Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Khoa học Tự nhiên 2023, 7(3):2706-2720

Open Access Full Text Article

Bài nghiên cứu

Tổng hợp zeolite NaA và NaY từ cao lanh dùng làm vật liệu hấp phụ loại bỏ Ni^{2+} và Co^{2+} trong nước

Nguyễn Hoài Phương Duy[1,2], Nguyễn Phước Hiếu[1,2], Lê Thanh Quang[3], Phạm Cao Thanh Tùng[3], Lê Tự Thành[1,2,*]

Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Các ion kim loại nặng có thể ảnh hưởng đến sinh vật và sức khỏe con người nếu không được xử lý triệt để trước khi thải ra môi trường. Trong số các phương pháp xử lý kim loại, hấp phụ đang được áp dụng rộng rãi nhờ vào tính đơn giản và hiệu quả. Zeolite NaA và NaY là loại vật liệu hấp phụ có khả năng loại bỏ tốt các ion kim loại, tuy nhiên, giá thành của hai loại zeolite này tổng hợp từ nguồn hóa chất tinh khiết còn khá cao. Bài báo trình bày việc tổng hợp zeolite NaA và NaY từ cao lanh, một nguồn nguyên liệu sẵn có và giá rẻ. Kết quả khảo sát cho thấy cao lanh sau khi được xử lý nhiệt bằng cách nung ở 500°C trong 3 giờ có thể được sử dụng làm nguồn nhôm và silic cho tổng hợp zeolite. Zeolite NaA và NaY đã được tổng hợp bằng phản ứng thủy nhiệt ở 100°C trong 24 giờ. Zeolite NaA được tổng hợp với tỷ lệ thành phần mol hỗn hợp phản ứng $1{,}0Al_2O_3/2{,}0SiO_2/1{,}6Na_2O/76H_2O$ và zeolite NaY được tổng hợp với tỷ lệ $1{,}0Al_2O_3/3{,}7SiO_2/2{,}7Na_2O/76H_2O$ với sự bổ sung nguồn silic từ tro bay công nghiệp. Kết quả phân tích XRD cho thấy sản phẩm zeolite NaA và NaY tổng hợp từ cao lanh có các đỉnh nhiễu xạ trùng khớp với các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu zeolite NaA và NaY chuẩn. Zeolite NaA và NaY sau khi tổng hợp được sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ Ni^{2+} và Co^{2+} trong môi trường nước. Zeolite NaY đạt dung lượng hấp phụ cao nhất là 56,5 mg/g và 58,2 mg/g đối với lần lượt Ni^2 và Co^{2+}. Zeolite NaA cho thấy hiệu quả xử lý kim loại cao hơn zeolite NaY, với dung lượng hấp phụ cao nhất đối với Ni^{2+} và Co^{2+} lần lượt là 80 mg/g và 123,2 mg/g. Dữ liệu thu được từ thực nghiệm phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, kết quả này cho thấy quá trình xử lý của các ion Ni^{2+} và Co^{2+} trên zeolite NaA và NaY là quá trình hấp phụ hóa học đơn lớp.

Từ khoá: zeolite, cao lanh, kim loại nặng, vật liệu xốp, vật liệu hấp phụ

[1]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM*

[2]*Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh*

[3]*Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Liên hệ

Lê Tự Thành, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: letuthanh@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 24-3-2023
- Ngày chấp nhận: 23-8-2023
- Ngày đăng: 30-9-2023

DOI :

https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i3.1274

Check for updates

Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

VNUHCM PRESS

MỞ ĐẦU

Sự tồn tại của các ion kim loại nặng trong môi trường hiện vẫn là một trong những vấn đề đang được quan tâm. Các ion kim loại nặng có thể được phát thải ra môi trường từ các ngành công nghiệp khai khoáng, luyện kim, xi mạ, sản suất pin, ắc quy. Một số ion kim loại nặng như Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} có khả năng hòa tan trong nước, không bị phân hủy sinh học và có thể tích lũy trong đất, sinh vật, đặc biệt là tích lũy trong các loại cây lương thực[1,2]. Vì vậy nếu không được xử lý triệt để, các ion kim loại nặng sau khi phát thải ra môi trường sẽ gây nhiều ảnh hưởng tiêu cực đến sinh vật, các hệ sinh thái cũng như sức khỏe con người[3].

Đã có nhiều phương pháp được pháp triển và sử dụng nhằm loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước thải như keo tụ điện hóa, điện phân, kết tủa hóa học, lọc màng, hấp phụ, trao đổi ion, oxy hóa bậc cao. Trong các phương pháp này, hấp phụ đang là phương pháp được sử dụng phổ biến do công nghệ đơn giản, dễ áp dụng và hiệu suất xử lý cao[3].

Zeolite là một loại vật liệu xốp có cấu trúc tinh thể với hệ thống các vi mao quản xác định. Dựa vào thành phần cấu tạo và cấu trúc mà các loại zeolite được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau[4]. Zeolite tự nhiên như clinoptilolite và mordenite từ lâu đã được sử dụng làm vật liệu hấp phụ để xử lý loại bỏ các ion kim loại nặng như Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} trong môi trường nước[1,5–9]. Tuy nhiên, do thành phần hóa học của zeolite tự nhiên còn lẫn nhiều tạp chất như quartz, smectite, mica nên dung lượng hấp phụ của các loại zeolite này còn chưa cao[1,6].

Nhiều nghiên cứu đã khảo sát khả năng xử lý hấp phụ kim loại nặng của vật liệu zeolite tổng hợp, trong đó zeolite NaA và NaY là hai loại zeolite nhận được nhiều sự quan tâm do có tỷ lệ Si/Al thấp nên dung lượng trao đổi ion cao. Thông thường vật liệu zeolite tổng hợp từ nguồn hóa chất tinh khiết nên độ đồng nhất và dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng cao hơn hẳn so với zeolite tự nhiên. Tuy nhiên, zeolite tổng hợp từ nguồn hóa chất tinh khiết có giá thành cao, làm hạn chế khả năng sử dụng vật liệu này trong thực tế[10–12].

Trích dẫn bài báo này: Duy N H P, Hiếu N P, Quang L T, Tùng P C T, Thành L T. **Tổng hợp zeolite NaA và NaY từ cao lanh dùng làm vật liệu hấp phụ loại bỏ Ni^{2+} và Co^{2+} trong nước**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(3):2706-2720.

Vì vậy, tổng hợp zeolite NaA từ NaY từ các nguồn nguyên liệu giá rẻ là một giải pháp hứa hẹn trong việc làm giảm giá thành của sản phẩm zeolite.

Cao lanh là một khoáng vật có thành phần chủ yếu là silic oxide và nhôm oxide. Hai thành phần này cũng là những nguyên liệu chính cho quá trình tổng hợp zeolite. Hiện nay, đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới tổng hợp zeolite, đặt biệt là zeolite NaA và NaY từ nguồn nguyên liệu giá rẻ này bằng phương pháp thủy nhiệt. Tuy nhiên trong các nghiên cứu này, để tổng hợp được vật liệu zeolite cao lanh phải được nung ở nhiệt khoảng 600–950°C và hỗn hợp phản ứng thường chứa lượng kiềm cao [13,14]. Hai yếu tố kể trên là những hạn chế của các nghiên cứu trước đây trong việc tiêu tốn năng lượng khi hoạt hóa cao lanh và quá trình rửa loại bỏ kiềm dư trong sản phẩm phản ứng. Cũng cùng loại nghiên cứu này, bài báo trình bày việc khảo sát một cách hệ thống khả năng tổng hợp zeolite NaA và NaY từ nguồn nguyên liệu cao lanh công nghiệp và tro bay. Các thông số về nhiệt độ và thời gian hoạt hóa cao lanh, tỷ lệ sử dụng NaOH phù hợp, tỷ lệ bổ sung SiO_2 thông qua tro bay được khảo sát nhằm tìm được điều kiện tốt nhất để tổng hợp zeolite NaA và NaY có tinh thể cao. Sản phẩm zeolite tổng hợp được sử dụng cho hấp phụ loại bỏ các ion Ni^{2+} và Co^{2+} trong môi trường nước. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ bao gồm thời gian hấp phụ và nồng độ của các ion kim loại đã được khảo sát.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: cao lanh, sodium hydroxide (NaOH $\geq$ 96%) , tro bay (từ các nguồn nguyên liệu công nghiệp có sẵn trên thị trường trong nước), cobalt chloride ($CoCl_2.6H_2O \geq$ 99%), nickel chloride ($NiCl_2.6H_2O \geq$ 99%) (Guangdong Guanghua, Trung Quốc). Các hóa chất được sử dụng trực tiếp sau khi mua và không qua bước tinh chế nào thêm.

