ lệ tối ưu của tác nhân kiềm hoạt hóa NaOH là 5%. Quá trình biến tính bề mặt bằng CTAB vẫn giữ nguyên cấu trúc geopolymer nhưng đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ đối với anion Cr(VI) nhờ tăng cường tương tác tĩnh điện. Quá trình hấp phụ Cr(VI) trên geopolymer gốc tro bay biến tính CTAB 3% đạt cân bằng hấp phụ sau 4 giờ, phù hợp với môi trường pH từ 2-7, đươc mô tả tốt bởi phương trình động học biểu kiến bậc 2 và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 5,45 mg/g.

Tài liệu tham khảo

[1] https://thongke.cesti.gov.vn, Thermal Power Plant Fly ash - From Industrial Byproduct to Development Resource, posted on May 20th, 2025 (in Vietnamese), https://thongke.cesti.gov.vn/an-pham-thong-ke/thong-tin-chuyen-de-khoa-hoc-cong-nghe-va-doi-moi-sang-tao/1387-tro-xi-nhiet-dien-tu-phu-pham-cong-nghiep-den-tai-nguyen-phat-trien.

[2] A. S. Ahmer, R. S. Muhammad, I. K. Muhammad, E. R. Nurul, Z. Muhammad, M. Zakaria, S. John, A. A. Khairun, A Review on Geopolymers as Emerging Materials for the Adsorption of Heavy Metals and Dyes, Journal of Environmental Management, Vol. 224, 2018, pp. 327-339, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046.

[3] T. H. Tan, K. H. Mo, T. C. Ling, S. H. Lai, Current Development of Geopolymer as

Alternative Adsorbent or Heavy Metal Removal, Environmental Technology Innovation, Vol. 18, 2020, article 100684, https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100684.

[4] L. Li, S. Wang, Z. Zhu, Geopolymeric Adsorbents from Fly Ash for Dye Removal from Aqueous Solution, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 300, No. 1, 2006, pp. 52-59, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.062.

[5] S. E. Abo Sawan, M. F. Zawrah, Fabrication of Geopolymer from Fly Ash: its Performance as Fire-Resistant Material and Dye Removal from Aqueous Solution, Journal of Material Engineering and Performance, Vol. 34 No. 22, 2025, pp.27254-27266, https://doi.org/10.1007/s11665-025-11191-9.

[6] A. A. Siyal, M. R. Shamsuddin, N. E. Rabat, M. T. Zulfiqar, Z. Man, A. Low, Fly Ash Based Geopolymer for the Adsorption of Anionic Surfactant from Aqueos Solution, Journal of Cleaner Production, Vol. 229, 2019, pp. 232-243, https://doi.org/10.1016/j.

[7] R. Bala, D. Arora, A. Singh, A. Yadav, R. Dhankhar, S. K. Chhikara, Evaluating the Applicability of Geopolymer Fly Ash as an Adsorbent for Phosphate Removal, Oriental Journal of Chemistry, Vol. 41 No. 1, 2025, pp. 66-78, https://doi.org/10.13005/ojc/410107.

[8] T. T. Hoai, N. T. Tue, L. V. Dung, M. T. Nhuan, Potential of Ammonium Adsorption of Coal Fly Ash-Based Porous Geopolymer Granules, IOP Conference Series Earth and Environmental Science, Vol. 1383 No. 012013, 2024, pp. 1-8, https://doi.org/10.1088/1755-1315/1383/1/012013.

[9] S. Wang, L. Li, Z. H. Zhu, Solid-State Conversion of Fly Ash to Effective Adsorbents for Cu Removal from Wastewater, Journal of Hazardous Materials, Vol. 139, No. 2, 2007, pp. 254-259, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.018.

[10] M. N. Mužek, S. Svilović, M. Ugrina, J. Zelić, Removal of Copper and Cobalt Ions by Fly Ash-Based Geopolymer from Solutions-Equilibrium Study, Desalination and Water Treatment, Vol. 57 No. 23, 2016, pp. 10689-10699, https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1040077.

[11] Y. Liu, C. Yan, Z. Zhang, H. Wang, S. Zhou, W. Zhou, A Comparative Study on Fly Ash, Geopolymer and Faujasite Block for Pb Removal from Aqueous Solution, Fuel, Vol. 185, 2016, pp. 181-189, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.116.

[12] G. Y. Shi, Fly Ash-Based Geopolymer as Innovative Material for Environmental Applications, Graduate Theses and Dissertations, 2019, pp. 17781. https://lib.dr.iastate.edu/etd/17781.

[13] Y. Zhu, W. Shi, H. Gao, Ch. Li, W. Liang, Y. Nie, C. Shen, S. Ai, A Novel Aminated Lignin/Geopolymer Supported with Fe Nanoparticles for Removing Cr(VI) and Naphthalene: Intermediates Promoting the Reduction of Cr(VI), Science of The Total Environment, Vol. 866, 2023, article 161379, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161379.

[14] Z. Yu, W. Song, J. Li, Q. Li, Improved Simultaneous Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) of Organic Modified Metakaolin-based Geopolymer, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 13, Issue 3, 2020, pp. 4811-4823, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.001.

[15] Y. Fang, L. Yang, F. Rao, K. Zhang, Z. Qin, Z. Song, Z. Na, Behaviors and Mechanisms of Adsorption of MB and Cr(VI) by Geopolymer Microspheres under Single and Binary Systems, Molecules, Vol. 29 No. 7, 2024, Article 1560, https://www.mdpi.com/1420-3049/29/7/1560#.

[16] Vietnam National Standard TCVN7939:2008 (ISO 18412:2005) on Water Quality - Determination of Chromium (VI) - Photometric Method for Lightly Contaminated Water (in Vietnamese).

[17] C. J. Li, Y. J. Zhang, H. Chen et al., Development of Porous and Reusable Geopolymer Adsorbents for Dye Wastewater Treatment, Journal of Cleaner Production, Vol. 348, 2022, Article 131278, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131278.

[18] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, Journal of Chemistry, 2017, pp. 1-11, https://doi.org/10.1155/2017/3039817.