

DOI:10.22144/ctu.jvn.2020.140

TỔNG HỢP ZEOLITE NAA/NAX TỪ TRO TRÁU KHÔNG NUNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Trần Nguyễn Phương Lan^{1*}, Lương Huỳnh Vũ Thanh¹, Trần Thanh Trúc¹, Lý Kim Phụng¹, Phạm Quốc Phú¹, Ngô Trương Bảo Trang¹, Nguyễn Thị Anh Thư¹, Lê Phan Hưng², Huỳnh Quốc Khanh¹, Thi Trần Anh Tuấn³ và Trần Nguyễn Phương Dung⁴

¹Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

²Khoa Cơ khí chế tạo máy, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh

³Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Trà Vinh

⁴National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Trần Nguyễn Phương Lan (email: tnplan@ctu.edu.vn)

ABSTRACT

The development of technology and science as well as the growth of population cause the seriously polluted environment, especially the pollution of heavy metals. Synthesis of zeolites and their applications in adsorption, solid catalysts and ion exchange have been concerned. In this study, zeolite was synthesized from the precursor of sodium silicate originated from rice husk ash (RHA) without calcination by using hydrothermal method. The percentage of silica recovery from RHA without calcination was reached at about 90% when the optimal reaction conditions were at the ratio of RHA to NaOH = 1:10 (g/mL), the concentration of NaOH of 5 M, the reaction time of 3 h, the stirring speed of 300 rpm and the reaction temperature of 90°C. The parameters affected zeolite NaA/NaX synthesis such as ratio of SiO₂ to Al₂O₃, the reaction temperature T1 (°C), reaction time t1 (h) and aging time t2 (h) were investigated. The results showed that crystal percentage of zeolite NaA/NaX was obtained at 52,7% during 4 h, 100°C, aging time of 12 h, ratio of Al₂O₃ to SiO₂ of 2,5 and the ratio of Al:NaOH = 1:2. Although the crystal percentage of zeolite NaA/NaX in this study was not as high as that of other published researches, the in-situ synthesis used RHA without calcination and recovery of silica during the synthesis of zeolite NaA/NaX. Therefore, the synthesized process is environmental friendly as well as time and energy savings.

TÓM TẮT

Khoa học kỹ thuật phát triển và bùng nổ dân số dẫn đến môi trường sống bị ô nhiễm nghiêm trọng, nhất là ô nhiễm kim loại nặng. Tổng hợp zeolite và ứng dụng làm chất hấp phụ, xúc tác rắn và trao đổi ion đã được quan tâm. Trong nghiên cứu này, zeolite được tổng hợp từ tiền chất sodium silicate có nguồn gốc từ tro trấu không nung. Phần trăm thu hồi silica từ tro trấu không nung là 90% ở tỉ lệ tro trấu:NaOH = 1:10 (g/mL), nồng độ NaOH 5 M, thời gian phản ứng 3 h, tốc độ khuấy 300 rpm ở 90°C. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp zeolite NaA/NaX như tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃, nhiệt độ phản ứng T1 (°C), thời gian phản ứng t1 (h) và thời gian già hóa t2 (h) được khảo sát. Kết quả cho thấy phần trăm zeolite NaA/NaX kết tinh là 52,7% ở 100°C, 4 h, thời gian già hóa 12 h, tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 1:2,5 và tỉ lệ Al:NaOH = 1:2. Mặc dù phần trăm kết tinh của zeolite NaA/NaX không cao so với những nghiên cứu đã công bố nhưng nghiên cứu này đã sử dụng trực tiếp tro trấu mà không cần trải qua quá trình nung để thu hồi silica. Do đó, quy trình tổng hợp thân thiện với môi trường, giúp tiết kiệm thời gian và năng lượng của quá trình.

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 21/07/2020

Ngày nhận bài sửa: 03/09/2020

Ngày duyệt đăng: 28/12/2020

Title:

Synthesis of zeolite NaA/NaX from rice husk ash without calcination by using hydrothermal method

Từ khóa:

Phương pháp thủy nhiệt trực tiếp, thu hồi SiO₂, tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃, tro trấu không nung, Zeolite NaA/NaX

Keywords:

In-situ hydrothermal method, ratio of SiO₂, Al₂O₃, recovery of SiO₂, rice husk ash without calcination, Zeolite NaA/NaX

Trích dẫn: Trần Nguyễn Phương Lan, Lương Huỳnh Vũ Thanh, Trần Thanh Trúc, Lý Kim Phụng, Phạm Quốc Phú, Ngô Trương Bảo Trang, Nguyễn Thị Anh Thư, Lê Phan Hưng, Huỳnh Quốc Khanh, Thi Trần Anh Tuấn và Trần Nguyễn Phương Dung, 2020. Tổng hợp zeolite NaA/NaX từ tro trấu không nung bằng phương pháp thủy nhiệt. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(6A): 22-32.

1 GIỚI THIỆU

Đồng bằng sông Cửu Long là một trong những vựa lúa lớn nhất của cả nước với sản lượng xuất khẩu hàng năm rất lớn, trong đó trấu là nguồn phụ phẩm của hoạt động sản xuất này. Mặc dù sản lượng trấu thải ra hàng năm rất lớn nhưng chỉ được tận dụng làm nhiên liệu đốt cháy, nguyên liệu cho gạch cốt liệu nhẹ, phân bón hữu cơ,... Sản phẩm của quá trình đốt trấu là tro trấu – một nguyên liệu giàu silica khó phân hủy sinh học, do đó chỉ một phần nhỏ sản phẩm này được sử dụng làm phân bón hữu cơ. Hầu hết lượng tro trấu được sử dụng còn quá ít so với lượng tro trấu thải ra môi trường. Để tận dụng và biến nguồn phụ phẩm nông nghiệp này thành nguồn nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm có giá trị, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu và sử dụng tro trấu như nguyên liệu để sản xuất xi măng, sản xuất gạch, tổng hợp zeolite (Zhang *et al.*, 1996; Nehdi *et al.*, 2003; Prasad *et al.*, 2003; Liou *et al.*, 2004; Habeeb *et al.*, 2010; Tan *et al.*, 2011; Hoàng Thị Ngọc Nữ, 2012; Zhang *et al.*, 2013; Azmi *et al.*, 2016; Chansiriwat *et al.*, 2016; Todkar *et al.*, 2016; Yunusa *et al.*, 2016). Silica trong tro trấu chủ yếu ở dạng vô định hình, chiếm khoảng 20% khối lượng trấu tự nhiên và chiếm khoảng 90% khối lượng tro trấu (Zhang *et al.*, 1996; Nehdi *et al.*, 2003; Prasad *et al.*, 2003; Habeeb *et al.*, 2010 và Hoàng Thị Ngọc Nữ, 2012). Vì thế, tro trấu là nguồn nguyên liệu tiềm năng để thu hồi silica, đây là một trong những tiền chất của quá trình tổng hợp zeolite.

