

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU BENTONIT BIẾN TÍNH NHÔM

• TS. Bùi Văn Thắng (*)

Tóm tắt

Bentonit biến tính nhôm thu được bằng cách trao đổi cation hydrat lớp giữa của bentonit bởi polyoxocation nhôm. Tính chất của bentonit biến tính nhôm và bentonit chưa biến tính được xác định bằng các phương pháp phân tích lý hoá hiện đại như XRD, SEM, BET. Sau khi biến tính bentonit bằng polyoxocation nhôm thì khoảng cách lớp tăng từ 12,61 Å lên trên 18 Å. Khoảng cách lớp và khoảng cách lớp giữa của bentonit biến tính nhôm phụ thuộc vào hàm lượng polyoxocation biến tính, thời gian già hoá dung dịch và tỉ lệ mol OH^-/Al^{3+} . Tỉ lệ mol OH^-/Al^{3+} là 2,0 phù hợp cho quá trình biến tính bentonit bằng polyoxocation nhôm. Phân tích ảnh SEM cho thấy, cation hydrat lớp xen giữa của bentonit đã trao đổi với polyoxocation trong suốt quá trình điều chế.

Từ khoá: Bentonit, Montmorillonit, Bentonit biến tính, Nhôm biến tính bentonit

1. Đặt vấn đề

Bentonit là loại khoáng sét thiên nhiên, thuộc nhóm smectite. Thành phần chính của bentonit là khoáng chất montmorillonit (MMT), ngoài ra còn có một số khoáng chất khác như quartz, cristobalit, fenspat, biotit, kaolinit, illit, pyroxene, zircon, canxit,... Đôi khi người ta còn gọi khoáng bentonit là MMT. Công thức lý tưởng của MMT là $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$ cho một đơn vị cấu trúc. Tuy nhiên, thành phần hoá học của MMT luôn khác với thành phần biểu diễn theo lý thuyết do có sự thay thế đồng hình của các cation kim loại như Al^{3+} , Al^{2+} , Mg^{2+} ,... với Si^{4+} trong tám tứ diện và Al^{3+} trong tám bát diện. Điện tích âm được cân bằng bởi các ion kim loại kiềm và kiềm thổ (như Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...) chiếm giữ khoảng không giữa các lớp này. Những ion trong lớp này có thể thay thế bởi các cation hữu cơ, polyoxocation vô cơ,... [1], [3], [6].

Cho đến nay, hầu hết các nghiên cứu về bentonit biến tính bằng tác nhân kim loại đều được tập trung vào tác nhân polyoxocation Al_{13}^{7+} (ion Keggin nhôm) [4]. Ion Keggin Al_{13}^{7+} có cấu trúc hoàn toàn xác định. Cấu trúc ion này bao gồm 1 ion Al^{3+} ở tâm cấu trúc tứ diện, còn lại là 12 ion Al^{3+} bao quanh cấu trúc bát diện. Khi các cation lớp xen giữa của bentonit được trao đổi với ion Al_{13}^{7+} thì khoảng cách lớp của bentonit biến tính nhôm tăng lên một khoảng đúng bằng chiều cao của ion Keggin là 8,6 Å [4], [6], đó cũng là quá trình biến tính bentonit bằng ion Al_{13}^{7+} . Vật liệu bentonit biến tính nhôm thu được có diện tích bề mặt tăng lên nhiều lần so với bentonit chưa biến tính và vật liệu này có các lỗ xốp vi mao quản. Ngoài ra còn có lỗ xốp mao quản trung bình do các lớp sét sắp xếp với nhau.

(*) Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật Nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng bentonit Bình Thuận sau khi tinh chế có hàm lượng MMT là 90% và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế vật liệu bentonit biến tính nhôm. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu này được xác định bằng các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu đầu là bentonit Bình Thuận đã được tinh chế có hàm lượng montmorillonit là 90% (B90). Mẫu quặng sau khi làm giàu, được nghiền mịn và sàng qua rây 100 mesh. Dung lượng trao đổi cation trong khoảng 76 - 98 mđlg/100g. Các hoá chất tinh khiết được sử dụng là $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HCl, AgNO_3 (Trung Quốc) và một số tác nhân cần thiết khác.

