



Nghiên cứu điều chế α - Al_2O_3 có độ sạch cao từ nhôm hydroxit công nghiệp

Preparation of high purity α - Al_2O_3 from industrial aluminum hydroxide

La Thế Vinh^{1*}, Nguyễn Thị Hồng Phượng¹, Nguyễn Minh Anh¹

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: vinh.lathe@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/5/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

High-purity alumina, aluminum hydroxide, α - Al_2O_3 .

ABSTRACT

Aluminum oxide (alumina; Al_2O_3) has advantages such as its thermal, chemical, and physical properties when compared with several ceramics materials. It is widely used in ceramics such as firebricks, abrasives and integrated circuit (IC) packages; catalysts; catalyst supports; ion exchange and other fields. Alumina has a complex structure and many crystalline polymorphic phases such as α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 and ρ - Al_2O_3 . Among these phases, α - Al_2O_3 is widely used and studied as high temperature structural material, electronic packaging, corrosion resistance ceramics and translucent ceramics. This study focus on the preparation of high purity α - Al_2O_3 from industrial aluminum hydroxide. The results show that after removing Na_2O and SiO_2 with distilled water, the sample was dissolved in NaOH solution to form NaAlO_2 solution. Precipitating of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from NaAlO_2 solution with one of the following substances: HCl (4N), H_2SO_4 (4N), CH_3COOH (4N) or CO_2 (45% Vol). The precipitated $\text{Al}(\text{OH})_3$ was filtered and washed with distilled water and then dried. Finally, thermally decompose $\text{Al}(\text{OH})_3$ at 1100°C in 2 hours to form pure α - Al_2O_3 .

Giới thiệu chung

Do có một số tính chất đặc biệt, oxit nhôm đã được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực công nghệ hiện đại. Oxit nhôm dạng γ được sử dụng để sản xuất các chất xúc tác và chất mang xúc tác, chất hấp phụ, chất làm sạch môi trường không khí, chất hấp phụ trong các quá trình làm khô sâu của khí [1-5]. Oxit nhôm dạng α - Al_2O_3 (corundum) có độ mịn cao được sử dụng trong sản xuất các loại gốm cao nhôm (bao gồm gốm sứ trong suốt, áo giáp và gốm sinh học), làm chất độn trong vật liệu chịu lửa, lót khuôn đúc, trong sản xuất vật liệu chịu mài mòn và

các bộ phận của van đường ống, v.v [6-8]. Oxit nhôm chất lượng đặc biệt có thể được sử dụng để nuôi cấy ngọc bích nhân tạo cũng như để sản xuất đèn LED và đèn chiếu sáng [9, 10]. Oxit nhôm có độ tinh khiết trên 99,9 % và có kích thước hạt mịn, đồng nhất được sử dụng để sản xuất các ống mờ cho đèn natri cao áp, sản xuất ngọc bích, mặt kính đồng hồ, dụng cụ gốm có độ bền cao, sản xuất các chi tiết chịu mài mòn, băng từ...[11].

Bên cạnh đó oxit nhôm là hợp chất có nhiệt độ nóng chảy cao (2051°C) nên thường được sử dụng để chế tạo các chi tiết chịu nhiệt tới khoảng 1700°C . Ngoài ra oxit nhôm thuộc nhóm vật liệu cách điện tốt nhất

nên thường được sử dụng để chế tạo các chi tiết cách điện, ví dụ như gốm cách điện, đế của chip vi mạch trong công nghiệp điện tử, bugi xe máy, lá cách trong pin ion Lithium... Khả năng dẫn điện của oxit nhôm phụ thuộc vào nhiệt độ nhưng mạnh nhất vào lượng pha tạp. Khi pha tạp với nhiều chất khác nhau, nó có tác dụng như chất bán dẫn loại p (ví dụ như Mg, Fe, Co, V hay Ni) hoặc bán dẫn loại n (ví dụ H, Ti, Si, Zr hay Y). Về tính chất quang học, oxit nhôm là chất trong suốt với ánh sáng thường. Tuy nhiên, khi được pha trộn với ion của các kim loại chuyển tiếp sẽ xuất hiện các màu sắc khác nhau. Với khoảng 1 % Cr_2O_3 , oxit nhôm có màu đỏ (ruby) là một loại đá quý. Trong trường hợp pha lẫn với một vài phần vạn đến một vài phần trăm Fe^{2+} hoặc Ti^{4+} , oxit nhôm sẽ có màu xanh và thường được gọi là đá saphia [7-11].

