

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

---

**TRẦN TÙNG SƠN**

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ  
BENTONITE BÌNH THUẬN VÀ AMIN HỮU CƠ**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HOÁ HỌC**

**Thái Nguyên- 2013**

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

---

**TRẦN TÙNG SƠN**

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ  
BENTONITE BÌNH THUẬN VÀ AMIN HỮU CƠ**

**Chuyên ngành: Hoá vô cơ**  
**Mã số: 60.44.0113**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HOÁ HỌC**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC**  
**PGS.TS. NGÔ SỸ LƯƠNG**

**Thái Nguyên- 2013**

## MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
PHẦN I. TỔNG QUAN.....	3
1.1. SÉT HỮU CƠ .....	3
1.1.1. Cấu trúc và tính chất của sét hữu cơ .....	3
1.1.2. Ứng dụng của sét hữu cơ.....	7
1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP SÉT HỮU CƠ.....	8
1.2.1. Nguyên liệu điều chế sét hữu cơ .....	8
1.2.2. Các phương pháp điều chế sét hữu cơ .....	10
1.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của sét hữu cơ điều chế bằng phương pháp ướt .....	11
1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU SÉT HỮU CƠ.....	14
1.3.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	14
1.3.2. Các phương pháp hiển vi điện tử .....	15
1.4. MỤC ĐÍCH VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU CỦA LUẬN VĂN. ....	19
1.4.1. Mục đích nghiên cứu.....	19
1.4.2. Nội dung nghiên cứu.....	19
PHẦN II. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	20
2.1. HOÁ CHẤT, DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ.....	20
2.1.1. Hóa chất .....	20
2.1.2. Dụng cụ .....	20
2.1.3. Thiết bị .....	20
2.2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONIT VÀ CÁC AMONI HỮU CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP UỐT .....	21

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT SÉT HỮU CƠ.	21
2.3.1. Xác định hàm lượng của các cation amoni hữu cơ trong các mẫu sét hữu cơ điều chế được.	21
2.3.2. Ghi giản đồ XRD của các mẫu sét và sét hữu cơ.	22
2.3.3. Ghi giản đồ phân tích nhiệt của mẫu sét hữu cơ.	22
2.3.4. Ghi ảnh SEM của mẫu sét hữu cơ.	23
PHẦN III: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	24
3.1. KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ	24
3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ amin/Bentonite (A/B) đến hàm lượng hữu cơ trong sét hữu cơ	24
3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hàm lượng hữu cơ trong sét hữu cơ	26
3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hàm lượng hữu cơ trong sét hữu cơ.	28
3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới hàm lượng hữu cơ trong sét hữu cơ	31
3.2. XÂY DỰNG QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONITE BÌNH THUẬN VÀ CÁC MUỐI AMONI HỮU CƠ	38
3.3. ÁP DỤNG QUY TRÌNH ĐỂ ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONITE BÌNH THUẬN VỚI AMONI HỮU CƠ.	39
3.3.1. Điều chế sét hữu cơ từ BT90 và CTAB	39
3.3.2. Điều chế sét hữu cơ từ BT90 và ODTAC	42
KẾT LUẬN	44
TÀI LIỆU THAM KHẢO	45

## MỞ ĐẦU

Sét hữu cơ là sản phẩm của quá trình tương tác giữa sét có cấu trúc lớp thuộc nhóm smectite, thích hợp nhất là bentonite và các hợp chất hữu cơ phân cực hoặc các cation hữu cơ, đặc biệt là các amin bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4 có mạch thẳng, nhánh và vòng.

Sét hữu cơ có tính chất đặc biệt như ưa hữu cơ, nhớt, hấp phụ, vì vậy nó được ứng dụng làm chất chống sa lắng trong sơn, dầu nhờn, mực in,... và gần đây là điều chế vật liệu nanocomposite, làm chất hấp phụ các chất hữu cơ và dầu mỡ trong xử lý môi trường.