Ngày nay, môi trường sống đang bị ô nhiễm trầm trọng, nên các nghiên cứu về xử lý môi trường thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới, đặc biệt là xử lý kim loại nặng. Bên cạnh đó việc tận dụng các nguồn phế phẩm nông nghiệp để tổng hợp các vật liệu có giá trị đang được quan tâm. Zeolite được biết đến như là một chất xúc tác dị thể quan trọng trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ, ngoài ra zeolite cũng được biết như là vật liệu hấp phụ trong quá trình xử lý nước. Qua quá trình lược khảo tài liệu, zeolite chủ yếu được sản xuất từ một số nguồn nguyên liệu như cao lanh, tro bay, tro trấu. Các nghiên cứu về tổng hợp zeolite từ cao lanh tự nhiên đã được thực hiện bởi Lê Đỗ Trí và *ctv.* (2008), Belviso *et al.* (2013), Ma *et al.* (2014), Wan *et al.* (2016), Abdullahi *et al.* (2017) và Garshasbi *et al.* (2017). Tro bay cũng là một trong những nguyên liệu tiềm năng để tổng hợp zeolite (Ayala *et al.*, 1998; Woolard *et al.*, 2000; Ojha *et al.*, 2004). Nghiên cứu của Yao *et al.* (2018) cho thấy zeolite X có thể được tổng hợp từ diatomite bằng phương pháp thủy nhiệt. Về phương pháp tổng hợp zeolite,

đa số các nghiên cứu sử dụng phương pháp thủy nhiệt (Katsuki and Komarneni, 2009; Yao *et al.*, 2018; Chansiriwat *et al.* 2016; Wan *et al.*, 2016). Ngoài ra, Bao *et al.* (2013) đã tiến hành tổng hợp zeolite NaA từ tro đá phiến dầu.

Hiện nay, chưa tìm thấy những công bố nào nghiên cứu tổng hợp zeolite trực tiếp từ tro trấu không nung và không có sự khác biệt lớn khi sử dụng tro trấu không nung và tro trấu nung trong quá trình thu hồi silica. Chính vì thế, việc sử dụng tro trấu không nung sẽ rút ngắn thời gian phản ứng tạo zeolite, tiết kiệm năng lượng của quá trình thu hồi silica vì không cần phải nung tro trấu trước khi thực hiện phản ứng tạo dung dịch sodium silicate, đây là một trong những điểm mới của nghiên cứu này.

Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm tổng hợp zeolite NaA/NaX trực tiếp từ tro trấu không nung bằng phương pháp thủy nhiệt. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp zeolite NaA/NaX như tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃, nhiệt độ phản ứng T₁ (°C), thời gian phản ứng t₁ (h) và thời gian già hóa t₂ (h) được khảo sát. Bên cạnh đó, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình thu hồi silica như thời gian, nhiệt độ và nồng độ NaOH sử dụng được nghiên cứu, nhằm xác định điều kiện thích hợp để tạo tiền chất sodium silicate, một trong những tiền chất của quá trình tổng hợp zeolite. Bằng phương pháp tổng hợp zeolite NaA/NaX trực tiếp từ tro trấu không nung giúp đơn giản hóa các bước của quy trình tổng hợp.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Nguyên vật liệu và hóa chất

Tro trấu không nung được thu gom từ công ty Cổ phần Nam Tiến, khu công nghiệp Trà Nóc, Thành phố Cần Thơ. Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này gồm lá nhôm 99% (Union Chemical Industry Company Ltd.), sodium hydroxyde 96%, hydrochloric acid 36-38%, bromothymol blue, potassium flouride dihydrate (KF.2H₂O) 99% và sodiumtetraborate decahydrate (Na₂B₄O₇.10H₂O, 99,5%) có nguồn gốc từ Xilong, Trung Quốc.

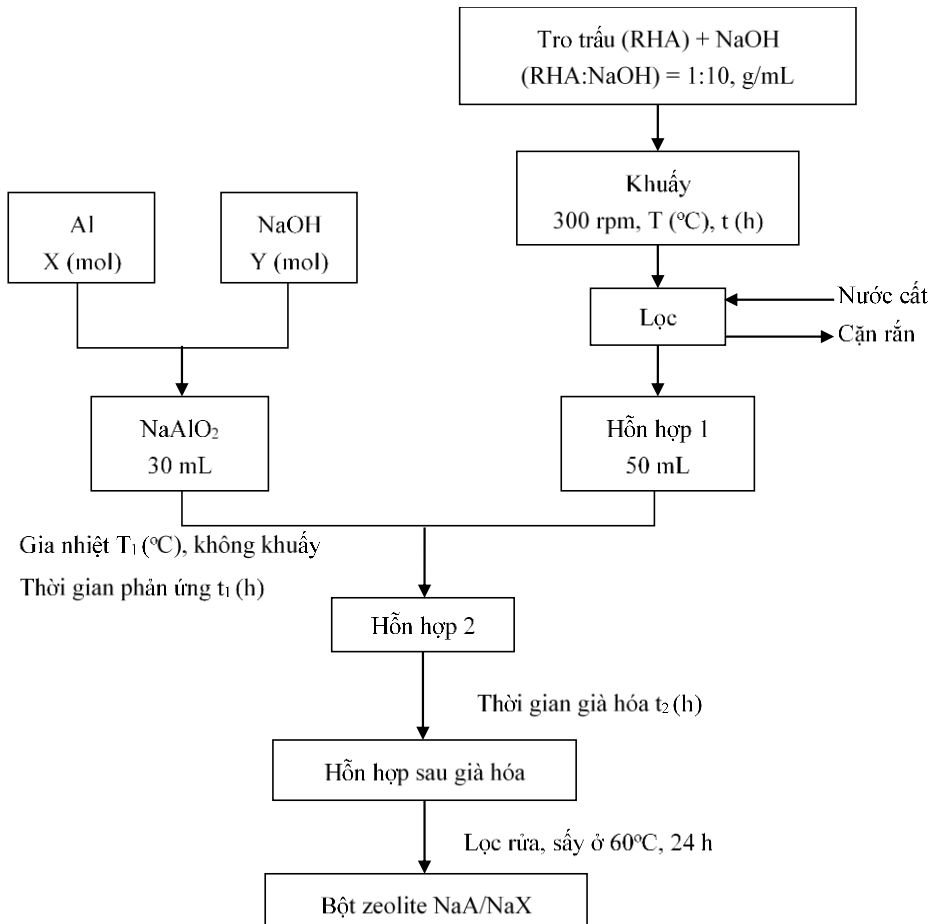
2.2 Quy trình tổng hợp zeolite NaA/NaX

Tro trấu sau khi thu thập về, được xử lý sơ bộ bằng cách loại bỏ tạp chất có kích thước lớn, được nghiền mịn và xác định độ ẩm bằng thiết bị đo độ ẩm Sartorius MA-45C (Đức). Độ ẩm của tro trấu là 2%. Tro trấu được sử dụng trực tiếp trong các thí nghiệm mà không cần phải trải qua quá trình nung. Quy trình tổng hợp zeolite từ tro trấu được thực hiện theo Hình 1 bằng phương pháp thủy nhiệt.