Phương pháp xử lý nhiệt cao lanh

Trong nghiên cứu này, nguyên liệu cao lanh trước khi sử dụng được phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Trước khi được sử dụng trong trong tổng hợp zeolite, cao lanh được nung ở các nhiệt độ khảo sát 400–600°C trong 3 giờ.

Phương pháp tổng hợp zeolite NaA

Zeolite NaA được tổng hợp từ cao lanh, NaOH và nước cất theo phương pháp thủy nhiệt với tỷ lệ thành phần mol hỗn hợp phản ứng 1,0 Al_2O_3/2,0 SiO_2/1,2 Na_2O/76 H_2O. Tỷ lệ này được lựa chọn dựa trên kết quả phân tích thành phần cao lanh và nghiên cứu tổng hợp zeolite NaA trước đây [15]. Đầu tiên, 0,96 g NaOH (tương ứng với tỷ lệ 1,2 Na_2O) được hòa tan bằng 13,68 g nước cất trong cốc nhựa, sau đó 2,2 g cao lanh được thêm vào cốc để tạo thành hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp này được già hóa trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau thời gian già hóa, hỗn hợp phản ứng được chuyển vào bình phản ứng bằng thép có lõi teflon. Phản ứng thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ 100°C, thời gian phản ứng 24 giờ. Sau thời gian phản ứng, sản phẩm được thu hồi và lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH 7. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tạo thành zeolite NaA được khảo sát trong nghiên cứu này bao gồm nhiệt độ nung cao lanh, và tỷ lệ mol Na_2O trong thành phần hỗn hợp phản ứng là 1,2–4,2 với mục đích lựa chọn được tỷ lệ tốt nhất, đảm bảo thu được sản phẩm zeolite tinh thể cao và thuận lợi trong công đoạn rửa loại NaOH dư trong sản phẩm sau phản ứng. Sản phẩm zeolite NaA được bảo quản trong nước cất. Trước khi sử dụng, zeolite NaA được sấy khô ở 105°C trong 8 giờ.

Phương pháp tổng hợp zeolite NaY

Zeolite NaY được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt từ nguồn hóa chất cao lanh, tro bay, NaOH và nước cất với tỷ lệ thành phần mol hỗn hợp phản ứng là 1,0 Al_2O_3/3,0 SiO_2/1,2 Na_2O/76 H_2O. Đầu tiên, hòa tan hoàn toàn 0,96 g NaOH (tương ứng với tỷ lệ mol 1,2 Na_2O) bằng 13,68 g nước cất trong cốc nhựa, sau đó thêm 0,59 g tro bay vào dung dịch NaOH và khuấy trên máy khuấy từ trong 2 giờ. Sau thời gian trên, 2,2 g cao lanh tiếp tục được thêm vào cốc để tạo thành hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp này được già hóa bằng cách khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau thời gian già hóa, hỗn hợp phản ứng được chuyển vào bình phản ứng bằng thép có lõi teflon. Phản ứng thủy nhiệt được thực hiện trong lò phản ứng ở nhiệt độ 100°C, thời gian phản ứng 24 giờ. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tạo thành zeolite NaY được khảo sát trong nghiên cứu này bao gồm tỷ lệ mol Na_2O (1,2–2,7) và tỷ lệ mol SiO_2 3,0; 3,7; 4,4 (tương ứng với lượng tro bay thêm vào là 0,59; 1,0 và 1,42 g) trong thành phần hỗn hợp phản ứng. Sản phẩm zeolite NaY được thu hồi, bảo quản và sử dụng tương tự như zeolite NaA.

Khảo sát động học hấp phụ kim loại

Động học của quá trình hấp phụ các ion kim loại được khảo sát bằng cách cho lần lượt 0,10 gram zeolite NaA hoặc NaY vào cốc thủy tinh chứa 150 mL dung dịch của từng ion Ni^{2+}, Co^{2+} nồng độ 100 mg/L, pH của

dung dịch được giữ ở 6,0–7,0. Quá trình hấp phụ được tiến hành bằng cách khuấy hỗn hợp trên bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Sau từng khoảng thời gian xác định, trong 5–180 phút, sử dụng micropipet hút 2 mL hỗn hợp bao gồm cả dung dịch kim loại và zeolite ra khỏi cốc thủy tinh trong khi hệ thí nghiệm vẫn được khuấy, điều này nhằm đảm bảo duy trì không đổi tỷ lệ giữa khối lượng chất hấp phụ và dung dịch kim loại. Zeolite NaA/NaY được tách khỏi dung dịch bằng cách ly tâm, nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp đo phổ hấp thu nguyên tử (F-AAS).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ kim loại của zeolite lần lượt được tính toán theo công thức (1) và (2) bên dưới:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$H_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (2)$$

Trong đó, t (phút) là thời gian khảo sát, C_0 (mg/L) và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ ion kim loại ban đầu và tại thời điểm t, m (g) là khối lượng zeolite sử dụng, V (L) là thể tích của dung dịch, q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ và H_t (%) là hiệu suất loại bỏ kim loại tại thời điểm t.

Mô hình động học hấp phụ

Động học hấp phụ của các ion kim loại lên zeolite NaA và NaY được mô phỏng bằng cách sử dụng mô hình động học biểu biến bậc 1 và mô hình động học biểu kiến bậc 2. Phương trình động học biểu kiến bậc 1 có thể được biểu diễn bằng phương trình (3) [16]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

Mô hình động học biểu kiến bậc 2 có thể được biểu diễn bằng phương trình (4) [17]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Trong đó, q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t, q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng, k_1 (1/phút) là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 1, k_2 (g/mg.phút) là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2. Mức độ phù hợp của các mô hình trong giải thích dữ liệu thực nghiệm được đánh giá dựa trên hệ số tương quan R^2.

Khảo sát quá trình hấp phụ đẳng nhiệt

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của các ion kim loại lên zeolite NaA và NaY được khảo sát bằng thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ. Trong thí nghiệm này, 0,10 g zeolite NaA/NaY được cho vào cốc thủy tinh chứa 150 mL dung dịch của từng ion riêng lẽ Ni^{2+}, Co^{2+}. Nồng độ ban đầu của các ion kim loại được khảo sát ở 50–450 mg/L. pH của dung dịch được giữ ở 6,0–7,0. Hỗn hợp dung dịch kim loại và zeolite được khuấy trong 3 giờ để quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng. Sau thời gian hấp phụ, zeolite được tách khỏi hỗn hợp bằng cách ly tâm, nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp F-AAS. Dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e) và hiệu suất loại bỏ kim loại (H_e) tại thời điểm cân bằng của zeolite được tính toán theo các công thức đã diễn giải ở phần trên, với thời điểm cân bằng của quá trình hấp phụ được lựa chọn là 3 giờ.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Trong nghiên cứu này, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô phỏng dữ liệu thực nghiệm. Mô hình Langmuir dựa trên giả thuyết rằng quá trình hấp phụ đơn lớp, xảy ra tại các vị trí hấp phụ đồng nhất. Tất cả các vị trí hấp phụ đều có cùng năng lượng và lực liên kết giữa các phân tử giảm mạnh theo khoảng cách từ bề mặt chất hấp phụ [18]. Mô hình Langmuir có thể được biểu diễn bởi phương trình (5):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 K_L} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (5)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ, C_e (mg/L) là nồng độ ion kim loại tại thời điểm cân bằng, Q^0 (mg/g) là dung lượng hấp phụ đơn lớp và K_L là hằng số Langmuir [18].

Đặc trưng của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn bởi hằng số cân bằng, hằng số này được tính toán theo phương trình (6):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

Trong đó, C_0 (mg/L) là nồng độ ban đầu cao nhất của ion kim loại. Giá trị R_L cho biết đặc trưng của quá trình hấp phụ là không thuận nghịch ($R_L = 0$), thuận lợi ($0 < R_L < 1$), tuyến tính ($R_L = 1$), hoặc không thuận lợi ($R_L > 1$) [18].

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich mô tả quá trình hấp phụ đa lớp lên trên các bề mặt không đồng nhất. Mô hình này cho thấy tính không đồng nhất của bề mặt vật liệu và sự phân bố theo hàm mũ của các vị trí hấp phụ và năng lượng của các vị trí này [18]. Mô

hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có thể được biểu diễn bởi phương trình (7)

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (7)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ, C_e (mg/L) là nồng độ kim loại tại thời điểm cân bằng, K_F là hằng số Freundlich biểu thị khả năng hấp phụ của chất hấp phụ và 1/n là hằng số biểu thị cho cường độ của quá trình hấp phụ[18].

