



Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian nghiền đến quá trình làm sạch nhôm hydroxit Tân Rai, chế tạo α - Al_2O_3
The influence of Grinding Duration to the Cleaning of Tan Rai Aluminum Hydroxide for Preparation of α - Al_2O_3

Huỳnh Thu Sương, Nguyễn Thị Hồng Phượng, La Thế Vinh, Nguyễn Quang Bắc

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: bac.nguyenquang@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/3/2021

Accepted: 15/8/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai, α - Al_2O_3 , cleaning of $\text{Al}(\text{OH})_3$

ABSTRACT

Corundum (α -alumina) is widely used and studied as high temperature structural material, electronic packaging, corrosion resistance ceramics and translucent ceramics. The production of high purity alumina play an important role. This paper presents the results of studying the effect of grinding time on the cleaning process of Tan Rai aluminum hydroxide with acetic acid, the aluminum hydroxide dissolution efficiency by HCl solution. At the same time, the results of research on the properties of aluminum oxide made from aluminum hydroxide are presented after refining in a suitable conditions.

Giới thiệu chung

Nhôm oxit (Al_2O_3) được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như trong nhiệt, điện, vật liệu bán dẫn, vật liệu ceramic, vật liệu xúc tác, vật liệu cho LEDs, mang vi loc, khung xương cho màng lọc nước biển, màng xốp... nhờ các kỹ thuật đặc biệt của nó như khả năng chịu nhiệt cao; chống mài mòn, ăn mòn tốt và ổn định hóa học [1-8].

Việt Nam là nước có nguồn quặng boxit lớn (ước tính khoảng 2,4 tỷ tấn), hiện đã có ba nhà máy sản xuất alumium là Hóa chất Tân Bình, Tân Rai và Nhân Cơ. Tuy nhiên chất lượng nhôm hydroxit chưa cao, chưa đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu cho gốm cao nhôm. Vì vậy, việc nghiên cứu công nghệ tinh chế nhôm hydroxyt sản xuất trong nước để đáp ứng được yêu cầu làm gốm cao nhôm là việc làm rất cần thiết và mang lại hiệu quả kinh tế cao.

Làm sạch nhôm hydroxit đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu, trong đó tác giả No-Puk Park và cộng sự [9] đã nghiên cứu và làm sạch được $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng CH_3COOH 5N với hiệu suất tách Na đạt 95,5%, tác giả Hee Young Choi và cộng sự [10] đã nghiên cứu và làm sạch bằng $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng CH_3COOH 1N, kết quả nghiên cứu cho thấy độ tinh khiết của $\text{Al}(\text{OH})_3$ sau làm sạch đạt 99,3%, hàm lượng Na sau làm sạch còn 0,009%. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian nghiền đến quá trình làm sạch nhôm hydroxit Tân Rai bằng axit axetic, hiệu suất hòa tách nhôm hydroxit bằng axit HCl. Đồng thời đưa ra các kết quả nghiên cứu về đặc tính của nhôm oxit được làm từ nhôm hydroxit sau tinh chế ở điều kiện thích hợp..

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và vật liệu

Hóa chất thí nghiệm gồm Al(OH)₃ Tân Rai, CH₃COOH (99,5%, AR), HCl (37%, AR), dung dịch NH₃ (25%, AR) và nước cất.

Phương pháp nghiên cứu

Al(OH)₃ Tân Rai ban đầu được nghiền nhỏ với thời gian nghiền xác định, sau đó được sấy khô.

Al(OH)₃ khô được cân một lượng xác định, tiến hành rửa bằng nước để loại bỏ các tạp chất dễ tan trong nước. Sau khi sấy khô, Al(OH)₃ được rửa sạch bằng axit CH₃COOH 2N để loại bỏ Na₂O.