Đầu tiên, thu hồi SiO₂ từ tro trấu dưới dạng Na₂SiO₃ bằng cách đun hoàn lưu tro trấu với NaOH với những nồng độ khác nhau từ 1 M đến 5 M, tỉ lệ tro trấu:NaOH = 1:10 (g/mL) ở các khoảng nhiệt độ 50, 70 và 90°C và thời gian phản ứng từ 1 h đến 4 h. Mục đích của thí nghiệm này là xác định hàm lượng silica trong tro trấu và hàm lượng silica hòa tan trong dung dịch NaOH, để tạo tiền chất Na₂SiO₃. Sau đó, hỗn hợp sau phản ứng được lọc rửa nhiều lần đến khi pH trung tính. Chất rắn sau lọc được sấy và xác định khối lượng. Hỗn hợp dung dịch sau lọc được gọi là hỗn hợp 1. Hàm lượng SiO₂ trong hỗn hợp 1 được định lượng bằng phương pháp chuẩn độ với KF và chất chỉ thị màu bromothymol blue (TCVN: Tiêu chuẩn ngành 64TCN 38:1986 sodium silicate).

Dung dịch NaAlO₂ được chuẩn bị bằng cách hòa tan nhôm với 30 mL NaOH theo tỉ lệ 1:2 (mol/mol). Lấy 50 mL hỗn hợp 1 cho vào dung dịch NaAlO₂,

khuấy cho hỗn hợp đồng nhất với tốc độ khuấy 300 rpm, gia nhiệt hỗn hợp đến nhiệt độ T₁ (°C) trong thời gian t₁ (h). Hỗn hợp 2 thu được sau phản ứng được giã hóa trong thời gian t₂ (h). Quá trình giã hóa kết thúc, hỗn hợp được lọc rửa nhiều lần với nước cất đến pH trung tính, kết tủa trắng thu được sấy ở 60°C trong 24 h. Sản phẩm là bột zeolite thu được sau sấy. Qua quá trình lược khảo tài liệu, tốc độ khuấy không ảnh hưởng nhiều đến quá trình tổng hợp zeolite (Ghoufi *et al.*, 2009). Vì vậy, các thông số khảo sát trong nghiên cứu gồm tỉ lệ mol SiO₂:Al₂O₃ = 2 – 5; nhiệt độ phản ứng T (°C) = 50 – 150; thời gian phản ứng t₁ (h) = 2 – 6; thời gian giã hóa t₂ (h) = 12 – 36 ở nhiệt độ phòng. Các thí nghiệm được thực hiện theo phương pháp luân phiên từng biến để tìm ra giá trị tối ưu ở mỗi yếu tố khảo sát. Trong nghiên cứu này, mỗi thí nghiệm được lặp lại ít nhất hai lần. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp được trình bày ở Bảng 1.



Hình 1: Quy trình tổng hợp zeolite NaA/NaX từ tro trấu

Bảng 1: Các điều kiện phản ứng tổng hợp zeolite NaA/NaX

Mẫu	Tỉ lệ mol SiO ₂ :Al ₂ O ₃	Tỉ lệ Al:NaOH (mol/mol)	Nhiệt độ phản ứng T ₁ (°C)	Thời gian phản ứng t ₁ (h)	Thời gian già hóa t ₂ (h)
Z1	2,0	1:1	90	4	12
Z2	3,0	1:1	90	4	12
Z3	5,0	1:1	90	4	12
Z4	2,0	1:2	90	4	12
Z5	2,5	1:2	90	4	12
Z6	3,0	1:2	90	4	12
Z7	2,5	1:2	90	4	24
Z8	2,5	1:2	90	4	36
Z9	2,5	1:2	50	4	12
Z10	2,5	1:2	150	4	12
Z11	2,5	1:2	100	2	12
Z13	2,5	1:2	100	6	12

2.3 Các phương pháp phân tích vật liệu NaA/NaX sau khi tổng hợp

Các phương pháp phân tích như: nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng BET (Brunauer-Emmett-Teller), phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích kích thước hạt DLS (Dynamic Light Scattering) được dùng để xác định tính chất lý hóa, cấu trúc tinh thể cũng như hình thái học của SiO₂ và các mẫu zeolite NaA/NaX sau khi tổng hợp.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Thu hồi SiO₂ trong tro trấu không nung

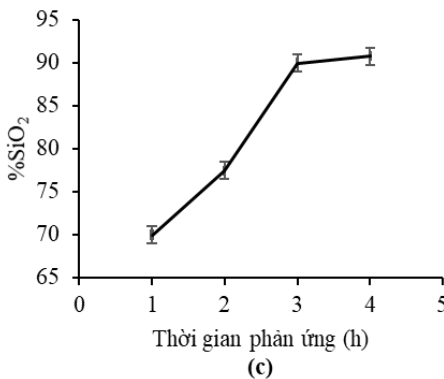
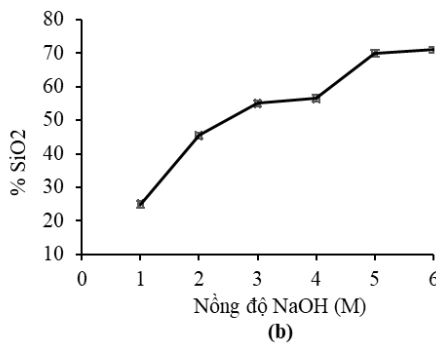
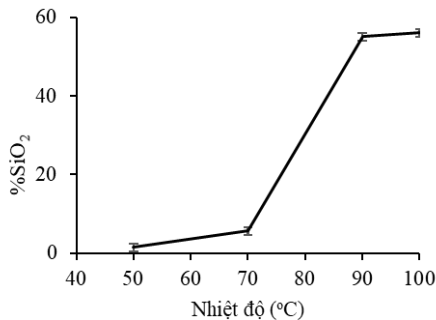
Qua quá trình lược khảo tài liệu, tất cả các nghiên cứu đều cho thấy rằng nhiệt độ tối ưu cho quá trình thu hồi silica từ tro trấu dao động trong khoảng 70-100°C với thời gian phản ứng là 1-5 h (Margandan *et al.*, 2010; Shelke *et al.*, 2010; Ezzat *et al.*, 2012; Phan Bảo Ngọc, 2016; Trần Hoàng Anh, 2017). Trong đó, nồng độ NaOH có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi silica, nồng độ càng cao thì thời gian phản ứng càng ngắn, tỉ lệ tro trấu:NaOH (g/mL) càng nhỏ. Do đó, để giảm nồng độ NaOH trong phản ứng cần lựa chọn thời gian phản ứng và tỉ lệ tro trấu:NaOH thích hợp (Katsuki *et al.*, 2009; Shelke *et al.*, 2010; Ram *et al.*, 2012; Suthatip *et al.*, 2017; Trần Hoàng Anh, 2017).