Nguyên liệu để điều chế sét hữu cơ là các khoáng sét có cấu trúc lớp thuộc nhóm smectite, thích hợp nhất là bentonite.

Nước ta có nguồn tài nguyên bentonite rất phong phú được phát hiện ở nhiều nơi: Cổ Định - Thanh Hoá, Di Linh - Lâm Đồng, Tuy Phong - Bình Thuận..., trong đó mỏ bentonite Bình Thuận có trữ lượng lớn hàng chục triệu tấn, mới được tìm thấy năm 1987.

Điều chế sét hữu cơ người ta thường sử dụng hai phương pháp:

- Phương pháp trao đổi cation trong dung dịch nước (Phương pháp ướt).
- Phương pháp dựa vào phản ứng ở trạng thái rắn (Phương pháp khô).

Trong phương pháp khô các phân tử hữu cơ có thể được xen trong các lớp bentonite khô bởi phản ứng ở trạng thái rắn mà không cần sử dụng các dung môi. Sự vắng mặt của dung môi trong quá trình điều chế phương pháp khô có lợi cho môi trường và thuận lợi cho công nghiệp hóa. Phương pháp ướt lại có ưu điểm là đơn giản, thực hiện dễ dàng và chi phí thấp nên trong luận văn này chúng tôi sử dụng phương pháp ướt để điều chế sét hữu cơ.

Hiện nay, nhu cầu về bentonite hoạt hoá và biến tính cho các ngành công nghiệp giấy, sơn, v.v... và cho các nghiên cứu triển khai công nghệ vật liệu tiên tiến như nanocomposite thì vẫn phải sử dụng bentonite nhập ngoại có chất lượng cao, nhưng đi kèm theo đó là những khó khăn về giá cả và giao dịch, ... Nhiều đề tài nghiên cứu ứng dụng vật liệu này ở nước ta mới chỉ được thực hiện với lượng nhỏ,

kết quả không thể triển khai vào thực tế. Vì vậy việc nghiên cứu khai thác, làm giàu, hoạt hoá và biến tính loại tài nguyên quý giá này và biến nó thành vật liệu sử dụng có hiệu quả trong các lĩnh vực khác nhau của nền kinh tế quốc dân là nhiệm vụ của các nhà khoa học nước nhà.

Nhằm góp phần vào việc nghiên cứu quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonite ở Việt Nam chúng tôi lựa chọn đề tài ***“Nghiên cứu điều chế sét hữu cơ từ bentonite Bình Thuận và amin hữu cơ”***.

Với mục tiêu của đề tài là sử dụng nguồn nguyên liệu là nguồn khoáng bentonite Bình Thuận để nghiên cứu điều chế sét hữu cơ, chúng tôi đã tiến hành các nội dung nghiên cứu sau:

a) Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của sét hữu cơ được điều chế theo phương pháp ươm từ các loại bentonite: Prolabo(Pháp), thương phẩm của Trung Quốc, Bình Thuận (hàm lượng MMT>90% và hàm lượng MMT>70%) với các dung dịch muối ammoni hữu cơ: CTAB (Cethyl trimethyl ammoni bromua), ODTAC (octadecyl trimethyl ammoni clorua), từ đó tìm các điều kiện thích hợp cho quá trình điều chế sét hữu cơ.

b) Xây dựng quy trình điều chế sét hữu cơ với qui mô phòng thí nghiệm, sản phẩm có hàm lượng chất hữu cơ trong bentonite cao (> 20%) và giá trị  $d_{001}$  lớn (> 20Å).