Al(OH)₃ sạch được cho phản ứng với (NH)₂CO₃ 2M để tạo AACH (Amoni Alumium Cacbonat Hydroxit). AACH sau đó được sấy khô trong tủ sấy ở 80°C trong 24 giờ, lọc rửa bằng nước cất cho đến khi hết ion Cl⁻, sấy khô.

Tiến hành nung mẫu rắn ở 1200°C trong thời gian 120 phút sẽ thu được α-Al₂O₃.

Phương pháp xác định đặc trưng của vật liệu

Sự hình thành pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp Nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 ADVANCE (Đức)

Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp Hiển vi điện tử quét trên thiết bị Hitachi S-4800 (Nhật)

Thành phần hóa học của Al(OH)₃ Tân Rai được xác định bằng phương pháp Phổ huỳnh quang tia X (XRF) trên thiết bị SuperMini200.

Hàm lượng natri sau làm sạch được xác định bằng phương pháp Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên thiết bị 900T của Perkin Elmer (Mỹ).

Phân bố kích thước hạt của vật liệu được xác định bằng phương pháp Tán xạ Laser trên thiết bị Horiba LA-950 (Nhật).

Hàm lượng Al₂O₃ của sản phẩm thu được được xác định bằng phương pháp phân tích hóa học (Phân tích tại Bộ môn Hóa Phân tích, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội)

Hiệu suất hòa tách của Al(OH)₃ được tính theo công thức:

$$H = \frac{m_{\text{Al(OH)}_3 \text{ bđ}} - m_{\text{Al(OH)}_3 \text{ s}}}{m_{\text{Al(OH)}_3 \text{ bđ}}} \times 100 \quad (\%)$$

Trong đó: m_{Al(OH)₃ bđ} là khối lượng Al(OH)₃ đem đi hòa tách; m_{Al(OH)₃ s} là khối lượng Al(OH)₃ không tan khi hòa tách.

Kết quả và thảo luận

Thành phần nguyên liệu nhôm hydroxit Tân Rai

Tiến hành phân tích thành phần nhôm hydroxit bằng phương pháp Phổ huỳnh quang tia X, kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Thành phần chính trong nguyên liệu nhôm hydroxit Tân Rai

Thành phần hóa học (% khối lượng)	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	CaO
Al(OH) ₃ Tân Rai	64,992	0,367	0,136	0,097

Kết quả phân tích cho thấy trong nguyên liệu ban đầu, ngoài thành phần nhôm hydroxit còn có nhiều tạp chất khác. Do đó, việc làm sạch những tạp chất này, đặc biệt là Na₂O ra khỏi nguyên liệu trước khi thực hiện quá trình chế biến tạo α-Al₂O₃ có độ sạch cao phục vụ cho việc chế tạo vật liệu cao nhôm là vô cùng cần thiết.

Một số tạp chất này có nhiều khả năng cộng kết cùng Al(OH)₃ khi kết tinh do hay nằm một phần trên bề mặt hạt nhôm hydroxit do đó các biện pháp thông thường để rửa chỉ loại bỏ được một phần những tạp chất này trên bề mặt còn với những phần nằm sâu trong hạt nhôm hydroxit thì việc rửa sạch sẽ rất khó tiếp cận. Trên cơ sở hình thái hạt nhôm hydroxit nguyên liệu chúng tôi thấy rằng kích thước hạt khá lớn và bề mặt hạt khá gồ ghề, chính nó tạo các hốc cho tạp chất nằm lại. Do đó, việc nghiền nhỏ kích thước hạt nhôm hydroxit sau đó rửa bằng các tác nhân thích hợp sẽ giúp loại bỏ được một phần đáng kể các tạp chất có trong nguyên liệu ban đầu.

Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến quá trình làm sạch Al(OH)₃ Tân Rai

Có nhiều thông số kỹ thuật ảnh hưởng đến quá trình nghiền hạt nhôm hydroxit nguyên liệu. Một trong những thông số đó là thời gian nghiền vì nó liên quan đến năng suất của dây chuyền hay thiết bị cũng như là chi phí năng lượng cần thiết cho quá trình.

Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến khả năng làm sạch Na₂O trong Al(OH)₃ Tân Rai

Làm sạch Al(OH)₃ bằng axit CH₃COOH 2N ở 80°C trong 2 giờ với các mẫu được nghiền ở các thời gian

khác nhau, phân tích các mẫu thu được sau làm sạch, kết quả được trình bày ở bảng 2.

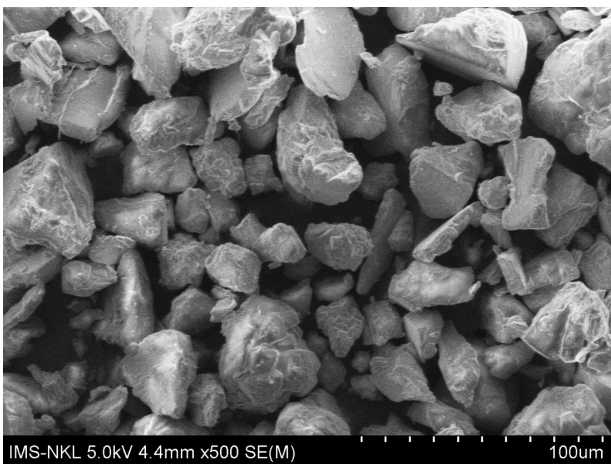
Bảng 2: Hàm lượng Na_2O của $\text{Al}(\text{OH})_3$ sau khi được làm sạch bằng CH_3COOH 2N với các thời gian nghiền khác nhau

Thời gian nghiền (giờ)	Na_2O (%wt)	Hiệu suất tách (%)
0	0,367	0
6	0,035	90,5
12	0,032	91,3
18	0,025	93,2

Kết quả phân tích hàm lượng Na của các mẫu bằng phương pháp AAS cho thấy trong khoảng thời gian nghiền khảo sát từ 0h – 18h thì thời gian nghiền càng lâu (hạt có kích thước càng nhỏ) thì hiệu suất tách càng tăng, đạt giá trị cao nhất khi được nghiền trong 18 giờ (93,2%).

Để làm rõ hơn điều này, mẫu sau nghiền 18 giờ (đã được làm sạch bằng CH_3COOH) được chụp hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được trình bày ở hình 1.

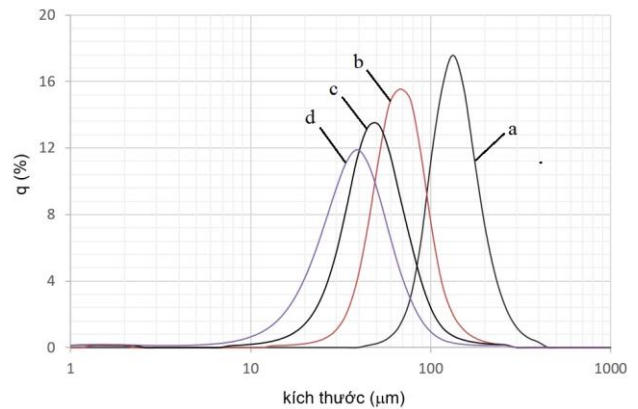
Hình 1 cho thấy khi phóng đại bề mặt $\text{Al}(\text{OH})_3$ lên 500 lần thì gần như không còn thấy các tạp chất bám trên bề mặt hạt nhôm hydroxit. Như vậy, axit axetic có thể loại bỏ được tốt các tạp chất Na_2O có trong $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Hình 1: Hình thái bề mặt của $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai sau nghiền 18h đã được làm sạch với các độ phóng đại khác nhau

Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến kích thước của hạt $\text{Al}(\text{OH})_3$

Tiến hành phân tích các mẫu sau khi làm sạch Na_2O bằng phương pháp tán xạ Laser để xác định phổ phân bố hạt, kết quả được trình bày ở hình 2, bảng 3.