Trong nghiên cứu này, tỉ lệ tro trấu: NaOH = 1:10 (g/mL) và vận tốc khuấy 300 rpm được cố định, điều kiện tối ưu để tạo dung dịch Na₂SiO₃ từ tro trấu không nung đã được xác định qua các khảo sát về nhiệt độ phản ứng, nồng độ NaOH và thời gian khuấy. Tất cả các điều kiện phản ứng trong thí nghiệm thu hồi silica được trình bày ở Hình 2. Phần

trăm silica thu hồi hơn 50% ở điều kiện phản ứng như sau: tro trấu: NaOH = 1:10 (g/mL), nồng độ NaOH 3 M và khuấy 300 rpm trong 1 h. Hình 2(a) cho thấy khi nhiệt độ phản ứng tăng thì phần trăm thu hồi silica tăng, cụ thể hàm lượng silica thay đổi từ 5% ở 50°C và đạt được hơn 50% ở 90°C. Do đó, nhiệt độ tối ưu được chọn để thu hồi silica là 90°C. Hình 2(b) trình bày sự ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến quá trình thu hồi silica. Phần trăm silica thu hồi tăng 71,43% từ 20% đến 70% khi nồng độ NaOH thay đổi từ 1 M đến 6 M. Không có sự khác biệt nhiều trong quá trình thu hồi silica ở nồng độ NaOH 5M và 6M, do đó, nồng độ NaOH tối ưu trong thí nghiệm được lựa chọn là 5 M. Thời gian phản ứng ảnh hưởng lớn đến quá trình hòa tan silica trong tro trấu không nung tạo dung dịch Na₂SiO₃, đây là tiền chất của quá trình tổng hợp zeolite. Kết quả thí nghiệm cho thấy phần trăm silica thu được tăng nhanh khi thời gian phản ứng được kéo dài (Hình 2(c)). Hàm lượng silica thu hồi cực đại là 90% ở 3 h và không thay đổi nhiều khi tăng thời gian phản ứng lên 4 h, nên thời gian tối ưu được chọn là 3 h.

Vì vậy, điều kiện tối ưu cho quá trình tạo dung dịch Na₂SiO₃ từ tro trấu không nung là 90°C, nồng độ NaOH 5 M, thời gian phản ứng 3 h, tốc độ khuấy 300 rpm và tỉ lệ tro trấu:NaOH = 1:10 (g/mL). Hàm lượng SiO₂ thu hồi được từ tro trấu cũng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với kết quả khoảng 90% ± 0,01 so với khối lượng tro trấu đã sử dụng. Đồng thời, qua phương pháp chuẩn độ hàm lượng Na₂O cũng được xác định là chiếm 60,78% ± 0,01 trong dung dịch sau phản ứng (chứa dung dịch Na₂SiO₃ và NaOH dư). Kết quả này tương tự với kết quả phân tích ICP của mẫu tro trấu không nung ở Bảng 2. Hình 3 thể hiện kết quả XRD của SiO₂ từ tro trấu không nung và thấy rằng peak đặc trưng của

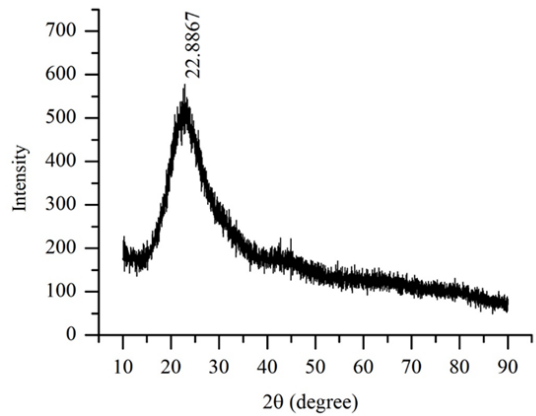
SiO₂ ở góc 2θ = 22,8867°, và chủ yếu là ở pha vô định hình chiếm ưu thế. Do đó, silica trong tro trấu không nung sẽ là nguyên liệu thích hợp cho quá trình tổng hợp zeolite.



Hình 2: Các điều kiện phản ứng thu hồi SiO₂ từ tro trấu không nung ở tỉ lệ tro trấu:NaOH = 1:10 (g/mL) và tốc độ khuấy 300 rpm; (a) Nhiệt độ phản ứng ở 1 h, nồng độ NaOH 3 M; (b) Nồng độ NaOH ở 90°C, 1 h; (c) Thời gian phản ứng ở 90°C, nồng độ NaOH 5 M.

Bảng 2: Kết quả phân tích ICP của mẫu tro trấu không nung

Thành phần	Phần trăm %
SiO ₂	90
Al ₂ O ₃	0,075
CuO	0,05



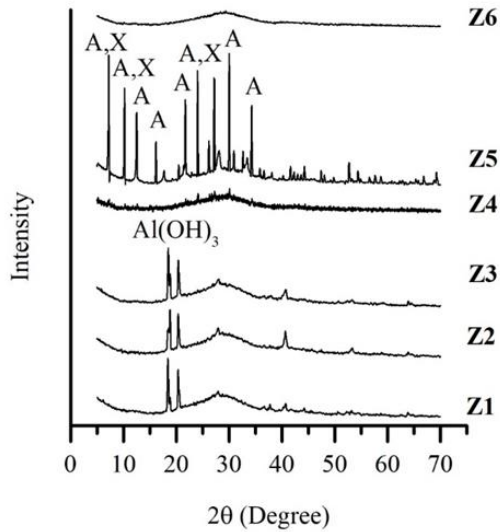
Hình 3: Kết quả XRD của SiO₂ tro trấu không nung

3.2 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp zeolite NaA/NaX

3.2.1 Tỉ lệ SiO₂ : Al₂O₃

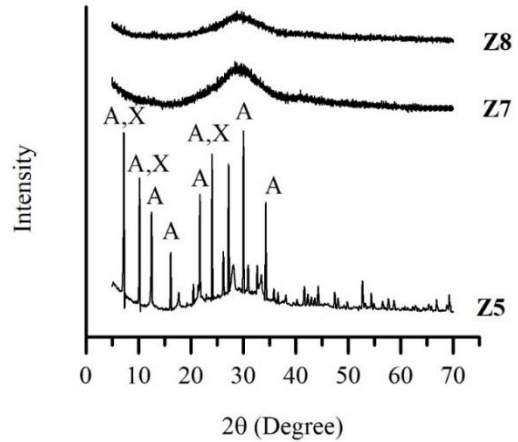
Tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ là yếu tố quan trọng quyết định đến loại zeolite tạo thành. Trong nghiên cứu này, tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ được khảo sát từ 2,0 đến 5,0 và tỉ lệ mol Al: NaOH = 1:1 (Hình 4). Kết quả XRD của zeolite NaX/NaA (Z1, Z2 và Z3) cho thấy rằng không tìm thấy các peak của NaA và NaX, nguyên nhân là do Al(OH)₃ chưa hòa tan hoàn toàn. Vì thế, tỉ lệ mol Al: NaOH đã được thay đổi thành 1:2 để đảm bảo nồng độ NaOH đủ để hoàn thành phản ứng. Nghiên cứu của Yao *et al.* (2018) khi tổng hợp zeolite X từ Al(OH)₃ cũng có kết quả tương tự, peak của Al(OH)₃ ở góc 2θ = 18,35°. Ở mẫu Z5, các peak của NaX và NaA được tìm thấy ở góc 2θ = 6-7° khi tỉ lệ mol Al:NaOH = 1:2 và kết quả này tương tự với nghiên cứu của Bukhari *et al.* (2014). Mặc dù cường độ peak của zeolite ở điều kiện này còn thấp nhưng NaA đã được tạo thành ở tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 2. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Tanaka *et al.* (2002).