Phương pháp phân tích

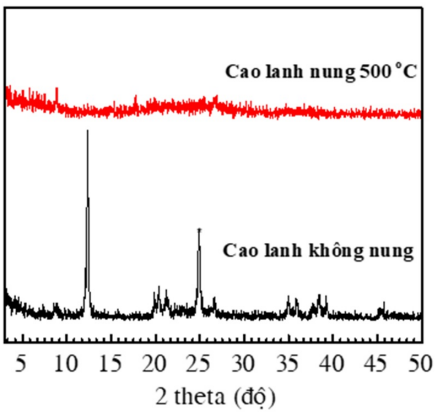
Hình thái, kích thước của vật liệu zeolite sau khi tổng hợp được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL JSM-6400 vận hành ở 5kV. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được phân tích bằng thiết bị Bruker D8 Advance vận hành ở 40 kV và 40 mA với nguồn phóng xạ Cu–Kα. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được phân tích bằng thiết bị Hitachi FESEM S4800 và Horiba EDX H-7593. Nồng độ các ion kim loại được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thu nguyên tử với kỹ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa (F-AAS) với thiết bị Shimadzu AA-6300 sử dụng ngọn lửa acetylene và không khí nén.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung khoáng cao lanh đến sự hình thành zeolite

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của nguyên liệu cao lanh bằng phương pháp EDS được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ nguyên tố Si/Al trong cao lanh gần bằng 1, tương ứng với tỷ lệ Si/Al trong cấu trúc của zeolite NaA. Vì vậy, nghiên cứu tiến hành tổng hợp zeolite NaA từ nguồn cao lanh công nghiệp mà không cần bổ sung thêm silic hoặc nhôm từ nguồn hóa chất nào khác.

Kết quả tổng hợp zeolite NaA với thành phần mol hỗn hợp phản ứng ban đầu gồm 1,0 Al_2O_3/ 2,0 SiO_2/1,2 Na_2O /76 H_2O, sử dụng nguồn cao lanh được nung ở các nhiệt độ khác nhau, được trình bày trong Hình 1. Kết quả cho thấy khi sử dụng nguyên liệu cao lanh không nung sản phẩm thu được hầu hết là những hạt có kích thước nano với hình dạng không xác định (Hình 1a). Khi nguồn cao lanh được nung ở nhiệt độ trong khoảng 400–600°C, sản phẩm thu được có sự xuất hiện các tinh thể hình khối lập phương đặc trưng của zeolite NaA. Thông thường khi cao lanh được nung ở 400°C chỉ phá vỡ một phần trạng thái tinh thể ban đầu thành trạng thái vô định hình ở bậc 1 nên chỉ một phần cao lanh chuyển về dạng metakaolin[19,20]. Sản phẩm zeolite NaA tổng hợp từ nguyên liệu này vẫn còn lẫn nhiều tinh thể cao lanh dạng phiến (Hình 1b). Khi nhiệt độ nung trong khoảng 500–600°C, liên kết hydroxyl -OH trong cao lanh bị mất đi khiến cho cao lanh chuyển sang trạng thái metakaolin, và tồn tại ở trạng thái vô định hình nên dễ bị hòa tan trong NaOH[19,20]. Do đó tinh thể sản phẩm zeolite NaA hình thành nhiều hơn, hình dạng lập phương rõ ràng, sắc cạnh hơn và kích thước tinh thể 3–5 μm (Hình 1c-d). Ngoài ra, giản đồ phân tích XRD của mẫu cao lanh nung ở 500°C trong 3 giờ không còn các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể cao lanh, kết quả khẳng định cao lanh đã chuyển hoàn toàn sang trạng thái metakaolin vô định hình (Hình 2). Vì vậy, nghiên cứu này sử dụng cao lanh nung ở 500°C làm nguồn nguyên liệu cho các khảo sát tiếp theo.



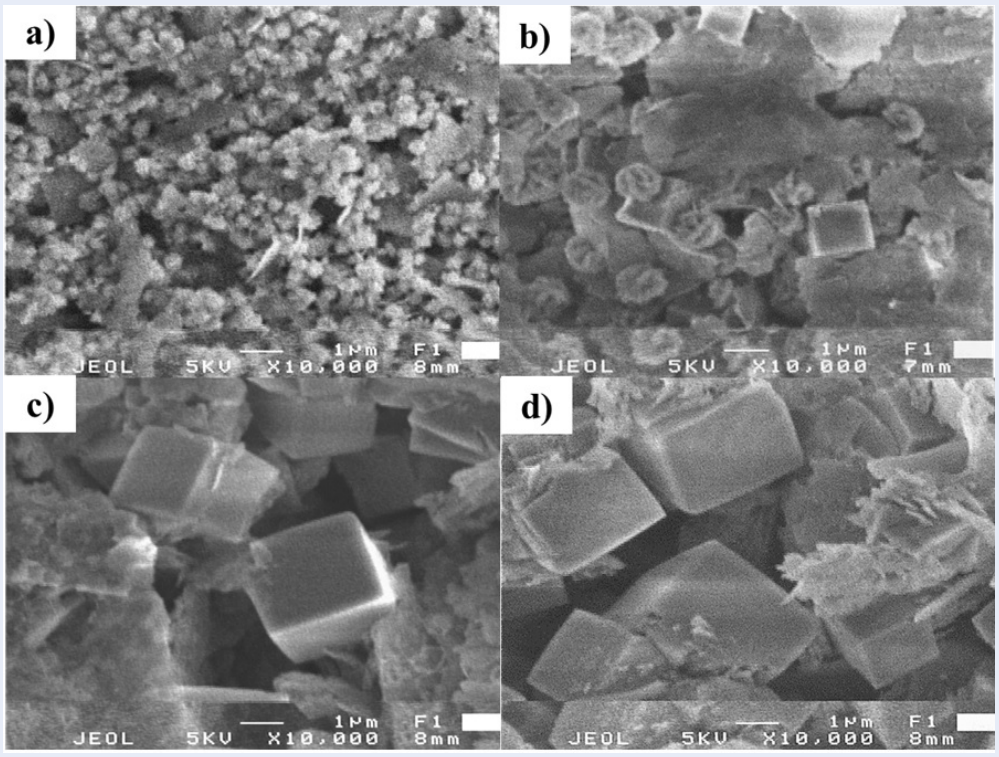
Hình 2: Kết quả phân tích XRD của vật liệu cao lanh không nung và cao lanh nung ở 500°C.

Kết quả tổng hợp zeolite NaA

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng NaOH đến quá trình tổng hợp zeolite NaA được trình bày trong Hình 3. Trong nghiên cứu này NaOH vừa đóng vai trò là tác nhân khoáng hóa và cũng để hòa tan SiO_2 và Al_2O_3 trong những phiến cao lanh tạo nguyên liệu hình thành cấu trúc tinh thể zeolite NaA và NaY. Kết quả cho thấy sản phẩm zeolite NaA tổng hợp với thành phần mol hỗn hợp phản ứng ban đầu gồm $1{,}0Al_2O_3/2{,}0SiO_2/1{,}2Na_2O/76H_2O$, sử dụng nguồn cao lanh nung ở 500°C tuy đã có hình dạng khối lập phương đặc trưng của zeolite NaA nhưng vẫn còn lẫn các phiến cao lanh chưa phản ứng hết (Hình 3a). Khi tăng hàm lượng NaOH trong hỗn hợp gel tương ứng tỷ lệ mol 1,4 và 1,6 Na_2O, số lượng tinh thể zeolite NaA thu được nhiều hơn và kích thước các tinh thể đồng đều, khoảng 1,5 μm và sản phẩm không còn xuất hiện các phiến cao lanh chưa phản ứng (Hình 3b,

Bảng 1: Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố trong cao lanh

Nguyên tố	Tỷ lệ khối lượng (%)	Tỷ lệ nguyên tử (%)
C	8,92	13,21
O	59,96	66,68
Si	15,66	9,92
Al	15,46	10,20
Tổng	100,00	100,00