2.2. Phương pháp điều chế vật liệu bentonit biến tính nhôm

2.2.1. Điều chế dung dịch polyoxocation nhôm

Dung dịch polyoxocation nhôm được điều chế bằng cách thủy phân dung dịch AlCl_3 0,5M bằng NaOH 0,5M với tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ khác nhau. Dung dịch được khuấy mạnh trên máy khuấy, nhỏ từ từ dung dịch NaOH vào và khuấy liên tục trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó già hoá trong khoảng thời gian khác nhau thu được dung dịch polyoxocation nhôm.

2.2.2. Điều chế bentonit biến tính

Thêm dung dịch polyoxocation nhôm sau khi già hoá ở trên vào huyền phù bentonit 1% (theo khối lượng) với tốc độ chậm. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau phản ứng huyền phù được lọc tách và rửa với nước cất vài lần để loại bỏ hết các ion dư, sau đó làm khô ở nhiệt độ 60°C trong 10 giờ thu được vật liệu BA1. Đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế như: tỉ lệ $\text{AlCl}_3/\text{bentonit}$, thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm và tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

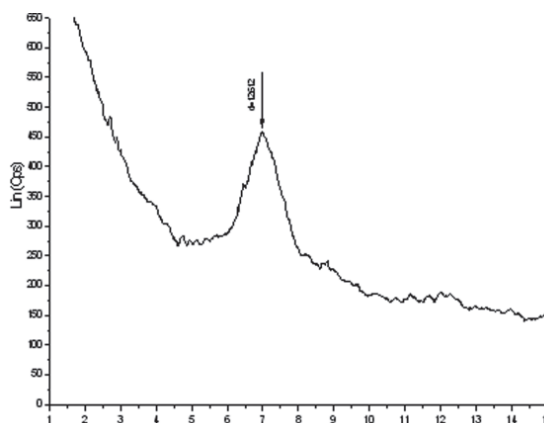
Xác định khoảng cách lớp của vật liệu bentonit biến tính và bentonit nguyên liệu bằng XRD trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ $0,5-20^\circ$, khoảng cách lớp được xác định bởi XRD là đỉnh 001; thành phần hóa học của vật liệu được phân tích trên máy Iris-Intrepid, Optimal 7300 DV (Mỹ); xác định diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ xốp đo trên máy Coulter SA3100 (Mỹ); hình thái bề mặt sản phẩm được xác định bằng SEM trên máy Hitacho S-4800 (Nhật).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của bentonit Bình Thuận

Giản đồ XRD của mẫu bentonit Bình Thuận (B90) dùng làm nguyên liệu điều chế vật liệu bentonit biến tính nhôm được trình bày trên Hình 1. Theo nghiên cứu của Yan [6], mẫu bentonit tự nhiên với cation hydrat lớp giữa là Ca^{2+} hay Mg^{2+} thì khoảng cách lớp (giá trị d_{001}) của chúng là 14,6Å. Giá trị d_{001} giảm xuống còn 12,4Å khi các cation Ca^{2+} hay Mg^{2+} được thay thế bằng cation Na^+ hay K^+ . Từ khoảng cách lớp của B90 chỉ ra trên Hình 1 là 12,61Å.

Điều này cho thấy, bentonit Bình Thuận thuộc loại bentonit kiềm (chứa chủ yếu cation hiđrat lớp giữa là Na^+ , K^+), bên cạnh còn chứa một số ít cation Ca^{2+} và Mg^{2+} [1], [6].

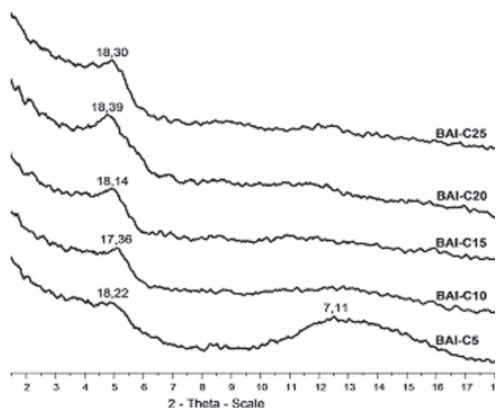


Hình 1. Giải đồ XRD của mẫu B90

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế vật liệu BAI

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ $AlCl_3$ /bentonit

Kết quả phân tích XRD của BAI-Cx ($x = [Al^{3+}]/bentonit = 5; 10; 15; 20$ và 25 mmol/gam) được chỉ ra trong Hình 2. Giá trị 2θ , khoảng cách lớp và khoảng các lớp xen giữa của BAI-Cx trình bày trong Bảng 1.