Zeolite NaX/NaA được hình thành khi tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 2,5. Sau 4 h phản ứng ở 90°C và già hóa 12 h, phần trăm kết tinh của NaX/NaA thu được khoảng 25,2% (Z4). Khi tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 3 (Z6), phần trăm kết tinh của tinh thể zeolite NaX/NaA khoảng 25,9%. Khi tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 2,5 (Z5), phần trăm kết tinh của zeolite NaX/NaA khoảng 59% và cao hơn nhiều so phần trăm kết tinh của mẫu zeolite Z4 và Z6. Các peak của NaX và NaA của mẫu Z5 được thể hiện khá rõ ràng, do đó tỉ lệ của SiO₂:Al₂O₃ = 2,5 được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo. Tỉ lệ này cũng tương tự với tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ trong nghiên cứu của Zhou *et al.* (2014).



Hình 4: Kết quả XRD của mẫu zeolite với các tỉ lệ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ (Z1), 3 (Z2) và 5 (Z3), ở $T(^{\circ}\text{C}) = 90$, t_1 (h) = 4, t_2 (h) = 12, Al: NaOH = 1:1. Kết quả XRD của mẫu zeolite với các tỉ lệ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ (Z4), 2,5 (Z5) và 3 (Z6) ở $T(^{\circ}\text{C}) = 90$, t_1 (h) = 4, t_2 (h) = 12, Al:NaOH = 1:2

Thời gian già hóa đóng vai trò quan trọng trong quá trình phát triển mầm của tinh thể zeolite. Trong quá trình này, cấu trúc và thành phần của zeolite bị thay đổi khi thay đổi thời gian già hóa. Qua quá trình lọc khô tài liệu, đa số các nghiên cứu trước đây đều cho rằng thời gian già hoá phù hợp cho quá trình tổng hợp zeolite NaA và NaX trong khoảng từ 12-36 h (Novembre *et al.*, 2011; Bao *et al.*, 2013; Yunusa *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2018), do đó thời gian già hoá được khảo sát từ 12-36 h. Tại thời gian già hóa là 12 h, phần trăm tinh thể hình thành là 52,5% so với thời gian già hóa 24 h và 36 h lần lượt là 25,3% và 27,2% (Hình 5). Tất cả các peak của zeolite Z5 đều tương tự như các peak chuẩn của zeolite NaX/NaA với thời gian già hóa 12 h. Các peak của zeolite Z7 (24 h) cao hơn các peak của mẫu zeolite Z8 (36 h) cho thấy thời gian già hoá càng dài, tỉ lệ kết tinh càng giảm. Điều này có thể được giải thích là do quá trình chuyển pha giữa các loại zeolite, các peak đặc trưng của zeolite chưa xuất hiện rõ ràng. Thời gian già hóa 24 h (Z7) và 36 h (Z8) tương đối dài nhưng phần trăm tạo thành tinh thể lại thấp, do đó tăng thời gian già hóa là không cần thiết. Sự ảnh hưởng của thời gian già hóa đến quá trình kết tinh của tinh thể đã được nghiên cứu bởi Chansiriwat *et al.* (2016). Do đó, thời gian già hóa tối ưu trong thí nghiệm này là 12 h.



Hình 5: Kết quả XRD của mẫu zeolite NaX/NaA với thời gian già hoá t_2 (h) = 12 h (Z5), 24 h (Z7) và 36 h (Z8) ở $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$, $T(^{\circ}\text{C}) = 90$, t_1 (h) = 4, Al: NaOH = 1:2

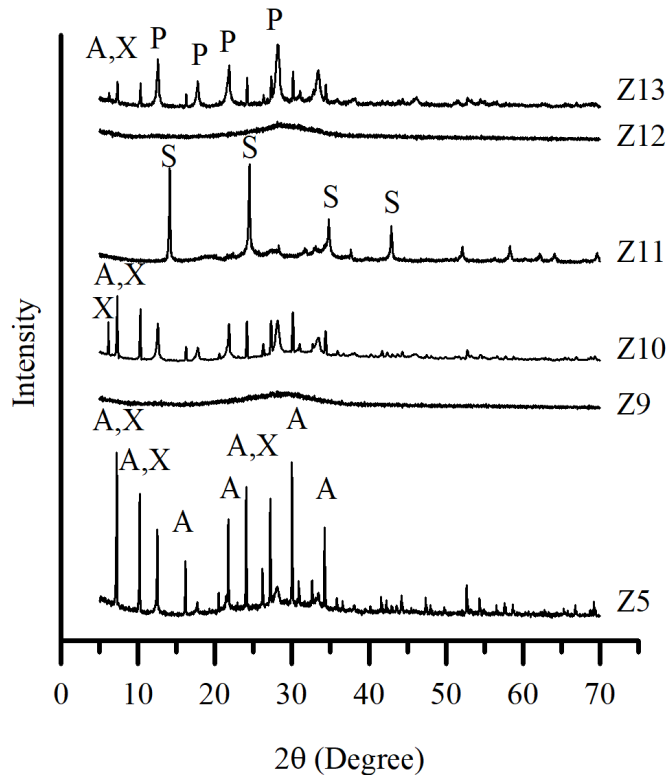
3.2.2 Nhiệt độ và thời gian phản ứng

Trong thí nghiệm này, nhiệt độ phản ứng được khảo sát ở 50 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ và 150 $^{\circ}\text{C}$. Zeolite NaA tinh khiết được tổng hợp ở tỉ lệ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ trong 24-30 h, ở tỉ lệ $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ tinh thể NaX bắt đầu xuất hiện và tăng lên khi tăng tỉ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tanaka *et al.*, 2004). Hình 6 trình bày kết quả XRD của các mẫu zeolite Z5, Z9, Z10 và Z11 ở các giá trị nhiệt độ khác nhau từ 50 $^{\circ}\text{C}$ đến 150 $^{\circ}\text{C}$, thời gian phản ứng là 4 h và thời gian già hóa là 12 h. Có thể thấy rằng phần trăm kết tinh của zeolite tăng dần theo nhiệt độ phản ứng (từ 50 $^{\circ}\text{C}$ đến 150 $^{\circ}\text{C}$). Ở 50 $^{\circ}\text{C}$, lượng tinh thể tạo thành là 26,9% (Z9), thấp hơn nhiều so với lượng tinh thể tạo thành 59%, 52,7% và 54,7% lần lượt ở 90 $^{\circ}\text{C}$ (Z5), 100 $^{\circ}\text{C}$ (Z10) và 150 $^{\circ}\text{C}$ (Z11). Nghiên cứu của Purnomo *et al.* (2012) chỉ ra rằng nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng nhiều đến quá trình tạo mầm của tinh thể. Khi nhiệt độ càng cao, năng lượng cung cấp càng lớn nên hiệu quả kết tinh sẽ càng cao (Dalai *et al.*, 1985; Davis *et al.*, 1992; Don *et al.*, 2013; Seyed *et al.*, 2013; Anbia *et al.*, 2015; Guangyuan *et al.*, 2018). Mặc dù hiệu suất kết tinh cao hơn so hiệu suất kết tinh của Z10 nhưng các đỉnh của Z11 trùng với peak đặc trưng của sodalite (S). Nguyên nhân này có thể được giải thích là ở nhiệt độ cao, mẫu zeolite NaA/NaX bị phá vỡ cấu trúc, tạo thành các đơn vị sơ cấp nhỏ hơn và chuẩn bị hình thành cấu trúc tinh thể khác so với mẫu zeolite NaX/NaA cần tổng hợp.