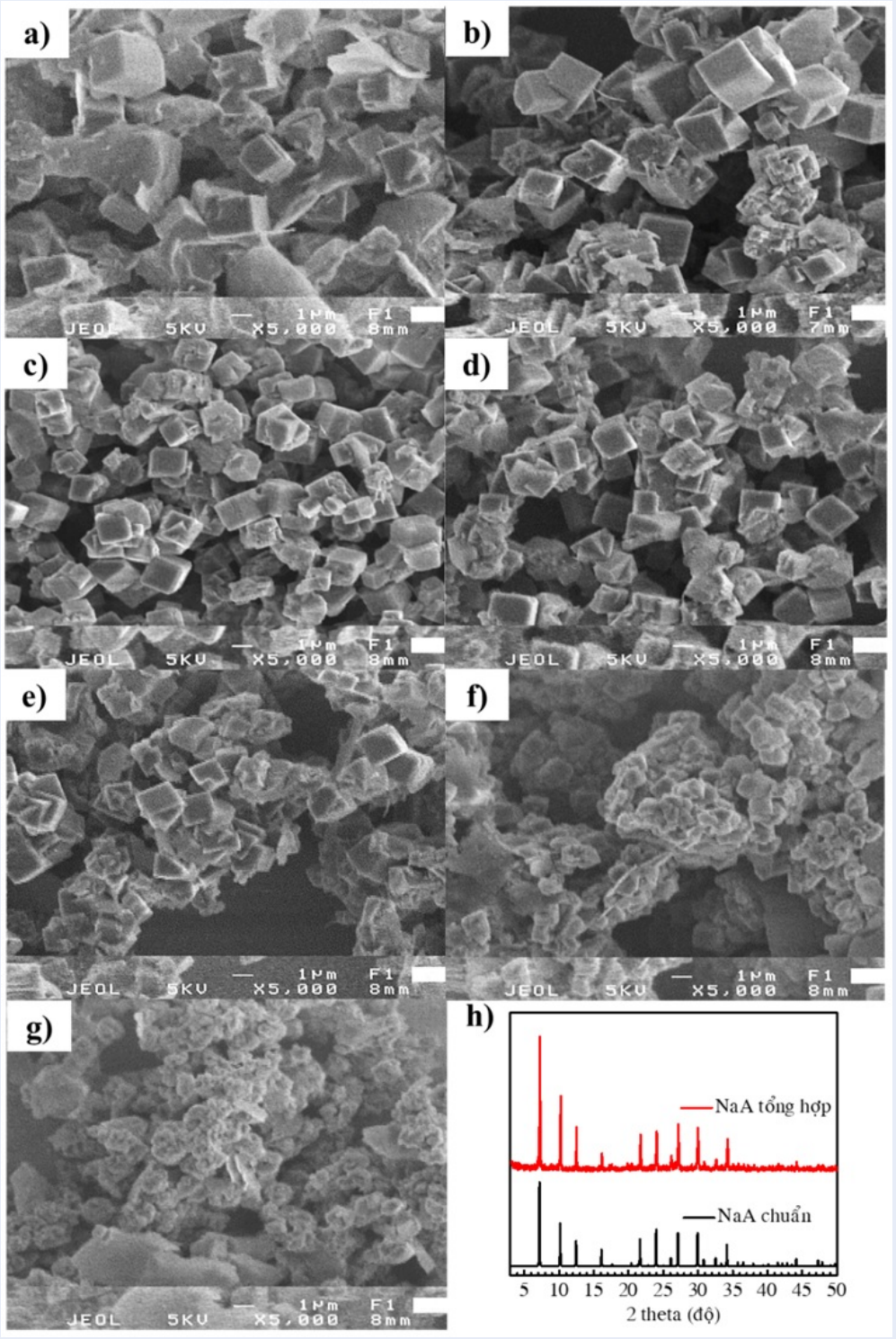


Hình 1: Kết quả phân tích SEM của zeolite NaA tổng hợp từ cao lanh không nung (a) và cao lanh nung ở 400°C (b), 500°C (c) và 600°C (d)

3c). Khi tiếp tục tăng tỷ lệ mol NaOH trong gel lên 1,8 và 2,2 Na_2O, sản phẩm phản ứng thu được vẫn tương tự như tỷ lệ 1,6 Na_2O (Hình 3d, 3e). Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ Na_2O đến 3,2–4,2, các tinh thể zeolite NaA bắt đầu bị hòa tan bởi lượng NaOH dư và không còn giữ được hình dạng lập phương đặc trưng Hình 3f, 3g). Kết quả phân tích XRD cho thấy sản phẩm zeolite NaA tổng hợp từ hỗn hợp phản ứng chứa tỷ lệ mol 1,6 Na_2O có các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn trùng khớp với giản đồ XRD chuẩn của zeolite NaA (Hình 3h). Vì vậy, nghiên cứu này lựa chọn zeolite NaA tổng hợp với điều kiện như trên để tiến hành thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ ion kim loại.

Kết quả tổng hợp zeolite NaY

Kết quả phân tích thành phần cao lanh cho thấy tỷ lệ Si/Al trong cao lanh là gần bằng 1, trong khi zeolite NaY có tỷ lệ Si/Al từ 1,5-3,0[21]. Vì vậy, trong quá trình khảo sát tìm điều kiện tổng hợp zeolite NaY từ cao lanh, các thí nghiệm được tiến hành với sự bổ sung nguồn silic từ tro bay, và hỗn hợp phản ứng có thành phần mol $1,0Al_2O_3/3,0SiO_2/1,2Na_2O/76H_2O$. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng NaOH đến quá trình tổng hợp zeolite NaY được trình bày trong Hình 4. Kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy ở tỷ lệ 1,2 và 1,7 Na_2O, sản phẩm thu được không xuất hiện zeolite NaY (Hình 4a, 4b). Khi tăng tỷ lệ Na_2O đến 2,2 và 2,7, sản phẩm phản ứng bắt đầu xuất hiện



Hình 3: Kết quả phân tích SEM của zeolite NaA tổng hợp với các tỷ lệ Na_2O khác nhau: (a) 1,2 (b) 1,4 (c) 1,6 (d) 1,8 (e) 2,2 (f) 3,2 (g) 4,2. Kết quả phân tích XRD của zeolite NaA tổng hợp từ tỷ lệ 1,6 Na_2O (h).

các tinh thể có hình dạng bát diện đặt trưng của zeolite NaY (Hình 4c, 4d). Với hệ gel có hàm lượng NaOH tương ứng với tỷ lệ 2,7 Na_2O tuy sản phẩm phản ứng đã xuất hiện tinh thể zeolite NaY nhưng sản phẩm vẫn còn chứa các hạt dạng phiến cao lanh chưa phản ứng (Hình 4d). Điều này có thể do lượng silic thêm vào chưa đủ để phản ứng hết với lượng nhôm trong cao lanh. Vì vậy, nghiên cứu tiến hành khảo sát việc thay tỷ lệ SiO_2 trong thành phần hỗn hợp gel phản ứng. Kết quả phân tích hình SEM của sản phẩm phản ứng cho thấy khi tăng lượng silic trong hỗn hợp gel tương ứng với tỷ lệ 3,7 SiO_2, số lượng tinh thể sản phẩm có hình dạng bát diện của zeolite NaY thu được nhiều hơn, kích thước tinh thể cũng giảm từ 5 μm ứng với tỷ lệ 3,0 SiO_2 xuống còn khoảng 3 μm với tỷ lệ 3,7 SiO_2 (Hình 5a, 5b). Khi tiếp tục tăng lượng silic ứng với tỷ lệ 4,7 SiO_2, có thể do lượng tro bay thêm vào quá nhiều, không đủ lượng NaOH để hòa tan, dẫn đến sản phẩm rắn thu được chủ yếu là cao lanh và tro bay chưa phản ứng (Hình 5c). Kết quả phân tích XRD của zeolite NaY tổng hợp từ hỗn hợp gel với tỷ lệ mol gồm $1,0Al_2O_3/3,7SiO_2/2,7Na_2O/76H_2O$ trình bày trong Hình 5d cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của sản phẩm thu được hoàn toàn trùng khớp các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của zeolite NaY. Vì vậy, nghiên cứu lựa chọn tỷ lệ như trên để tổng hợp zeolite NaY và khảo sát khả năng hấp phụ ion kim loại.