Bảng 1. Giá trị d_{001} và khoảng cách lớp xen giữa của BAI-Cx điều chế với tỉ lệ $AlCl_3$ /bentonit khác nhau

Mẫu sét	2θ (°)	d_{001} Å	Δd Å
BAI-C5	4,847	18,22	8,62
BAI-C10	5,086	17,36	7,76
BAI-C15	4,867	18,14	8,54
BAI-C20	4,800	18,39	8,79
BAI-C25	4,824	18,30	8,70

$$\Delta d d =_{001} - 9,6 \text{ Å}$$

Hình 2. Giải đồ XRD của mẫu BAI-Cx điều chế với tỉ lệ $AlCl_3$ /bentonit khác nhau

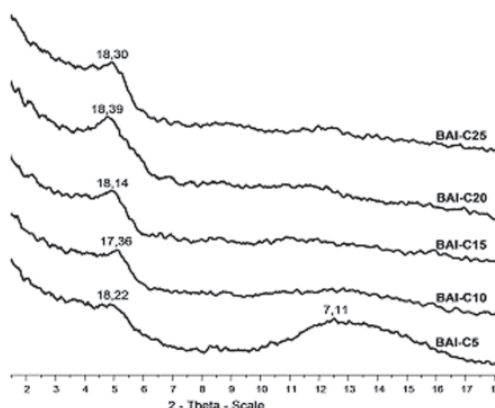
Từ Hình 2 cho thấy, cường độ và độ rộng pic phổ của BAI-Cx thay đổi không nhiều trong các mẫu điều chế với tỉ lệ $Al^{3+}/bentonit$ từ 10 đến 25 mmol/g. Mẫu BAI-C5 có cường độ pic phổ thấp và rộng, cho biết quá trình biến tính xảy ra không hoàn toàn, vẫn còn một phần cation hiđrat lớp giữa của bentonit chưa trao đổi hết hoặc xảy ra quá trình bóc lớp sản phẩm biến tính [4], [6]. Mẫu BAI-C20 có cường độ pic phổ cao, pic phổ hẹp và sắc nét so với các mẫu

BAI-Cx còn lại, cho thấy rằng quá trình biến tính xảy ra hoàn toàn và sự phân bố đồng nhất trong sản phẩm biến tính [5], [6].

Giá trị 2θ , khoảng cách lớp và khoảng các lớp xen giữa của BAI-Cx, chỉ ra trong Bảng 1 cho thấy, mẫu BAI-Cx có pic nhiều xạ đặc trưng của bentonit biến tính nhôm ở góc $2\theta = 5,086 \div 4,800^\circ$, tương ứng với khoảng cách lớp là 17,36 - 18,39 Å và khoảng cách lớp xen giữa là 7,76 - 8,79 Å. Giá trị d_{001} và Δd của BAI-Cx phụ thuộc vào hàm lượng của tác nhân polyoxocation nhôm sử dụng. Khi tiến hành trao đổi cation hydrat lớp giữa của bentonit bằng polyoxocation nhôm thì khoảng cách lớp của vật liệu BAI-Cx tăng lên rõ rệt từ 12,61 Å (B90) lên trên 18 Å khi tỉ lệ $Al^{3+}/\text{bentonit}$ tăng và đạt cực đại ở BAI-C20, sau đó giá trị d_{001} giảm khi tỉ lệ $Al^{3+}/\text{bentonit}$ tăng lên 25 mmol/g. Như vậy, hàm lượng ion Keggin nhôm đưa vào với tỉ lệ $Al^{3+}/\text{bentonit}$ là 20 mmol/g cho giá trị d_{001} là 18,39 Å lớn nhất, khoảng cách lớp của chúng gần bằng tổng bề dày của lớp bentonit (9,6 Å) và chiều cao trung bình của ion Keggin nhôm (8,6 Å) [4]. Khoảng cách lớp của bentonit biến tính nhôm lớn hơn nhiều so với bentonit nguyên liệu. Điều này khẳng định, quá trình biến tính lớp giữa bentonit đã thành công và ion Keggin nhôm đã trao đổi cation hydrat lớp giữa và chiếm giữ khoảng không gian giữa lớp của bentonit [2], [4].