Thời gian phản ứng được khảo sát từ 2 h đến 6 h trong thí nghiệm này (Hình 6). Phần trăm kết tinh của Z12 khoảng 31,9% sau 2 h, đây là thời gian cần thiết để hình thành tinh thể zeolite NaX/NaA. Khi kéo dài thời gian phản ứng đến 4 h, phần trăm kết

ting của Z10 là 52,7%, tăng 39,5% so với phần trăm kết tinh của Z12. Thời gian phản ứng dài tương ứng với phần trăm kết tinh của zeolite tăng vì hỗn hợp có đủ thời gian để tạo ra tinh thể hoàn chỉnh Z10 và tất cả các peak đều tương tự như các peak chuẩn của zeolite NaX/NaA. Ở thời gian phản ứng là 6 h, phần

trăm kết tinh của Z13 là 67,5%, nhưng lại xuất hiện một loại zeolite khác là NaP với cường độ peak cao. Do đó, thời gian phản ứng và nhiệt độ phản ứng lần lượt là 4 h và 100°C là điều kiện tối ưu của quá trình tổng hợp và thời gian phản ứng này cũng tương tự như nghiên cứu của Henmi *et al.* (2014).

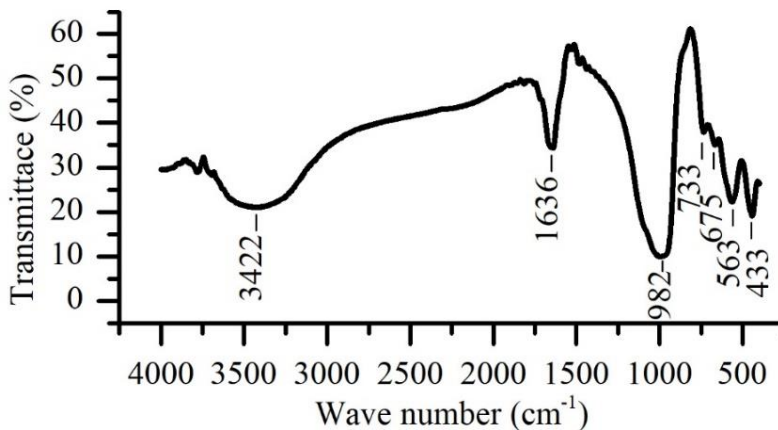


Hình 6: Kết quả XRD của mẫu zeolite NaX/NaA với T (°C) = 50 (Z9), 90 (Z5), 100 (Z10) và 150 (Z11) ở SiO₂:Al₂O₃ = 2,5, t₁ (h) = 4, t₂ (h) = 12, Al:NaOH = 1:2

3.2.3 *Tính chất của zeolite NaA/NaX tổng hợp*

Mẫu zeolite NaA/NaX ở điều kiện tối ưu được phân tích các chỉ tiêu về hóa lý và hình thái học. Kết quả BET cho thấy rằng kích thước mao quản và diện tích bề mặt riêng của zeolite NaA/NaX lần lượt là 16,72 nm và 24 m²/g. Kích thước trung bình của hạt zeolite là 5,2 μm được phân tích bằng DLS. Hình 7 trình bày kết quả phân tích FTIR của zeolite NaA/NaX tối ưu. Peak ở vị trí 1038 cm⁻¹ là vị trí dao động bên trong không đối xứng của liên kết T-O-T (T là Si hoặc Al), đặc trưng cho cấu trúc zeolite. Peak này được mở rộng trong khoảng từ 900 đến 1320 cm⁻¹, biểu thị cho dao động của nguyên tử Al trong cấu trúc tứ diện TO₄. Ở số sóng 3469 cm⁻¹ thể hiện peak đặc trưng của nhóm -OH trong liên kết Si-

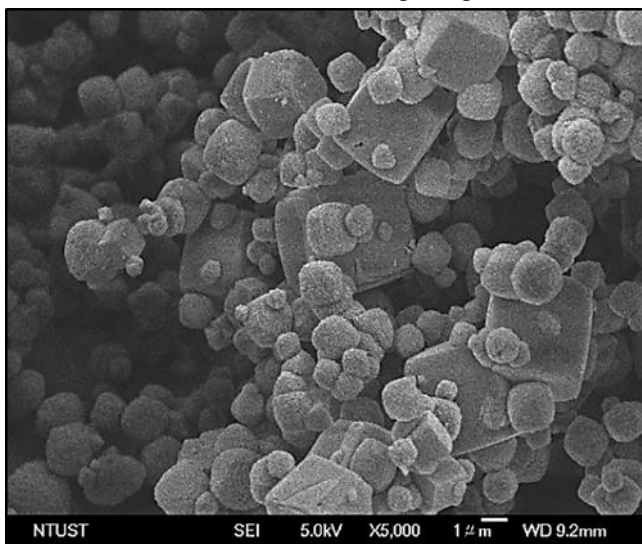
OH. Peak ở số sóng 1650 cm⁻¹ phát sinh bởi đặc trưng xuất hiện của các phân tử nước (Sudha *et al.*, 2015; Zahra *et al.*, 2012; Menad *et al.*, 2018). Một số peak đặc trưng của zeolite NaX/NaA cũng xuất hiện ở các vị trí: bước sóng 453 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết T-O trong cấu trúc tứ diện AlO₄⁻ hay SiO₄, 569 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động vòng đôi của cấu trúc zeolite, 684 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động vòng đôi chỉ trong cấu trúc của zeolite NaX, 792 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết T-O-T đối xứng phía ngoài và 860 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết của Si-OH đặc biệt trong cấu trúc của zeolite NaA (Zahra *et al.*, 2012). Kết quả phổ FTIR của mẫu tối ưu có số sóng lệch so với số liệu tham khảo, tuy nhiên cùng lệch về một hướng nên kết quả vẫn được chấp nhận.



Hình 7: Giản đồ FTIR của zeolite NaA/NaX tổng hợp ở điều kiện tối ưu

Kết quả SEM của zeolite NaA/NaX (Hình 8) thể hiện cấu trúc đặc trưng của zeolite NaA và NaX là lập phương tâm khối và lục phương. Quá trình phân

tích hình thái học và cấu trúc tinh thể của zeolite NaA/NaX nhận thấy rằng, zeolite tổng hợp là một vật liệu tiềm năng cho quá trình hấp phụ kim loại nặng trong nước thải.