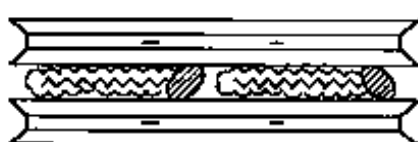
## PHẦN I. TỔNG QUAN

### 1.1. SÉT HỮU CƠ

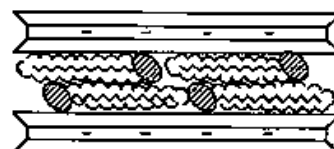
#### 1.1.1. Cấu trúc và tính chất của sét hữu cơ

##### a. Cấu trúc của sét hữu cơ

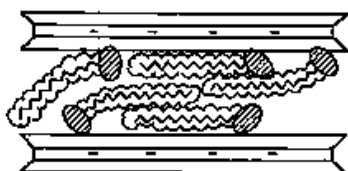
Sự định hướng của các mạch hữu cơ trong các khoáng sét đã lần đầu tiên được Lagaly và Weiss (1969) đề xuất như sau.



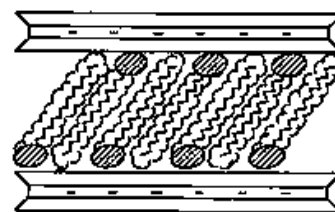
Cấu trúc đơn lớp



Cấu trúc hai lớp



Cấu trúc giả ba phân tử



Cấu trúc dạng paraffin

**Hình 1.1:** Sự định hướng và sắp xếp các phân tử hữu cơ trong không gian giữa hai lớp sét [11]

Sự hấp phụ các chất hữu cơ vào khoảng trống giữa các lớp cấu trúc của montmorillonite và thay thế các cation trao đổi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  ...) bằng những cation hữu cơ dẫn tới tạo thành các sét biến tính có tên gọi chung là sét hữu cơ [11, 25]. Các cation hoặc phân tử hợp chất hữu cơ phân cực vì phần đuôi có tính kỵ nước ưa dầu là tác nhân đẩy xa khoảng cách giữa các lớp sét và làm sét hữu cơ có tính ưa dầu.

Sự sắp xếp khác nhau của các phân tử hữu cơ giữa các lớp phụ thuộc vào điện tích của lớp của khoáng sét và độ dài mạch của các ion hữu cơ. Như có thể thấy trong hình 1.1 [11], các ion hữu cơ có thể nằm phẳng trên bề mặt lớp alumino silicate để hình thành một lớp đơn hoặc lớp kép, hoặc phụ thuộc vào mật độ sắp xếp và độ dài mạch, mà có thể có sự sắp xếp theo cấu trúc nghiêng kiểu paraffin, với các đuôi chia ra xa khỏi bề mặt có thể được hình thành. Trong các lớp giả tam phân tử, một số đuôi mạch cacbon có thể chuyển vị trí lên một lớp khác, vì vậy sự giãn cách các lớp được xác định bằng độ dài của ba mạch alkyl.

Sự tương tác của các cation hữu cơ phân cực với khoáng sét dẫn đến sự hình thành liên kết chặt chẽ giữa cation hữu cơ và bề mặt khoáng sét, hiện tượng này gọi là hấp phụ trao đổi. Nhóm amin của cation hữu cơ gắn vào bề mặt lớp sét còn đuôi hydrocacbon sẽ thay thế các phân tử  $H_2O$  đã bị hấp phụ trước đó và nằm song song hay chéo góc với bề mặt sét. Sự hấp phụ trao đổi các cation hữu cơ không bị giới hạn bởi dung lượng trao đổi cation của sét. Với hợp chất amin bậc 4 có 3 nhóm hydrocacbon mạch dài thì MMT có thể hấp phụ một lượng lớn cation hữu cơ, tối đa bằng 2,5 lần dung lượng trao đổi cation của sét. Các cation amoni bậc 4 có chứa hydro,  $RN^+H_3$  bị giữ trên bề mặt sét bằng liên kết giữa nguyên tử hydro của cation amoni với oxy đỉnh trên tứ diện  $SiO_4$  của lớp sét. Với mạch hydrocacbon có  $nC < 8$  thì lượng amin bị hấp phụ tương đương dung lượng trao đổi cation của khoáng sét. Còn  $nC > 8$  thì lượng amin bị hấp phụ sẽ lớn hơn dung lượng trao đổi cation của sét [11, 25]. Khi đó các cation amoni bị hấp phụ sẽ xếp thành 2 lớp. Sự có mặt các phân tử hữu cơ sau khi bị hấp phụ đã làm thay đổi khoảng cách cơ bản  $d_{001}$  giữa hai lớp sét. Sét hữu cơ có khoảng cách cơ bản  $d_{001}$  lớn hơn hẳn so với bentonite ban đầu. Quy luật này cũng được Jordan phát hiện khi nghiên cứu phản ứng trao đổi cation giữa sét bentonite với các muối amin. Ngoài ra ông cũng tìm thấy sự tương quan giữa tỷ lệ bề mặt lớp sét bị che phủ bằng các hợp chất amin với số lớp phân tử amin sắp xếp trong không gian giữa 2 lớp sét. Theo ông khi bề mặt lớp sét bị che phủ hơn 50% thì các phân tử amin bắt đầu sắp xếp thành 2 lớp.