Hình 2: Đồ thị phân bố kích thước hạt trước và sau khi nghiền ở các thời gian khác nhau

a. 0 giờ b. 6 giờ c. 12 giờ d. 18 giờ

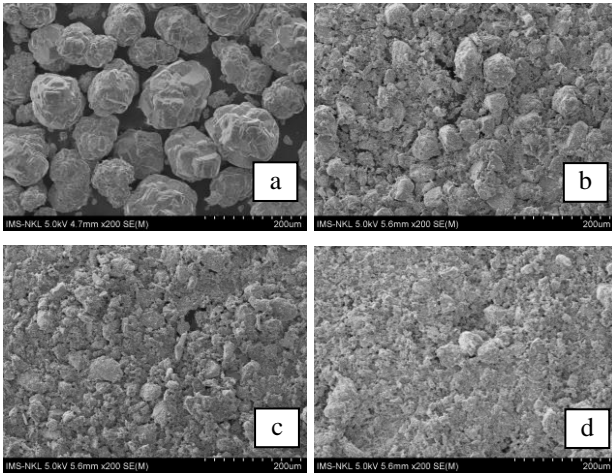
Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến kích thước hạt trung bình

Thời gian nghiền (giờ)	Kích thước trung bình (μm)
0	135,15
6	66,93
12	49,45
18	37,96

Từ đồ thị phân bố kích thước hạt của các mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$ nung với các thời gian khác nhau cho thấy các mẫu này đều có phân bố hạt khá đồng đều và tập trung. Trong khoảng thời gian khảo sát thì thời gian nghiền càng kéo dài thì kích thước trung bình của hạt càng giảm, đạt giá trị nhỏ nhất tại 18h nghiền, giảm đáng kể so với kích thước hạt ban đầu. Khi kích thước hạt nhỏ đi thì bề mặt bên ngoài của hạt tăng lên, do đó, khả năng làm sạch các tạp chất tăng lên. Kết quả này phù hợp với kết quả ở bảng 2.

Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến hình thái cấu trúc $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai

Để làm rõ thêm ảnh hưởng của thời gian nghiền tới kích thước của $\text{Al}(\text{OH})_3$, chúng tôi đã tiến hành chụp SEM các mẫu nhôm hydroxit sau nghiền. Các kết quả được trình bày ở hình 3.



Hình 3 : Hình thái cấu trúc của Al(OH)₃ Tân Rai trước và sau khi nghiền ở các thời gian nghiền khác nhau
 a. Mẫu ban đầu b. sau 6h nghiền
 c. sau 12h nghiền d. sau 18h nghiền

Từ các ảnh xác định hình thái cấu trúc hạt nhôm hydroxit cho thấy các hạt nhôm hydroxit ban đầu có dạng hình khối kích thước trung bình khoảng 135 μm, bề mặt xù xì và có nhiều hốc tạo điều kiện cho quá trình trú ngụ của các tạp chất. Sau khi nghiền trong các khoảng thời gian khác nhau, thì các hạt ba đầu đã bị vỡ vụn. Sau 6 giờ nghiền, phần lớn các hạt lớn đã mất đi, thay vào đó là các hạt mịn hơn, sau 12 giờ nghiền phần hạt lớn giảm đi đáng kể, và đặc biệt sau 18 giờ hầu hết các hạt nhôm hydroxit ban đầu đã được nghiền mịn tạo thành các mảnh vỡ nhỏ hơn. Trong khoảng thời gian nghiền đã khảo sát từ 6 – 18 giờ, chúng tôi chưa phát hiện thấy sự co cụm của các hạt sau nhỏ khi quá trình nghiền kéo dài. Do đó, nếu kéo dài thời gian quá trình nghiền hơn nữa thì vẫn có thể tiếp tục làm giảm kích thước hạt tạo điều kiện tăng bề mặt của các hạt.

Như vậy nhôm hydroxit khi được nghiền trong 18 giờ có tập hợp hạt có kích thước nhỏ nhất, dễ dàng làm sạch gần như hoàn toàn Na₂O bằng CH₃COOH 2N.