Kết quả khảo sát động học hấp phụ

Kết quả khảo sát sự thay đổi dung lượng hấp phụ các ion kim loại Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA và NaY được thể hiện trong Hình 6. Dung lượng hấp phụ Co^{2+} trên zeoltie NaA đạt cân bằng sau khoảng 60 phút trong khi dung lượng hấp phụ Ni^{2+} vẫn còn có xu hướng tăng lên sau 180 phút (Hình 6a). Quá trình hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} trên zeoltie NaY diễn ra khá nhanh và đạt cân bằng chỉ sau khoảng 15 phút (Hình 6b). Nhìn chung, quá trình hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} trên zeolite NaA diễn ra chậm hơn so với zeolite NaY. Điều này có thể giải thích dựa trên kích thước mao quản của zeolite NaA là 4,1 Å, các mao quản này nhỏ hơn nhiều so với kích thước mao quản của zeolite NaY là 7,4 Å [21]. Vì vậy quá trình khuyến tán các ion kim loại từ dung dịch vào bên trong mao quản của zeolite NaY diễn ra dễ dàng hơn, dẫn đến thời gian đạt được trạng thái bão hòa của quá trình hấp phụ các ion kim loại trên zeolite NaY nhanh hơn so với zeolite NaA.

Kết quả mô phỏng dữ liệu thực nghiệm hấp phụ ion Ni^{2+} và Co^{2+} lên zeolite NaA và NaY bằng mô hình động học biểu kiến bậc 1 và mô hình động học biểu kiến bậc 2 được thể hiện trên Hình 7, và các thông số tính toán từ 2 mô hình này được thể hiện trong Bảng 2. Hệ số tương quan R^2 của các phương trình động học biểu kiến bậc 2 đều cao hơn so với phương trình động học biểu kiến bậc 1 tương ứng, dung lượng hấp phụ tính toán thu được từ mô hình này tương đồng với giá trị thực nghiệm. Kết quả mô phỏng cho thấy quá trình hấp phụ của ion Ni^{2+} và Co^{2+} trên zeolite NaA và NaY tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, và là quá trình hấp phụ hóa học [10].

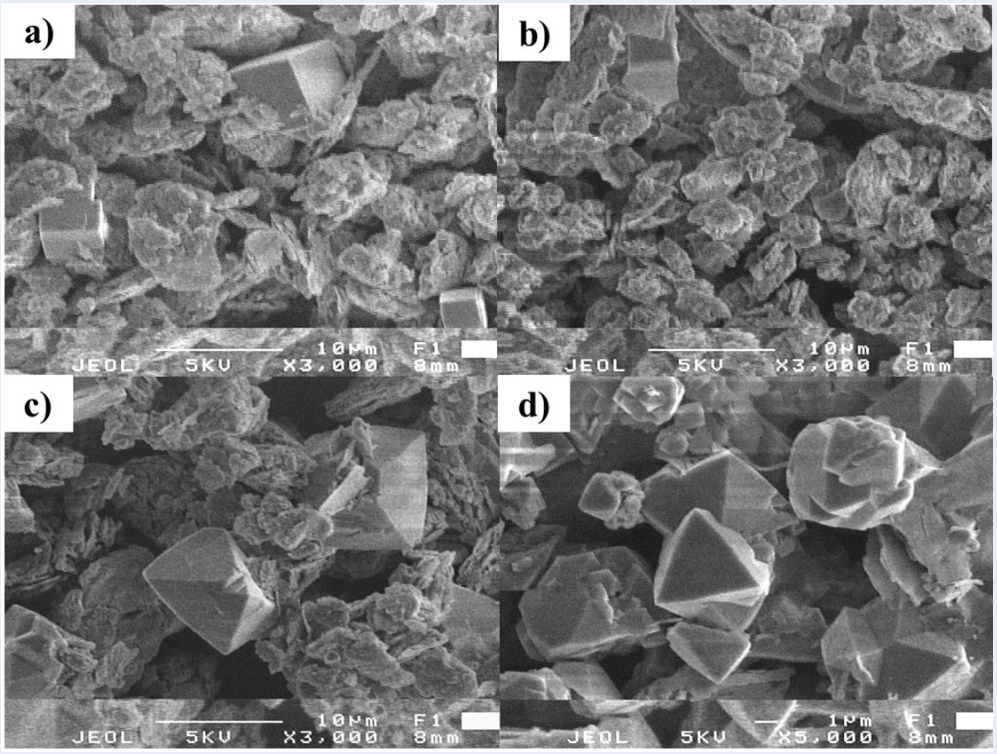
Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ đẳng nhiệt

Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ ion Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA và NaY được thể hiện trên Hình 8. Dung lượng hấp phụ ion Ni^{2+} và Co^{2+} của cả hai vật liệu zeolite NaA và NaY tăng dần khi tăng nồng độ ban đầu của các ion kim loại và dần đạt đến trạng thái bão hòa. Dung lượng hấp phụ ion Ni^{2+} và Co^{2+} cao nhất trên zeolite NaA đạt lần lượt là 80 mg/g và 123,2 mg/g (Hình 8a). Đối với zeoltie NaY, dung lượng hấp phụ cao nhất đối với Ni^{2+} là 56,5 mg/g và đối với Co^{2+} là 58,2 mg/g (Hình 8b). Nhìn chung, dung lượng hấp phụ ion Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA cao hơn so với zeolite NaY. Quá trình hấp phụ các ion kim loại bởi zeolite là quá trình trao đổi giữa các ion kim loại trong dung dịch và các cation bù trừ điện tích trong cấu trúc tinh thể zeolite. Zeolite NaA có tỷ lệ Si/Al =1, thấp hơn so với tỷ lệ Si/Al = 1,5 - 3 của zeolite NaY dẫn đến dung lượng trao đổi ion của zeolite NaA cao hơn so với zeolite NaY.

Zeolite NaA và NaY đều cho thấy khả năng hấp phụ Co^{2+} tốt hơn so với Ni^{2+}. Kết quả này có thể được giải thích dựa trên năng lượng dehydrate hóa của 2 ion này. Kết quả của nghiên cứu trước đây đã cho thấy ở pH 6,5 hoặc thấp hơn, các ion kim loại trong dung dịch tồn tại ở dạng hydrate hóa. Tuy bán kính hydrate hóa của Co^{2+} lớn hơn so với của Ni^{2+} nhưng Co^{2+} lại có năng lượng dehydrate hóa thấp hơn (Bảng 3). Vì vậy Co^{2+} dễ chuyển sang dạng ion dehydrate và dễ khuếch tán vào sâu bên trong mao quản của zeolite hơn so với Ni^{2+} [22].

Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ cực đại đối với ion kim loại Ni^{2+} và Co^{2+} trong môi trường nước sử dụng zeolite NaA và zeolite NaY tổng hợp từ cao lanh và tro bay công nghiệp trong nghiên cứu này cho thấy các sản phẩm có dung lượng hấp phụ cao hơn hẳn so với các nghiên cứu khác (Bảng 4).

Kết quả mô phỏng dữ liệu hấp phụ đẳng nhiệt bằng phương trình Langmuir và phương trình Freundlich được biểu diễn trong Hình 9. Các thông số tính toán từ hai mô hình này được biểu diễn trong Bảng 5. Dựa trên hệ số tương quan R^2, mô hình Langmuir là phù



Hình 4: Kết quả phân tích SEM của zeolite NaY tổng hợp với các tỷ lệ Na_2O khác nhau: (a) 1,2 (b) 1,7 (c) 2,2 (d) 2,7.

hợp hơn để diễn giải dữ liệu thực nghiệm so với mô hình Freundlich. Dung lượng hấp phụ tối đa tính toán được từ mô hình Langmuir cũng gần bằng với dữ liệu thực nghiệm. Do đó, có thể kết luận quá trình hấp phụ các ion Ni^{2+} và Co^{2+} lên zeolite NaA và NaY là quá trình hấp phụ đơn lớp. Thông số cân bằng R_L (0,0027–0,0019) trong khoảng 0–1, cho thấy quá trình hấp phụ thuận lợi của các ion này lên zeolite NaA và NaY.

KẾT LUẬN

Zeolite NaA và NaY đã được tổng hợp thành công từ nguồn cao lanh thương mại bằng phản ứng thủy nhiệt. Khả năng xử lý hấp phụ các ion kim loại nặng Ni^{2+} và Co^{2+} của hai loại zeolite này đã được khảo sát. Nhờ vào tỷ lệ Si/Al thấp, zeolite NaA cho thấy khả năng loại bỏ các ion kim loại tốt hơn so với zeolite NaY. Dữ liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 cho thấy quá trình hấp phụ các ion kim loại trên zeolite NaA và NaY là hấp phụ hóa học. Sự phù hợp của mô hình Langmuir trong việc mô phỏng dữ liệu hấp phụ đẳng nhiệt cho thấy quá trình hấp phụ đơn lớp của các ion Ni^{2+} và Co^{2+} lên trên bề mặt của zeolite NaA và NaY.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi ĐHQG Tp. HCM với mã số đề tài: C2018-18-23. Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn PGS.TS Nguyễn Văn Đông, Khoa Hóa Học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Tp.HCM đã hỗ trợ thiết bị phân tích nồng độ kim loại nặng cho nghiên cứu này.