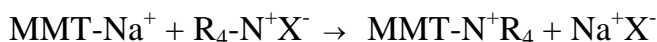
Trong dung dịch nước, phản ứng hữu cơ hóa khoáng sét phụ thuộc nhiều vào quá trình trương nở của MMT. Quá trình này có thể chia làm 2 giai đoạn [25].

- Giai đoạn 1: khoảng cách giữa các lớp sét do hiện tượng hidrat hóa các cation  $Na^+$ ,  $K^+$ , v.v..

- Giai đoạn 2: MMT chứa các cation mang điện tích +1 tiếp tục trương nở hình thành lực phát tán trên bề mặt do hình thành lớp điện tích kép. Lực này lớn hơn lực Van der Waals dẫn tới tách li các lớp MMT. Lực liên kết chính là lực phần dưới lớp trên với mặt trên lớp dưới, trạng thái này hình thành như dạng paste hoặc gel. Khi lượng nước càng tăng thì liên kết bề mặt các lớp yếu đi dẫn tới trạng thái tách li.



Phản ứng hữu cơ hóa MMT được thực hiện ở giai đoạn này bằng phản ứng trao đổi ion:



Phản ứng này chỉ xảy ra với khoáng sét có cấu trúc 2:1, đặc biệt MMT và vermiculite có dung lượng trao đổi ion lớn tương đương 80-100 mldlg/100g bentonite và 100-150 mldlg /100g bentonite.

Trong số các loại sét hữu cơ đã được nghiên cứu và ứng dụng, sét hữu cơ được biến tính bằng các muối amoni hữu cơ bậc 4 (với mạch cacbon chứa 12-18 nguyên tử cacbon) có nhiều đặc điểm thuận lợi để trộn lẫn và xen lớp trong khối chất nền hữu cơ. Đây là loại sét hữu cơ có nhiều triển vọng ứng dụng thực tế, đặc biệt trong lĩnh vực vật liệu nanocomposite [1, 25].

Người ta cũng tìm thấy một điều lý thú là trong dung môi không phân cực như benzen, toluen, sự có mặt một lượng nhỏ chất phân cực như metanol, etanol, Propylen cacbonat,  $\text{Me}_2\text{CO}_3$ ... đã có ảnh hưởng rất lớn làm tăng độ phân tán và cường độ gel của sét hữu cơ [25].

#### ***b. Tính chất của sét hữu cơ***

Do có cấu trúc lớp với các lá aluminosilicate ưa nước và các cation hoặc phân tử hữu cơ thâm nhập vào khoảng không gian giữa các lớp nên sét hữu cơ, về nguyên tắc, là vật liệu vừa ưa nước ưa hữu cơ [35]. Vì vậy sét hữu cơ có các tính chất đặc trưng như: hấp phụ các chất hữu cơ từ pha lỏng và pha hơi [19], trương nở tốt thậm chí bóc tách lớp trong môi trường hữu cơ lỏng hoặc nóng chảy, lưu biến tốt trong môi trường hữu cơ [9, 20].