Ảnh hưởng của thời gian nghiền tới hiệu suất hòa tách bằng axit HCl

Tiến hành hòa tách Al(OH)₃ bằng dung dịch HCl 25% ở 90°C trong 4 giờ, tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút với thời gian nghiền đã nghiên cứu. Kết quả tính toán hiệu suất hòa tách sau khi tiến hành được trình bày ở bảng 3.

Quá trình hòa tách nhôm hydroxit bằng dung dịch axit là quá trình rắn – lỏng. Từ kết quả ở bảng 3 cho thấy, hiệu suất của mẫu trước nghiền luôn thấp hơn mẫu

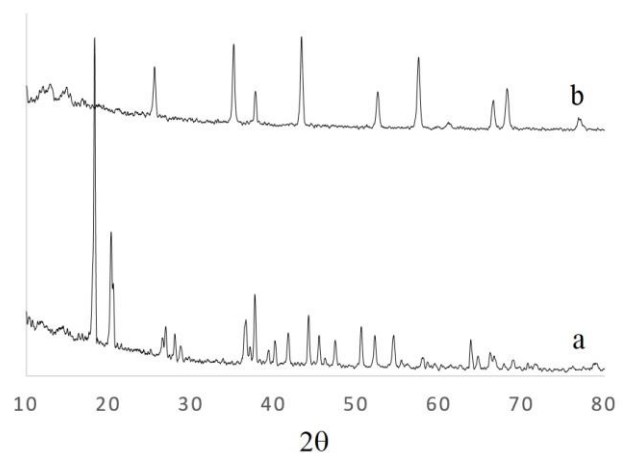
sau nghiền khi được hòa tách ở cùng điều kiện, trong 4 mẫu nghiên cứu thì mẫu nghiền ở 18h có hiệu suất hòa tách cao nhất (90,2%). Điều này có thể do sau khi nghiền, kích thước của hạt giảm đi, bề mặt hạt bị tác động của quá trình va đập tạo ra nhiều tâm hoạt tính, nhờ đó phản ứng hòa tách không chỉ được xảy ra trên bề mặt hạt mà còn được lan tỏa vào trong hạt rắn, làm cho hiệu suất hòa tách tăng. Thời gian nghiền càng lâu, hạt càng bé, càng có nhiều tâm hoạt tính hơn và làm tăng tốc độ hòa tách do phản ứng lan tỏa ra khắp bề mặt và đi sâu vào trong hạt rắn được tốt hơn.

Bảng 3: Hiệu suất hòa tách Al(OH)₃ Tân Rai ở các thời gian nghiền khác nhau

Thời gian nghiền (giờ)	Hiệu suất hòa tách (%)
0	69,6
6	84,4
12	87,2
18	90,2

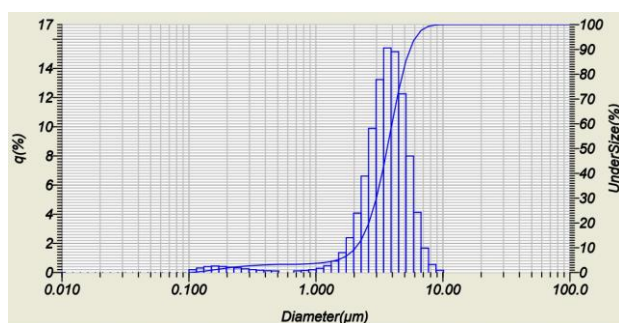
Đặc tính của Al₂O₃ thu được

Sau khi hòa tách nhôm hydroxit, dung dịch được lọc bỏ các cặn rắn không tan, cho phản ứng với (NH₄)₂CO₃ 2M để tạo AACH, sấy khô AACH ở 80°C trong 24 giờ, nung ở 1200 °C trong 2 giờ. Tiến hành phân tích bằng phương pháp Nhiễu xạ tia X của mẫu sau nung và mẫu nhôm hydroxit ban đầu, kết quả được trình bày ở hình 4.