Một số phương pháp đã được áp dụng để sản xuất nhôm oxit có độ sạch cao như: thủy phân nhôm alkoxit $\text{Al}(\text{OR})_3$, thực hiện phản ứng giữa AlCl_3 với hơi nước ở nhiệt độ trong khoảng 750-900°C, phân hủy nhiệt muối ammonium alum $[\text{2NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, phân hủy nhiệt amoni nhôm cacbonat hydroxit $[\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3]$, phân hủy nhiệt boehmite... [12].

Nghiên cứu này trình bày phương pháp điều chế nhôm oxit có độ sạch cao từ nhôm hydroxit theo phương pháp hòa tan nhôm hydroxit công nghiệp trong dung dịch kiềm sau đó thực hiện kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ sạch từ dung dịch natri aluminat bằng các tác nhân HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , CO_2 . Cuối cùng là phân hủy nhiệt $\text{Al}(\text{OH})_3$ để thu được nhôm oxit có độ sạch cao.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất và dụng cụ

NaOH (PA): 99 %

- HCl (PA): 36 %
- H_2SO_4 (PA): 95-98 %
- CH_3COOH (PA): 99,5 %
- Khí CO_2 (PA): 99,99 %
- Dung dịch AgNO_3 0,1 M
- Dung dịch BaCl_2 0,01 M
- Tủ sấy Memert UN55
- Cân phân tích Precisa
- Máy lọc chân không

- Bể ổn nhiệt Daihan WB-22
- Máy khuấy cơ IKA
- Dụng cụ thủy tinh, nhiệt kế
- Giấy lọc và giấy pH

Làm sạch tạp chất bằng nước

Cân khoảng 50 gam $\text{Al}(\text{OH})_3$ rồi cho vào cối nghiền sứ với bi cao nhôm. Bổ sung nước cất để đạt tỷ lệ rắn/lỏng = 1/2 theo khối lượng rồi tiến hành nghiền trong 1 giờ. Huyền phù sau nghiền được chuyển vào cốc thủy tinh 1000 ml, sau đó bổ sung lượng nước cất để đạt tỷ lệ rắn/lỏng = 1/10. Tiến hành khuấy trộn trong thời gian 30 phút với tốc độ khuấy 300 vòng/phút sau đó lọc và rửa sạch mẫu thí nghiệm bằng nước cất rồi sấy khô ở 115 °C trong 4 h.

Hòa tan nhôm hydroxit sau làm sạch bằng dung dịch NaOH

Cân khoảng 10 gam $\text{Al}(\text{OH})_3$ sau khi đã làm sạch bằng nước và sấy khô ở mức 2.2 rồi cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 250 ml, sau đó bổ sung dung dịch NaOH với các tỷ lệ khác nhau. Tiến hành hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ ở khoảng nhiệt độ và thời gian xác định. Kết thúc phản ứng đem lọc bỏ phần chất rắn không tan, thu dung dịch NaAlO_2 .

Kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ từ dung dịch NaAlO_2

Tiến hành kết tủa dung dịch NaAlO_2 bằng các dung dịch HCl (4 N), H_2SO_4 (4 N), CH_3COOH (4 N) và khí CO_2 (45 % thể tích) đến pH = 7. Kết tủa được lọc và rửa sạch các ion Cl^- , SO_4^{2-} bằng nước cất (thử bằng AgNO_3 0,1 M và BaCl_2 0,01 M) rồi sấy khô.

Nhiệt phân $\text{Al}(\text{OH})_3$ để sản xuất $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nung $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong không khí ở nhiệt độ tạo pha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sản phẩm oxit nhôm dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ được xác định thành phần pha, hình thái học bề mặt và kích thước hạt.