DANH MỤC VIẾT TẮT

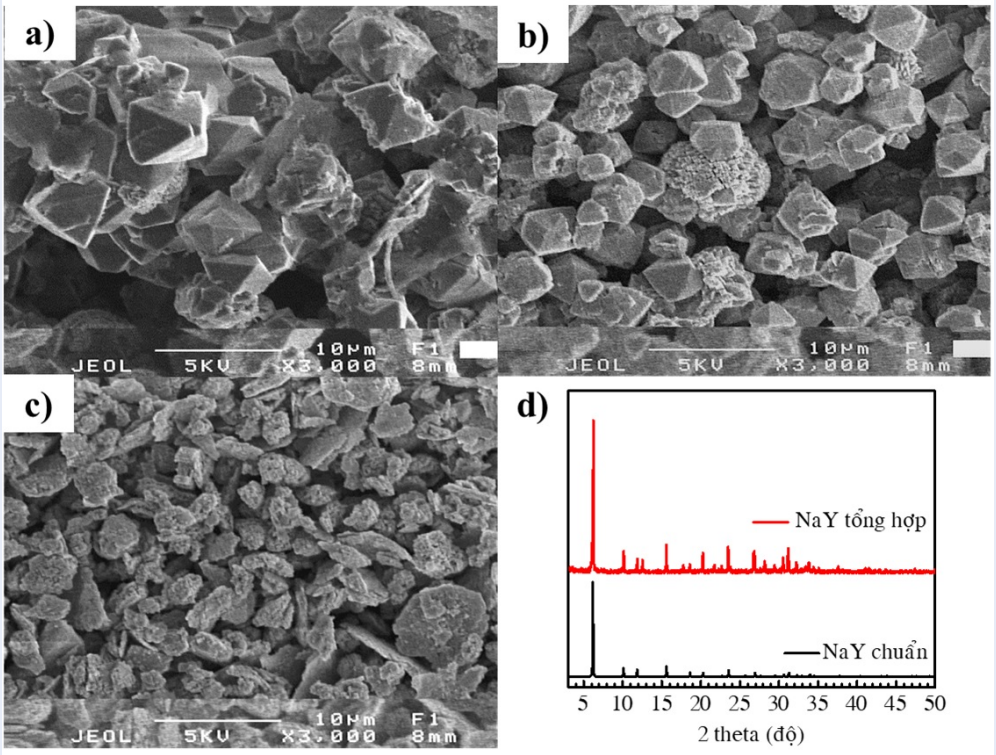
SEM: scanning electron microscopy
EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy
XRD: X-ray powder diffraction
F-AAS: flame atomic absorption spectroscopy

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

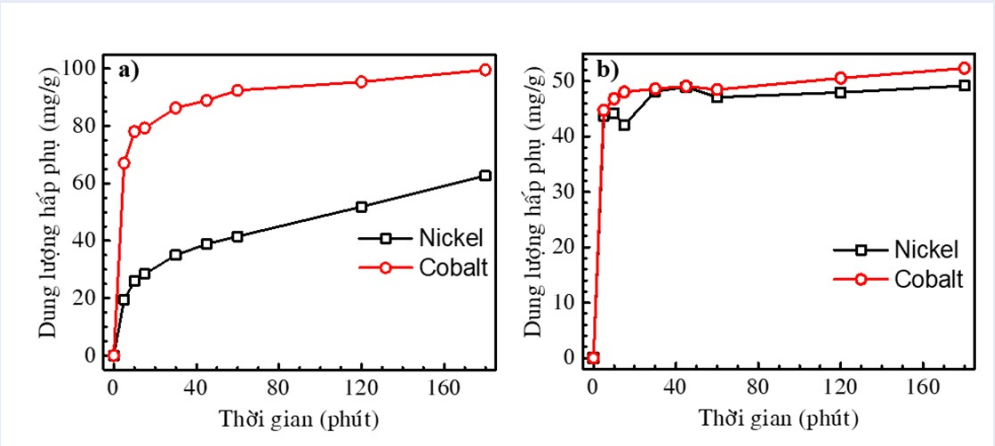
Nhóm tác giả cam kết không mâu thuẫn quyền lợi và nghĩa vụ của các thành viên.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

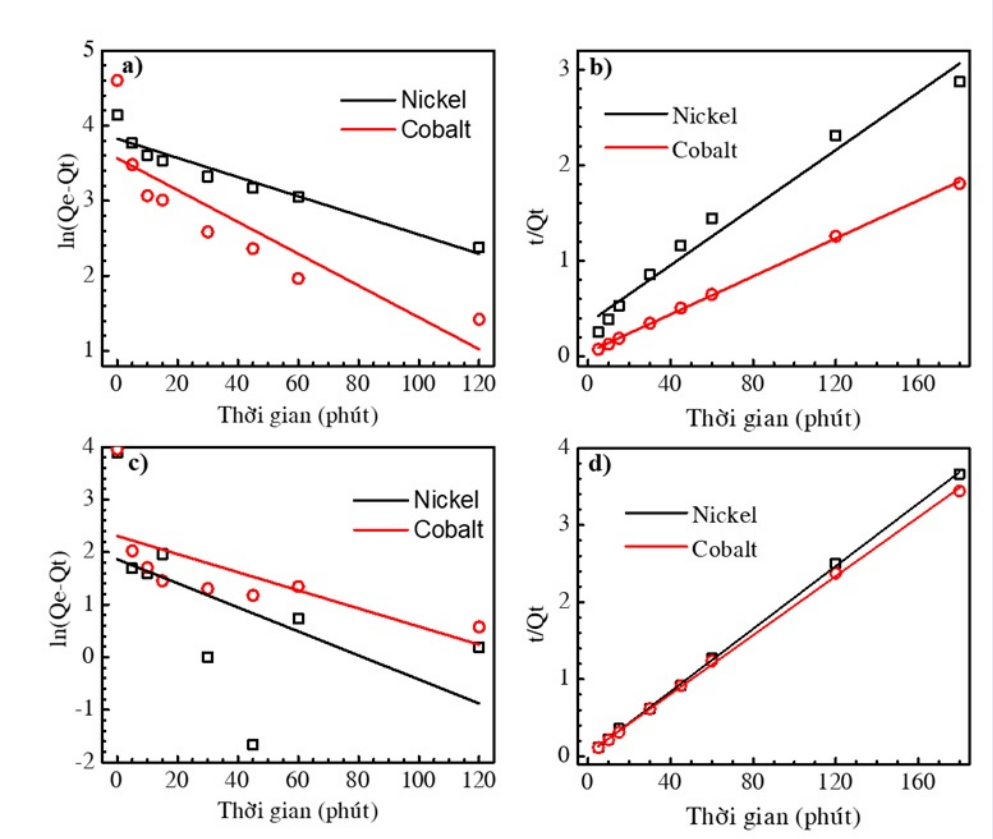
Nguyễn Hoài Phương Duy, tổng hợp zeolite, xử lý số liệu và viết bản thảo bài báo, Lê Thanh Quang phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu zeolite. Nguyễn Phước Hiếu thực hiện thí nghiệm xử lý kim loại nặng bằng zeolite và phân tích nồng độ kim loại nặng. Phạm Cao Thanh Tùng thiết kế nội dung nghiên cứu



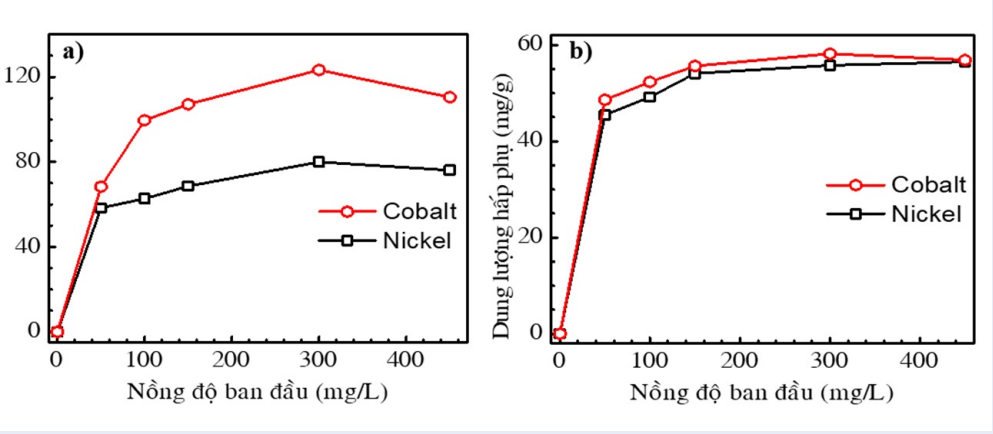
Hình 5: Kết quả phân tích SEM của zeolite NaY tổng hợp từ các tỷ lệ SiO_2 khác nhau: (a) 3,0; (b) 3,7; (c) 4,4. Kết quả phân tích XRD của zeolite NaY tổng hợp từ tỷ lệ 3,7 SiO_2 (d).