##### ***\* Tính hấp phụ***

Do sét hữu cơ có tính ưa hữu cơ nên sự hấp phụ xảy ra chủ yếu đối với các phân tử hữu cơ trong môi trường lỏng hoặc khí. Đã có một số tác giả nghiên cứu tính chất hấp phụ của sét hữu cơ [25]. Các tác giả công trình đã nghiên cứu tính chất hấp phụ của sét hữu cơ được điều chế từ bentonite và các cation alkylammoni khác nhau (octadecyl (C18), hexadecyl-trimethyl (HDT).- và dioctadecyldimethyl (DOD) ammonium). Đường hấp phụ đẳng nhiệt có dạng zikzak khi mở rộng đến vùng nồng độ cao của chất bị hấp phụ. Sự hấp phụ của sét hữu cơ đối với các phân tử hữu cơ trong môi trường lỏng tăng khi điện tích lớp, khoảng không gian của các lớp, kích thước alkylammoni tăng, và lượng cation hữu cơ trong sét đạt xấp xỉ mức độ bão

hòa với CEC. Sự hấp phụ các phân tử hữu cơ xảy ra bao gồm các tương tác kỵ nước và tương tác lưỡng cực và sự có mặt của các khoảng trống giữa các cation hữu cơ thâm nhập giữa các lớp aluminosilicate là rất quan trọng.

*\* Tính trương nở*

Sét hữu cơ có khả năng trương nở tốt trong các dung môi hữu cơ. Khi được phân tán vào môi trường các chất hữu cơ, nó làm tăng độ phân tán của các chất hữu cơ, do đó nó được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong làm chất chống sa lắng trong sơn, trong mực in, làm sạch nước bị ô nhiễm bởi dầu... Tuy nhiên, để ứng dụng được trong công nghiệp thì hệ dung môi của sét phải được xem xét cẩn thận vì trong những dung môi khác nhau thì khả năng tạo gel của sét cũng rất khác nhau. Các dung môi làm cho sét hữu cơ có khả năng trương nở tốt thông thường có chứa các nhóm hoặc các phân tử ưa nước và kỵ nước. Vì vậy, các hợp chất hữu cơ không phân cực tinh khiết sẽ không làm cho sét hữu cơ trương nở được vì các hợp chất này không có khả năng sonvat các đuôi hữu cơ của các amin có trong sét [7, 8]. Trong khi đó, các dung môi hữu cơ phân cực như nitrobenzene thậm chí ngay cả styren cũng có thể làm cho sét hữu cơ trương nở tốt, điều này có thể là do các nhóm phenyl có khả năng hấp phụ mạnh trên bề mặt silicat và nó đóng vai trò như một chất hoạt hóa phân cực. Các chất hoạt hóa được ứng dụng rộng rãi là MeOH, EtOH, Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hoặc propylen cacbonat được thêm vào với hàm lượng từ 10 - 50% theo trọng lượng của sét hữu cơ. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng các chất trên có thể thâm nhập sâu vào trong các lớp sét, hấp phụ trên bề mặt silicate và bắt đầu quá trình trương nở [7].

Khả năng keo tụ của sét hữu cơ thay đổi rất nhạy theo tỷ lệ amin và sét, nồng độ amin thấp thì sét không trương nở, có thể là do đuôi hữu cơ của amin hấp phụ một lớp mỏng trên bề mặt silicate nên tác dụng của chúng không được thể hiện rõ, nhưng ở nồng độ amin cao quá thì khả năng tạo gel của sét hữu cơ cũng bị hạn chế.

Một điều cần lưu ý là một lượng nước nhỏ khoảng 1 - 2% so với trọng lượng của sét hữu cơ cũng rất quan trọng trong quá trình hình thành gel. Vai trò của nước là làm cho độ linh động của các ion amoni bậc 4 trên bề mặt sét tăng lên. Nước gây ra trạng thái lưỡng cực (làm sét vừa ưa nước, vừa ưa dầu) trên bề mặt sét và tạo lên lực đẩy lưỡng cực góp phần thúc đẩy quá trình trương nở của sét hữu cơ trong dung môi.