Hình 8: Kết quả SEM của zeolite NaA/NaX ở điều kiện tối ưu

3.3 So sánh kết quả nghiên cứu với các công trình đã công bố

Trong các nghiên cứu về tổng hợp zeolite, nhiều phương pháp tổng hợp zeolite khác nhau từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên, nguyên liệu phế phẩm từ quá trình sản xuất công nghiệp và nông nghiệp như tro bay, diatomite, cao lanh tự nhiên, tro trấu... đã được trình bày. Nhìn chung, hầu hết các nghiên cứu đều trải qua quá trình nung nguyên liệu trước khi tiến hành phản ứng tổng hợp. Hu *et al.* (2017) nung tro bay ở 800°C để loại bỏ tạp chất và thu hồi silica trước khi tổng hợp zeolite NaA và NaX bằng phương pháp thủy nhiệt. Tỷ lệ SiO₂:Al₂O₃ và nhiệt

độ của quá trình tổng hợp zeolite NaA và NaX lần lượt là 1:0,6 và 1:0,2 ở 80°C và 100°C. Tương tự như nghiên cứu của Hu *et al.* (2017), tro trấu được nung ở 750°C trong 6 h trước khi tổng hợp NaA/NaY (Tan *et al.*, 2011). Điều kiện của phản ứng là tỷ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 1:10,52 ở 100°C, 5 h và thời gian già hóa là 24 h. Ngoài ra, tro trấu không nung còn được sử dụng cho phản ứng tổng hợp zeolite NaX bằng hai bước (Santasnachok *et al.*, 2015). Đầu tiên silica được hòa tan trong NaOH ở 300°C thu được dung dịch Na₂SiO₃, sau đó dung dịch này được cho phản ứng với NaAlO₂ ở các khoảng nhiệt độ từ 90-120°C từ 20-24 h. Bên cạnh tro trấu và tro bay, zeolite NaX và NaA còn được

tổng hợp lần lượt từ oil shale ash và diatomite bằng phương pháp nung chảy ở 600°C và phương pháp thủy nhiệt ở 30°C. Trong nghiên cứu này, zeolite NaA/NaX được tổng hợp trực tiếp từ tro trấu không nung, có phần trăm kết tinh là 52,7% ở 100°C, 4 h, thời gian già hóa 12 h, tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 1:2,5 và tỉ lệ Al:NaOH = 1:2. So sánh với các nghiên cứu đã

được trình bày, ưu điểm của nghiên cứu này là rút ngắn được thời gian và tiết kiệm năng lượng của quá trình tổng hợp. Tuy nhiên, do zeolite NaA/NaX được tạo thành từ tro trấu không nung, còn lẫn nhiều tạp chất nên diện tích bề mặt riêng của zeolite tổng hợp còn nhỏ so với các zeolite được tổng hợp theo các phương pháp khác.

Bảng 3: Các nghiên cứu tổng hợp zeolite từ các nguồn nguyên liệu khác nhau

Nguyên liệu	Loại zeolite	Phương pháp tổng hợp	Điều kiện phản ứng				% kết tinh	Tài liệu tham khảo
			Tỉ lệ SiO ₂ :Al ₂ O ₃	T ₁ (°C)	t ₁ (h)	t ₂ (h)		
Tro bay nung ở 800°C	NaA, NaX	Thủy nhiệt	1:0,6 ^a	80	6	-	68	Hu <i>et al.</i> (2017)
			1:0,2 ^b	100	8	-	62	
Diatomite	NaX	Thủy nhiệt	-	30	-	0,5 5 ^c	63	Yao <i>et al.</i> (2018)
Oil shale ash	NaA	Nung chảy	1:1	600	2	12 24 ^d	63	Bao <i>et al.</i> (2013)
Tro trấu không nung	NaX	Bước 1: Trích ly silica ở 300°C với NaOH Bước 2: Thủy nhiệt	1:2	90-120	20-24	-	-	Santasnachok <i>et al.</i> (2015)
Tro trấu nung ở 750°C, 6h	NaA/NaY	Thủy nhiệt	1:10,52	100	5	24 ^e	-	Tan <i>et al.</i> (2011)
Tro trấu không nung	NaA/NaX	Thủy nhiệt	1:2,5	100	4	12	52,7	Nghiên cứu này

^a: NaA; ^b: NaX; ^c: kết tinh 5h ở 110°C, H₂O/Na₂O =40, Na₂O/SiO₂ = 1.4; ^d: thời gian kết tinh; ^e: già hóa trước khi tổng hợp zeolite

4 KẾT LUẬN

Tro trấu, được biết như là nguồn nguyên liệu giàu silica, có thể được trực tiếp sử dụng cho phản ứng tổng hợp zeolite NaA/NaX mà không cần phải nung. Zeolite NaA/NaX được tạo thành ở tỉ lệ SiO₂:Al₂O₃ = 1:2,5, tỉ lệ Al:NaOH = 1:2, 100°C, 4 h, và thời gian già hóa 12 h. Kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng của zeolite NaA/NaX tổng hợp lần lượt là 5,2 μm và 24 m²/g. Nghiên cứu này giúp tiết kiệm được thời gian và năng lượng của quá trình tổng hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Anbia, M., Nejati, F. M., Jahangiri, M., Eskandari, A., and Garshasbi, V. G., 2015. Optimization of synthesis procedure for NaX zeolite by Taguchi experimental design and its application in CO₂ adsorption. *Journal of Sciences Islamic Republic of Iran*. 26: 213-222.

Azmi, M. A., Ismail, N. A. A., Rizamarhaiza, M., and Taib, H., 2016. Characterisation of silica derived from rice husk (Muar, Johor, Malaysia) decomposition at different temperatures. *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing. 1756: 020005-1- 020005-7.

Abdullahi, T., Harun, Z., and Othman, M. H. D., 2017. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*. 28: 1827-1840.

Ayala, J., Blanco, F., Garcia, P., Rodriguez, P., and Sancho, J., 1998. Asturian fly ash as a heavy metals removal material. *Fuel*. 77: 1147-1154.

Bao, W., Liu, L., Zou, H. *et al.*, 2013. Removal of Cu²⁺ from aqueous solutions using Na-A zeolite from oil shale as., *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 21: 974-982.

Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., and Fiore, S., 2013. A and X-type zeolites synthesized from kaolinite at low temperature. *Applied Clay Science*. 80: 162-168.

Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., and Rohani, S., 2014. A comparative study using direct hydrothermal and indirect fusion methods to produce zeolites from coal fly ash utilizing single-mode microwave energy. *Journal of Materials Science*. 49: 8261-8271.

Chansirawat, W., Tanangteerapong, D., and Wantala, K., 2016. Synthesis of zeolite from coal fly ash by hydrothermal method without adding alumina and silica sources: Effect of aging temperature and time. *Sains Malaysiana*. 45: 1723-1731.