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm

Giản đồ XRD của mẫu BAI-xd (x = 1; 7; 14 và 21 ngày) chỉ ra trong Hình 3. Giá trị 2θ , khoảng cách lớp và khoảng các lớp xen giữa của BAI-Cx chỉ ra trong Bảng 2.



Bảng 2. Giá trị d_{001} và khoảng cách lớp xen giữa của BAI-xd điều chế với thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm khác nhau

Mẫu sét	2θ ($^\circ$)	d_{001} Å	Δd Å
BAI-1d	5,328	16,57	6,97
BAI-7d	4,800	18,39	8,79
BAI-14d	4,722	18,70	9,10
BAI-21d	4,824	18,30	8,70

Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu BAI-xd điều chế với thời gian già hoá dung dịch polyoxocation khác nhau

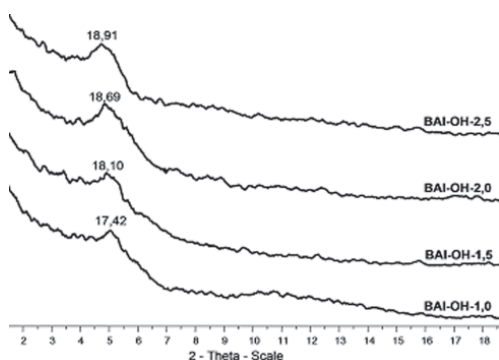
Thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm có ảnh hưởng đến khoảng cách lớp của sản phẩm BAI-xd như chỉ ra trong Hình 3. Nhưng thời gian già hoá ít ảnh hưởng đến cường độ pic phổ của BAI-xd. Thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm cần ít nhất là 7 ngày để thu được bentonit biến tính nhôm với khoảng cách lớp lớn ($d_{001} > 18\text{Å}$) [4], [5]. Hơn nữa, tăng thời gian già hoá thì khoảng cách lớp và cường độ pic phổ thay đổi nhiều. Giá trị d_{001} của mẫu BAI-xd tăng khi thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm tăng từ 1 ngày đến 14 ngày,

đạt cực đại ở mẫu BAI-14d. Khi thời gian già hoá tăng lên 21 ngày thì giá trị d_{001} giảm, cường độ pic phổ giảm và pic phổ trải rộng hơn mẫu BAI-14d.

Từ kết quả chỉ ra trong Bảng 2 cho thấy, mẫu BAI-xd có pic đặc trưng của bentonit biến tính nhôm ở góc $2\theta = 5,328 \div 4,722^\circ$, tương ứng với khoảng cách lớp là $16,57 \div 18,70 \text{ \AA}$ và khoảng cách lớp xen giữa là $6,92 \div 9,10 \text{ \AA}$. Khoảng cách lớp của BAI-xd tăng khi thời gian già hoá tăng từ 1 ngày lên 14 ngày, sau đó giảm khi thời gian già hoá tăng lên 21 ngày và mẫu BAI-14d có giá trị d_{001} là $18,70 \text{ \AA}$ lớn nhất.

3.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{M}^{3+}$

Giải đồ XRD của mẫu BAI-OH-x ($x = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 1,0; 1,5; 2,0$ và $2,5$) được đưa ra ở Hình 4. Giá trị 2θ , khoảng cách lớp và khoảng cách các lớp xen giữa của BAI-Cx chỉ ra trong Bảng 3.