Hình 6: Dung lượng hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA (a) và zeolite NaY (b) theo thời gian.



Hình 7: Mô phỏng dung lượng hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA (a, b) và zeolite NaY (c, d) theo thời gian bằng phương trình động học biểu kiến bậc 1 (a, c) và phương trình động học biểu kiến bậc 2 (b, d).



Hình 8: Dung lượng hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA (a) và zeolite NaY (b) theo nồng độ ban đầu.

Bảng 2: Các thông số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 cho quá trình hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} trên zeolite NaA và NaY

Zeolite NaA				
Phương trình động học biểu kiến bậc 1				
Ion kim loại	q_{es} [(a)] (mg/g)	k_1 [(b)] (1/phút)	R^2	
Ni^{2+}	45,83	0,0294	0,91	
Co^{2+}	35,38	0,0488	0,7089	
Phương trình động học biểu kiến bậc 2				
Ion kim loại	q_{es} [(a)] (mg/g)	k_2 [(c)] (g/mg.phút)	R^2	qe(d) (mg/g)
Ni^{2+}	66,36	0,00065	0,9699	62,69
Co^{2+}	100,70	0,00231	0,9991	99,58
Zeolite NaY				
Phương trình động học biểu kiến bậc 1				
Ion kim loại	q_{es} [(a)] (mg/g)	k_1 [(b)] (1/phút)	R^2	
Ni^{2+}	6,45	0,0526	0,1914	
Co^{2+}	10,04	0,0397	0,3770	
Phương trình động học biểu kiến bậc 2				
Ion kim loại	q_{es} [(a)] (mg/g)	k_2 [(c)] (g/mg.phút)	R^2	qe(d) (mg/g)
Ni^{2+}	49,21	0,01457	0,9996	49,17
Co^{2+}	52,30	0,00878	0,9991	52,32

[(a)] Dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán từ phương trình [(b)] Hằng số hấp phụ biểu kiến bậc 1 [(c)] Hằng số hấp phụ biểu kiến bậc 2 [(d)] Dung lượng hấp phụ cân bằng từ thực nghiệm .

Bảng 3: Một vài thông số của ion Ni^{2+} và Co^{2+}

Kim loại	Bán kính ion (Å) [23]	Bán kính hydrate hóa (Å) [23]	Năng lượng dehydrate hóa ($kJ.mol^{-1}$) [23]
Co^{2+}	0,72	4,23	2054
Ni^{2+}	0,70	4,04	2106

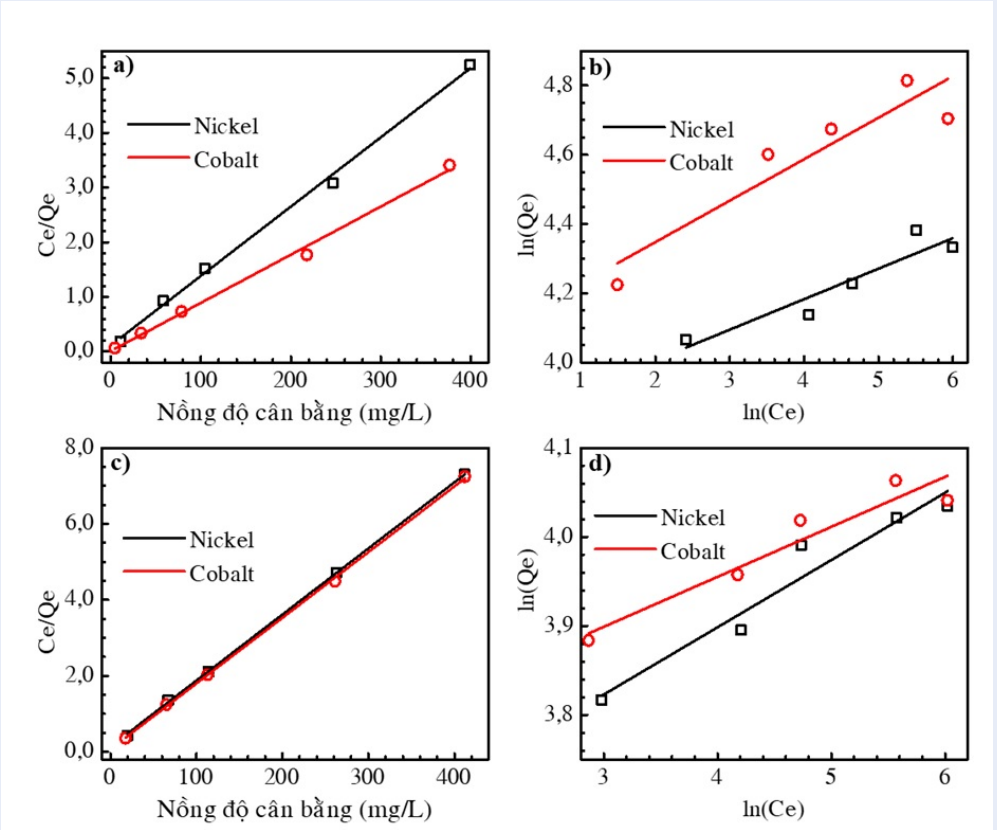
và giám sát thực hiện thí nghiệm. Lê Tự Thành chủ trì nghiên cứu và hiệu chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk AP, Namieśnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb2+, Cu2+, Ni2+, and Cd2+) adsorption on clinoptilolite. J Colloid Interface Sci. 2006;304(1):21-8;PMID: 16989853. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.068.
2. Belova TP. Adsorption of heavy metal ions (Cu2+, Ni2+, Co2+ and Fe2+) from aqueous solutions by natural zeolite. Heliyon. 2019;5(9):e02320;PMID: 31517110. Available from: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02320.
3. Azimi A, Azari A, Rezakazemi M, Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. Chem. 2017;4(1):37-59;Available from: https://doi.org/10.1002/cben.201600010.
4. Lobo RF. Introduction to the structural chemistry of zeolites. Handbook of zeolite science and technology. CRC Press; 2003. p. 62-4;Available from: https://doi.org/10.1201/9780203911167.ch3.
5. Wang S, Terdkiatburana T, Tadé MO. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite Tuff in single and binary systems. Sep Purif Technol. 2008;62(1):64-70;Available from: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.004.
6. Zendelska A, Golomeova M, Blažev K, Krstev B, Golomeov B, Krstev A. Kinetic studies of zinc ions removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite. Int J Sci Environ Technol. 2014;3(4):1303-18;Available from: https://doi.org/10.37190/epe150402.
7. Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J Colloid Interface Sci. 2004;280(2):309-14;PMID: 15533402. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028.
8. Aghel B, Mohadesi M, Gouran A, Razmegir MH. Use of modified Iranian clinoptilolite zeolite for cadmium and lead removal from oil refinery wastewater. Int J Environ Sci Technol. 2020;17(3):1239-50;Available from: https://doi.org/10.1007/

Bảng 4: So sánh dung lượng hấp phụ cực đại của ion kim loại Ni^{2+} và Co^{2+}

Kim loại	Loại vật liệu	Dung lượng hấp phụ cao nhất (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Ni^{2+}	Zeolite A từ cao lanh Ai Cập	24,6	Ibrahim [24]
	Zeolite X từ cao lanh Ai Cập	33,5	
	Khoáng cao lanh thô	1,7	Yavuz [25]
	NaA từ cao lanh	80	Nghiên cứu này
	NaY từ cao lanh và tro bay	56,5	
Co^{2+}	Zeolite 4A từ tro bay	16,8	Yuna [26]
	Zeolite tự nhiên (Clinoptilolite)	14,4	Erdem [7]
	Khoáng cao lanh thô	0,9	Yavuz [25]
	NaA từ cao lanh	123,2	Nghiên cứu này
	NaY từ cao lanh và tro bay	58,2	



Hình 9: Kết quả mô phỏng dung lượng hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} của zeolite NaA (a, b) và zeolite NaY (c, d) theo thời gian bằng phương trình Langmuir (a, c) và phương trình Freundlich (b, d).