Kết quả và thảo luận

Thành phần và tính chất nguyên liệu đầu

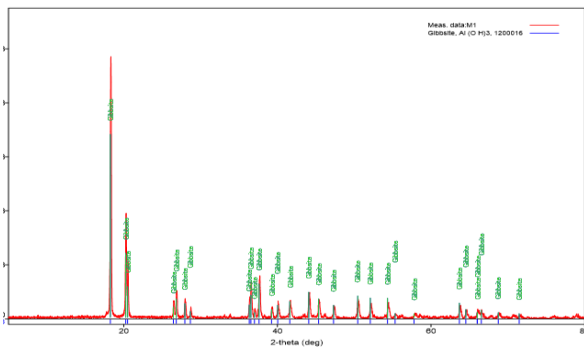
Thành phần hóa học mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$ nhà máy nhôm Tân Rai được xác định theo phương pháp XRF trên

máy Supermini200 (bảng 1). Kết quả nhận thấy có 3 tạp chất là Na_2O , SiO_2 và CaO với hàm lượng nhỏ.

Bảng 1: Thành phần hóa học mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$

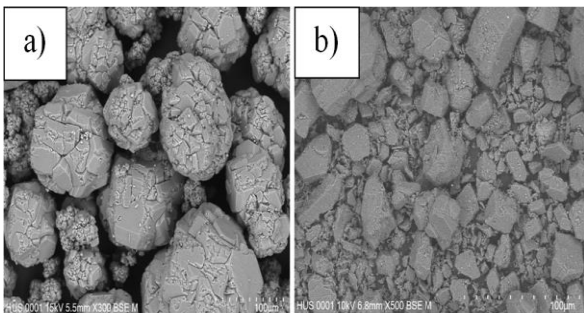
| Thành phần | Al_2O_3 | Na_2O | SiO_2 | CaO | Ẩm |
|------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------|------|
| %w | 64,99 | 0,367 | 0,136 | 0,098 | 1,15 |

Cấu trúc pha được xác định theo phương pháp XRD trên máy MiniFlex 600 (hình 1). So sánh với phổ chuẩn các dạng nhôm hydroxit cho thấy mẫu nghiên cứu có cấu trúc pha Gibbsite.



Hình 1: XRD mẫu nguyên liệu $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai

Hình thái học bề mặt mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$ trước và sau nghiền được xác định theo phương pháp SEM trên máy TM4000Plus (hình 2). Từ hình 2 nhận thấy mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$ ban đầu có dạng khối cầu đường kính khoảng 100 μm do sự kết khối các hạt nhỏ. Sau khi nghiền các hạt $\text{Al}(\text{OH})_3$ dạng khối bị phá vỡ.



Hình 2: Ảnh SEM mẫu trước (a) và sau nghiền (b)

Ảnh hưởng tỉ lệ rắn/lỏng đến quá trình làm sạch tạp chất bằng nước

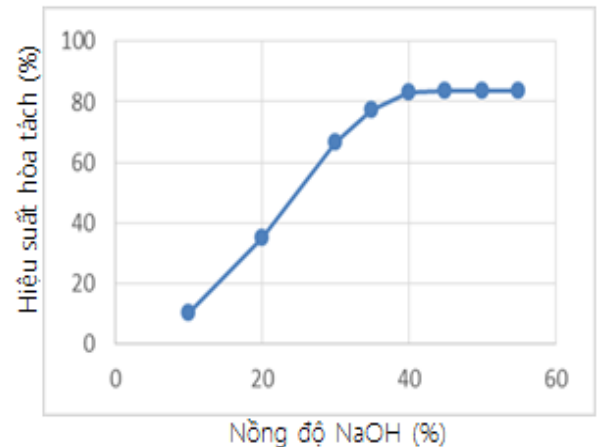
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng thể tích nước làm sạch đối với 10 gam $\text{Al}(\text{OH})_3$ đến hiệu suất làm sạch các tạp chất được cho ở bảng 2. Từ bảng 2 nhận thấy với 150ml nước có thể làm sạch Na_2O và SiO_2 trong 10 gam $\text{Al}(\text{OH})_3$, điều này có nghĩa dạng tạp chất SiO_2 trong mẫu rất dễ tan trong nước. Tạp chất CaO chỉ bị loại bỏ với hàm lượng nhỏ.