Bảng 3. Giá trị d_{001} và khoảng cách lớp xen giữa của BAI-OH-x điều chế với tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ khác nhau

Mẫu sét	2θ ($^\circ$)	d_{001} (\AA)	Δd (\AA)
BAI-OH-1,0	5,070	17,42	7,82
BAI-OH-1,5	4,878	18,10	8,50
BAI-OH-2,0	4,724	18,69	9,09
BAI-OH-2,5	4,668	18,91	9,31

Hình 4. Giải đồ XRD của mẫu BAI-OH-x điều chế với tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ khác nhau

Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ của mẫu BAI-OH-x được như chỉ ra trong Hình 4 cho thấy, cường độ pic phổ của BAI-OH-x thay đổi không nhiều khi tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ tăng từ 1,0 lên 2,5. Tuy nhiên, độ bazơ của dung dịch cao phù hợp cho sự hình thành ion Keggin Al_{13}^{7+} . Khoảng cách lớp và khoảng cách lớp xen giữa của chúng được trình bày trong Bảng 3 cho biết, khi tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ tăng thì giá trị d_{001} và Δd của BAI-OH-x cũng tăng. Như vậy, khả năng thủy phân của dung dịch polyoxocation có ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc của tác nhân biến tính trong sản phẩm biến tính [1], [2]. Khoảng cách lớp của mẫu BAI-OH-x điều chế với tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ thấp (tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ là 1,0) là $17,42 \text{ \AA}$ tăng lên $18,91 \text{ \AA}$ khi tỉ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ là 2,5. Tuy nhiên, BAI-OH-2,5 có cường độ pic phổ thấp và trải rộng hơn BAI-OH-2,0.

3.3. Đánh giá đặc tính lý hoá của vật liệu BAI

3.3.1. Thành phần hoá học và diện tích bề mặt

Kết quả phân tích thành phần hoá học, diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ xốp của B90 và BAI được trình bày trong Bảng 4 cho thấy, sau khi tiến hành phản ứng trao đổi giữa cation hydrat lớp giữa của sét bentonit và tác nhân polyoxocation nhôm thì phần trăm khối lượng

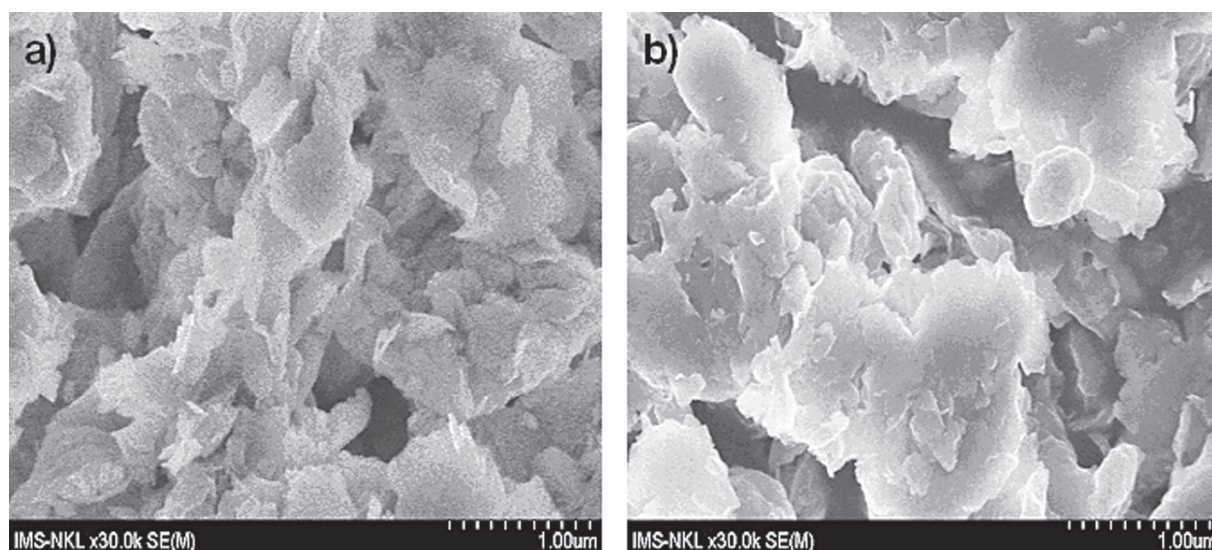
Al_2O_3 tăng từ 15,78% (B90) lên 28,12% (BAI). Trong khi đó, phần trăm khối lượng Na_2O giảm từ 2,74% (B90) xuống 1,32% (BAI), như vậy quá trình biến tính bentonit bằng tác nhân polyoxocation nhôm đã xảy ra. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt của bentonit biến tính cũng tăng lên đáng kể từ 60,72 m^2/g (B90) lên 117,7 m^2/g (BAI). Điều này chứng tỏ rằng, tác nhân polyoxocation đã trao đổi và thay thế cation hydrat lớp giữa của lớp sét bentonit và vật liệu bentonit biến tính nhôm đã được điều chế [2].