Bảng 5: Các thông số của phương trình Langmuir và Freundlich cho quá trình hấp phụ Ni^{2+} và Co^{2+} trên zeolite NaA và NaY.

Zeolite NaA					
Phương trình Langmuir					
Kim loại	Q^0 (mg/g)[a]	KL (1/g) [b]	R_2	R_L[c]	q_{max}[f] (mg/g)
Ni^{2+}	78,86	0,1097	0,9961	0,0199	79,99
Co^{2+}	113,64	0,8357	0,9937	0,0027	123,25
Phương trình Freundlich					
Kim loại	1/n [d]	KF (mg/g) [e]	R^2		
Ni^{2+}	0,0881	38,306	0,8405		
Co^{2+}	0,1198	41,080	0,8186		
Zeolite NaY					
Phương trình Langmuir					
Kim loại	Q_0 (mg/g) [a]	KL (1/g) [b]	R^2	RL[c]	q_{max}[f] (mg/g)
Ni^{2+}	57,54	0,1261	0,9997	0,0173	56,51
Co^{2+}	57,84	0,2461	0,9994	0,0089	58,17
Phương trình Freundlich					
Kim loại	1/n [d]	K_F (mg/g) [e]	R^2		
Ni^{2+}	0,0756	35,962	0,9226		
Co^{2+}	0,0562	37,304	0,8856		

[a] Dung lượng hấp phụ đơn lớp [b] Hằng số Langmuir [c] Thông số cân bằng [d] Hằng số cường độ hấp phụ [e] Hằng số Freundlich [f] Dung lượng hấp phụ cao nhất từ thực nghiệm .

s13762-019-02466-5.

9. Galletti C, Dosa M, Russo N, Fino DJES. Zn2+ and Cd2+ removal from wastewater using clinoptilolite as adsorbent. Environ Sci Pollut Res Int. 2021;28(19):24355-61;PMID: 32212074. Available from: https://doi.org/10.1007/s11356-020-08483-z.
10. El-Kamash AM, Zaki AA, El Geleel MA. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. J Hazard Mater. 2005;127(1-3):211-20;PMID: 16125311. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.021.
11. Lu X, Wang F, Li X-y, Shih K, Zeng EY. Adsorption and thermal stabilization of Pb2+ and Cu2+ by zeolite. Ind Eng Chem Res. 2016;55(32):8767-73;Available from: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00896.
12. Hong M, Yu L, Wang Y, Zhang J, Chen Z, Dong L et al. Heavy metal adsorption with zeolites: the role of hierarchical pore architecture. Chem Eng J. 2019;359:363-72;Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.087.
13. Kovo AS, Holmes SM. Effect of aging on the synthesis of kaolin-based zeolite Y from Ahoko Nigeria using a novel metakaolinization technique. J Dispers Sci Technol. 2010;31(4):442-8;Available from: https://doi.org/10.1080/01932690903210218.
14. Liu H, Peng S, Shu L, Chen T, Bao T, Frost RL. Magnetic zeolite NaA: synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu2+, Pb2+. Chemosphere. 2013;91(11):1539-46;PMID: 23340053. Available from: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.038.
15. Ju J, Zeng C, Zhang L, Xu N. Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor. Chem Eng J. 2006;116(2):115-21;Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.11.006.
16. Ho YS, McKay G. The sorption of lead (II) ions on peat. Water Res. 1999;33(2):578-84;Available from: https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3.
17. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 1999;34(5):451-65;Available from: https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
18. El-Kamash AM. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs+ and Sr2+ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. J Hazard Mater. 2008;151(2-3):432-45;PMID: 17644247. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.009.
19. Frost RL, Horváth E, Makó É, Kristóf J, Rédey Á. Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite - an aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study. Thermochim Acta. 2003;408(1-2):103-13;Available from: https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00316-2.
20. Cheng H, Liu Q, Yang J, Ma S, Frost RL. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes - a review. Thermochim Acta. 2012;545:1-13;Available from: https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005.
21. Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. Atlas of zeolite framework types. Elsevier; 2007. p. 140-1, 194-5;Available from: https://doi.org/10.1016/B978-044453064-6/50278-4.

22. Sounthararajah DP, Loganathan P, Kandasamy J, Vigneswaran S. Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns. J Hazard Mater. 2015;287:306-16;PMID: 25668299. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.067.
23. Nightingale Jr ER. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. J Phys Chem. 1959;63(9):1381-7;Available from: https://doi.org/10.1021/j150579a011.
24. Ibrahim HS, Jamil TS, Hegazy EZ. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. isotherm models. J Hazard Mater. 2010;182(1-3):842-7;PMID: 20655657. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.118.
25. Yavuz O, Altunkaynak Y, Güzel F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Res. 2003;37(4):948-52;PMID: 12531278. Available from: https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8.
26. Yuna Z. Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. Environ Eng Sci. 2016;33(7):443-54;Available from: https://doi.org/10.1089/ees.2015.0166.

Science & Technology Development Journal – Natural Sciences 2023, 7(3):2706-2720

Open Access Full Text Article

Research Article

Preparation of NaA and NaY zeolites from kaolin and their use as adsorbent for the removal of Ni^{2+} and Co^{2+} in aqueous solution

Nguyen Hoai Phuong Duy[1,2], Nguyen Phuoc Hieu[1,2], Le Thanh Quang[3], Pham Cao Thanh Tung[3], Le Tu Thanh[1,2,*]

Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Heavy metal ions can cause environmental problems and affect human health if they are not properly removed before waste water released into the environment. Adsorption is one of the most widely used method for removal of heavy metal ions due to its simplicity and efficiency. Among many adsorbents, NaA and NaY zeolites showed good ability to remove metal ions in aqueous solution due to their high ion exchange capacity. However, the cost of zeolites NaA and NaY, synthesized from pure chemical sources, is still quite high. Therefore, this paper presented the synthesis of NaA and NaY from kaolin, a commercial available and cheap material. Experimental results showed that kaolin calcined at 500°C was appropriate to be used as aluminium and silic source for synthesis of zeolite. NaA and NaY zeolites were synthesized by hydrothermal reaction at 100°C in 24 hours. NaA zeolite was synthesized in a gel with the molar ratio in term of 1.0 Al_2O_3/2.0 SiO_2/1.6 Na_2O/76 H_2O and NaY zeolite was synthesized with the molar ratio of 1.0 Al_2O_3/3.7 SiO_2/2.7 Na_2O/76 H_2O with the addition of silic from industrial fly ash. XRD results of both synthesized NaA and NaY zeolites showed that the diffraction peaks of these zeolites matched with simulated XRD pattern of NaA and NaY zeolite. Synthesized NaA and NaY zeolites were used as adsorbents to remove Ni^{2+} and Co^{2+} in aqueous solution. NaY zeolite showed the highest adsorption capacity of 56.5 mg/g and 58.2 mg/g for Ni^{2+} and Co^{2+}, respectively. NaA zeolite showed higher metal removal efficiency than that of NaY zeolite, with the highest adsorption capacity for Ni^{2+} and Co^{2+} at 80 mg/g and 123.2 mg/g, respectively. Experimental data fit the pseudo-second-order model and Langmuir isotherm adsorption model well. The results showed that the removal of Ni^{2+} and Co^{2+} ions by NaA and NaY zeolites was of the monolayer chemosorption.

Key words: kaolin, heavy metals, adsorbents, porous materials, zeolites

[1]*University of Science*

[2]*Vietnam National University - Ho Chi Minh City, Vietnam*

[3]*Vietnam Academy of Science and Technology, Institute of Chemical Technology, Ho Chi Minh, City, Vietnam*

Correspondence

Le Tu Thanh, University of Science

Vietnam National University - Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: letuthanh@hcmus.edu.vn

History

- Received: 24-3-2023
- Accepted: 23-8-2023
- Published Online: 30-9-2023

DOI :

https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i3.1274

Check for updates

Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

VNUHCM PRESS

Cite this article : Duy N H P, Hieu N P, Quang L T, Tung P C T, Thanh L T. **Preparation of NaA and NaY zeolites from kaolin and their use as adsorbent for the removal of Ni^{2+} and Co^{2+} in aqueous solution**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(3):2706-2720.