Hình 4: Giản đồ XRD sau khi nung ở 1200°C trong 2 giờ
 a. Al(OH)₃ Tân Rai
 b. Sản phẩm nhôm oxit thu được

Từ kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (hình 4b) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của mẫu sản phẩm nhôm oxit thu được có cường độ cao, chiều rộng hẹp do vậy mẫu có độ kết tinh cao, các góc 2θ của mẫu là đơn pha và phù hợp với dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JPCDS No 11 011 0661) cũng như của các tác giả khác công bố. Như vậy, sản phẩm cuối cùng của mẫu sau nung là $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong khi nguyên liệu là $\text{Al}(\text{OH})_3$ (hình 4a) có cấu trúc dạng Gibbsite đặc trưng (JPCDS No 01 074 1775).



Hình 5: Đồ thị phân bố kích thước hạt của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Hình 5 là kết quả phân tích tập hợp hạt của nhôm oxit chế tạo được bằng phương pháp Tán xạ Laser. Kết quả cho thấy phân bố kích thước hạt của Al_2O_3 không đồng đều, dao động từ 0,115 – 10,097 μm , nhưng đa số tập trung trong khoảng từ 2,269 – 5,867 μm (chiếm 84,57%). Kích thước hạt trung bình là 3,695 μm . Như vậy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ chế tạo được có kích thước tương đối nhỏ.

Tiến hành phân tích hàm lượng Al_2O_3 bằng phương pháp phân tích hóa học, kết quả cho thấy Al_2O_3 chế tạo được có hàm lượng 99,07%. Hàm lượng này là tương đối cao.

Kết luận

Đã khảo sát được ảnh hưởng của thời gian nghiền tới quá trình làm sạch Na_2O trong nhôm hydroxit Tân Rai. Khi $\text{Al}(\text{OH})_3$ được nghiền trong 18 giờ, kích thước hạt trung bình giảm 72% và loại được đến 93,2% Na_2O bằng CH_3COOH 2N

11.

Hiệu suất hòa tách nhôm hydroxit đạt 90,2% khi tiến hành hòa tách bằng HCl 25% ở 90°C trong thời gian 4 giờ, tốc độ khuấy 600 vòng/phút.

Đã chế tạo được nhôm oxit dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ với độ tinh khiết đạt 90,67%, kích thước hạt trung bình là 3,965 μm

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội thông qua đề tài mã số: T2020-SAHEP-031.

Tài liệu tham khảo

1. Wu Qin, et al, Journal of Membrane Science 490 (2015) 160-168.
2. Xuebing Hu et al, Water Science & Technology: water supply (2018).
<https://10.2166/ws.2018.037>.
3. Yingchao Dong et al, Journal of ScienceDirect, Materials characterization (62) (2011) 409-418.
4. Qingheng Wang, Yuabing Li, Shujing Li, Ruoyu Chen, Ruofei Xiang and Nama Xu, Journal of the Ceramic Society of Japan 125 (6) (2017) 504-508.
5. P.G. Miney et al, Electrochem. Solid-st (6) (2003) B42-B45.
6. Y. Ueki, T. Kunugi, N. B. Morley, M. A. Abdou, Fusion Eng. Des (85) (2010) 1824-1828.
7. Jun Sung Lê, Huyn Soo Kim, No-Kuk Park, Tae Jin Lee, Misook Kang, Chemical Engineering Journal 230 (2013) 351-360.
8. Y. Ueki, T. Kunugi, N. B. Morley, M. A. Abdou, Fusion Eng. Des 85 (2010) 1824-1828.
9. No-Puk Park, et al., Journal of Crystal Growth (2012) <https://10.1016/j.crysgro.2012.12.004>.
10. Hee Young Choi, et all, Journal of Clean Technology, Vol. 18, No. 1 (2012) 63-78.