Bảng 4. Thành phần hoá học và diện tích bề mặt của mẫu B90 và BAI

% khối lượng	B90	BAI	% khối lượng	B90	BAI	% khối lượng	B90	BAI
SiO ₂	52,22	44,88	K ₂ O	2,51	0,78	La	0,01	0,04
Al ₂ O ₃	15,78	28,12	MgO	2,05	2,14	MKN	14,88	16,08
Fe ₂ O ₃	6,07	5,81	MnO ₂	0,07	0,02	S _{BET} (m^2/g)	60,72	117,70
CaO	3,12	0,12	P ₂ O ₅	0,05	0,65	V _P (cm^3/g)	0,164	0,199
Na ₂ O	2,74	1,32	TiO ₂	0,50	0,04	(MKN: lượng mất khi nung)		

3.3.2. Tính chất bề mặt

Ảnh SEM của mẫu B90 và BAI chỉ ra trong Hình 5 cho thấy, có sự khác biệt giữa mẫu B90 (Hình 5a) và BAI (Hình 5b). Mẫu B90 có cấu trúc lá mỏng, sắc nhọn, sắp xếp như những chiếc đĩa chồng lên nhau. Sau khi tiến hành quá trình biến tính bằng tác nhân polyoxocation nhôm, hình thái bề mặt của BAI trở nên xốp và mịn hơn là do sự chuyển pha từ trạng thái VDH sang trạng thái tinh thể bởi tác nhân polyoxocation nhôm [3].



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu a) B90 và b) BAI

4. Kết luận

Đã điều chế thành công vật liệu bentonit biến tính nhôm với nguồn nguyên liệu đầu là

bentonit Bình Thuận và dung dịch polyoxocation nhôm. Khoảng cách lớp và khoảng cách lớp xen giữa phụ thuộc vào hàm lượng polyoxocation nhôm, thời gian già hoá và mức độ thủy phân của dung dịch muối. Tỷ lệ Al^{3+} /bentonit là 20 mmol/g, thời gian già hoá dung dịch polyoxocation nhôm 14 ngày với tỷ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ là 2,0 phù hợp cho quá trình điều chế vật liệu bentonit biến tính nhôm./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Altunlu M. and Yapar S. (2007), "Effect of $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ and Al^{3+} /clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (306), pp. 88-94.
- [2]. Chae H. J., Nam I. N., Ham S. W, Hong S. B. (2001), "Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays", *Catalysis Today*, (68), pp. 31-40.
- [3]. Gu L., Xu J., Lu L., Liu B., Zhang H., Yu X., Luo Z. (2011), "Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite", *Desalination*, (269), pp. 206-213.
- [4]. Lahodny-Sarc O. and Khalaf H. (1994), "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays", *Applied Clay Science*, (8), pp. 405-415.
- [5]. Ohtsuka K. (1997), "Preparation and properties of two-dimensional microporous pillared interlayered solids", *Chem. Mater.*, (9), pp. 2039-2050.
- [6]. Yan L. G., Xu Y. Y., Yu H. Q., Xin X. D., Wei Q., Du B. (2010), "Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-ion and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, (179), pp. 244-250.

Summary

Alumina modified bentonite is obtained by exchanging the medial-layer hydrated cation of bentonite by alumina polyoxoanion. The nature of alumina modified bentonite and that of non-modified bentonite are determined by such modern analytic methods as XRD, SEM, and BET. The alumina modified bentonite via alumina polyoxoanion has the layer-gap increase from 12.61 Å to 18 Å. The layer-gap and that of the medial layer of alumina modified bentonite are determined by the density of modified polyoxoanion, aging time of solution and $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ ratio. The $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ ratio of 2.0 is favorable for alumina modified bentonite via polyoxoanion. SEM images show that the medial-layer hydrated cation of bentonite has interacted with polyoxoanion during the operation.

Keywords: Bentonite, Montmorillonite, Modified bentonite, Alumina modified bentonite.

Ngày nhận bài: 13/12/2013; ngày nhận đăng: 04/3/2014.