- Dalai, A. K., Rao, M. S., and Gokhale, K. V. G. K., 1985. Synthesis of NaX zeolite using silica from rice husk ash. *American Chemical Society*. 24: 465-468.
- Davis, M. E., and Lobo, R. F., 1992. zeolite and molecular sieve synthesis. 4: 156-768.
- Ezzat, R., Shabnam, S., Mostafa, F., and Mahdi, S., 2012. Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a commonwaste material). *International Nano Letters*. 2: 1-8.
- Yao, G., Lei, Y., Zhang, X., Sun, Z., Zheng, S., and Komarneni, S., 2018. Mechanism of zeolite X crystallization from diatomite. *Materials Research Bulletin*. 107: 132-138.
- Garshasbi, V., Jahangiri, M., and Anbia, M., 2017. Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Applied Surface Science*. 393: 225-233.
- Ghoufi, A., Gaberova, L., Rouquerol, J., Vincent, D., Llewellyn, P.L., and Maurin, G., 2009. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*. 119: 117-128.
- Habeeb, G. A., and Mahmud, H. B., 2010. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. *Materials Research*. 13: 185-190.
- Hoàng Thị Ngọc Nữ, 2012. Tổng hợp zeolite NaA từ silica tro trấu - Nghiên cứu khả năng hấp phụ của silica và NaA. Luận văn đại học. Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh. Thành phố Hồ Chí Minh.
- Henmi, T., 1997. Chemical conversion of coal ash into artificial zeolite and its recycling. *New Ceramics*. 7: 54-62.
- Hu, T., Gao, W., Liu, X., Zhang, Y., and Meng, C., 2017. Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. *Royal Society Open Science*. 4: 1-11.
- Katsuki, H., and Komarneni, S., 2009. Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk. *Journal of Solid State Chemistry*. 182: 1749-1753.
- Liu, T. H., 2004. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering: A*. 364: 313-323.
- Lê Đỗ Trí, Nguyễn Phương Toàn, và Nguyễn Trọng, 2008. Tiềm năng kaolin Việt Nam và định hướng công tác thăm dò, khai thác phục vụ phát triển kinh tế xã hội. *Tạp chí Địa chất*. 307: 7-8.
- Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., and Zhou, C., 2014. Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*. 25: 495-499.
- Margandan, B., Lee, J. Y., Ramani, A. H., and Tae, J., 2010. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials*. 175: 928-938.
- Menad, K., Feddag, A., and Juhna, T., 2018. Copper (II) – humic acid adsorption process using microporous-zeolite Na-X. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 29: 1-6.
- Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., and Pace, C., 2011. Synthesis and characterization of Na-X, Na-A and Na-P zeolites and hydroxysodalite from metakaolinite. *Clay Minerals*. 46: 339-354.
- Nehdi, M., Duquette, J., and Damatty, A. E., 2003. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. *Cement and concrete research*. 33: 1203-1210.
- Ojha, K., Pradhan, N. C., and Samanta, A. N., 2004. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bulletin of Materials Science*. 27: 555-564.
- Phan Bảo Ngọc, 2016. Nghiên cứu tổng hợp nano SiO₂ từ tro trấu. Luận văn đại học. Trường Đại học Cần Thơ. Thành phố Cần Thơ.
- Prasad, C. S., Maiti, K. N., and Venugopal, R., 2003. Effect of substitution of quartz by rice husk ash and silica fume on the properties of white-ware compositions. *Ceramics international*. 29: 907-914.
- Purnomo, C. W., Salim, C., and Hinode, H., 2012. Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*. 162: 6-13.
- Ram, P., and Monika, P., 2012. Rice husk ash as a renewable source for the production of value added silica gel and its application: An overview. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*. 7: 1-25.
- Seyed, K. M., Sepehr, S., and Ali A., 2013. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 8: 54 – 60.
- Santasachok, C., Kurniawan, W., and Hinode, H., 2015. Characterization of Thailand rice husk ash from biomass power plant and synthesized zeolite. *Journal of Life Sciences*. 9: 127-130.
- Suchecky, T. T., Walek, T., and Banasik, M., 2004. Fly ash zeolites as sulfur dioxide adsorbents. *Polish Journal of Environmental Studies*. 13: 723-727.

- Suthatip, S., Kittipong, K., Suwimol, A., and Kenneth, J. M., 2017. Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes. *Journal of Environmental Management*. 190: 53-60.
- Shelke, V., Bhagade, S., and Mandavgane, S., 2010. Mesoporous silica from rice husk ash. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 5: 63-67.
- Sudha, G., Subramanian, E., and Murugan, C., 2015. Development of iron oxide/zeo-NaX nano photocatalyst from coal fly ash and its activity assessment by methylene blue dye degradation. *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*. 2: 114-28.
- Todkar, B. S., Deorukhkar, O. A., and Deshmukh, S. M., 2016. Extraction of silica from rice husk. *International Journal of Engineering Research and Development*. 12: 69-74.
- Tan, W. C., Yap, S. Y., Matsumoto, A., Othman, R., and Yeoh, F. Y., 2011. Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaY from rice husk ash. *Adsorption*. 17: 863-868.
- Tiêu chuẩn Việt Nam, TCVN: Tiêu chuẩn ngành 64TCN38:1986 Natri Silicat, 1986. Ngày truy cập 04/2019, địa chỉ: <https://vanbanphapluat.co/64tcn-38-1986-natri-silicat>.
- Trần Hoàng Anh, 2017. Khảo sát khả năng tổng hợp các loại zeolite từ tro trấu. Luận văn tốt nghiệp. Trường Đại học Cần Thơ. Thành phố Cần Thơ.
- Don Ta Ngoc, Thanh Huyen Pham, và Khanh Dieu Hong Nguyen, 2013. Synthesis characterization and application of nanozeolite NaX from Vietnamese kaolin. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 4: 1-12.
- Tanaka, H., Sakai, Y., and Hino, R., 2002. Formation of Na-A and-X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. *Materials Research Bulletin*. 37: 1873-1884.
- Tanaka, H., Miyagawa, A., Eguchi, H., and Hino, R., 2004. Synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43: 6090-6094.
- Wan, J. Q., Huang, Y. X., Pan, Y., and Mi, J. X., 2016. New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz. *Microporous and Mesoporous Materials*. 232: 77-85.
- Woolard, M., 2000. The use of a modified fly ash as an adsorbent for lead. *Water SA*. 26: 531-536.
- Yunusa, S., Ahmed, A. S., Bawa, S. G., Iyun, J. F., and Dauda, M., 2016. Preparation of high grade silica from rice husk for zeolite synthesis. *Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences*. 24: 41-45.
- Yao, G., Lei, J., Zhang, X., Sun, Z., and Zheng, S., 2018. One-step hydrothermal synthesis of zeolite X powder from natural low-grade diatomite. *Materials*. 11: 1-14.
- Zhang, M. H., and Malhotra, V. M., 1996. High-performance concrete incorporating rice husk ash as a supplementary cementing material. *ACI Materials Journal*. 93: 629-636.
- Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., and Yang, R., 2013. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*. 235: 322-328.
- Zhou, L., Chen, Y. L., Zhang, X. H., Tian, F. M., and Zu, Z. N., 2014. Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds. *Materials Letters*. 119: 140-142.
- Zahra, G., and Habibollah, Y., 2012. Preparation of free-template nanometer-sized Na-A and -X zeolites from rice husk ash. *Waste and Biomass Valorization*. 3: 61-74.