Bảng 2: Ảnh hưởng tỉ lệ rắn/lỏng đến quá trình làm sạch

| $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml) | Thành phần (%) | | | |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------|
| | Al_2O_3 | Na_2O | SiO_2 | CaO |
| 0 | 64,992 | 0,367 | 0,136 | 0,098 |
| 50 | 65,247 | 0,153 | 0,057 | 0,085 |
| 100 | 65,294 | 0,063 | 0 | 0,077 |
| 150 | 65,338 | 0 | 0 | 0,072 |
| 200 | 65,340 | 0 | 0 | 0,069 |

Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$

Khảo sát được tiến hành với 100 ml dung dịch NaOH có nồng độ thay đổi từ 10 % đến 55 % để hòa tan 10g $\text{Al}(\text{OH})_3$ sau khi được làm sạch bằng nước cất ở nhiệt độ thường (35 °C) trong 3 giờ, khuấy bằng máy khuấy cơ với tốc độ 300 vòng/phút. Huyền phù sau phản ứng đem lọc thu dung dịch. Phần rắn không tan rửa sạch, sấy khô đến khối lượng không đổi rồi cân để xác định hiệu suất hòa tan. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ NaOH đến hiệu suất hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ được cho ở hình 3.

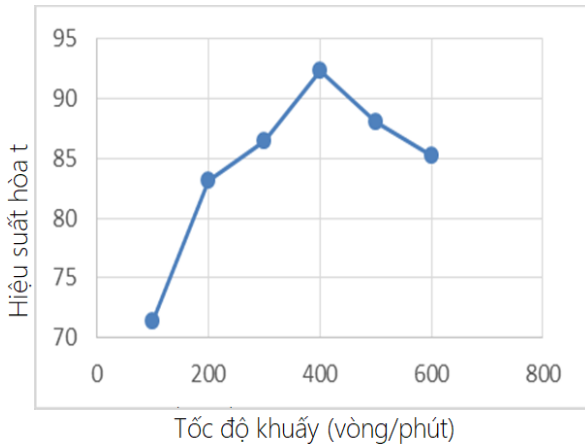


Hình 3: Quan hệ nồng độ NaOH và hiệu suất hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$

Kết quả từ hình 3 cho thấy nồng độ NaOH 40 % cho hiệu suất hòa tan tốt nhất (83 %) vì vậy chọn nồng độ này để khảo sát các yếu tố tiếp theo.

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới quá trình hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$

Kết quả ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$ được cho ở hình 4.

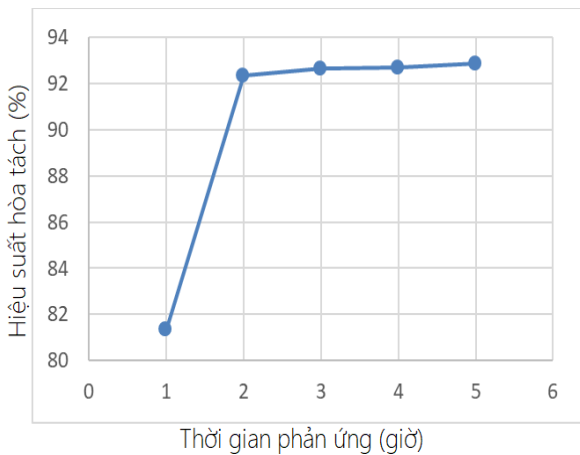


Hình 4: Quan hệ tốc độ khuấy và hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$

Hình 4 cho thấy tốc độ khuấy tối ưu ở giá trị 400 vòng/phút, hiệu suất hòa tan nhôm hydroxit ở tốc độ này đạt khoảng 92,5 %. Vì vậy các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện ở tốc độ này.

Ảnh hưởng thời gian phản ứng tới hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$

Ảnh hưởng thời gian phản ứng tới hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$ được cho ở hình 5.

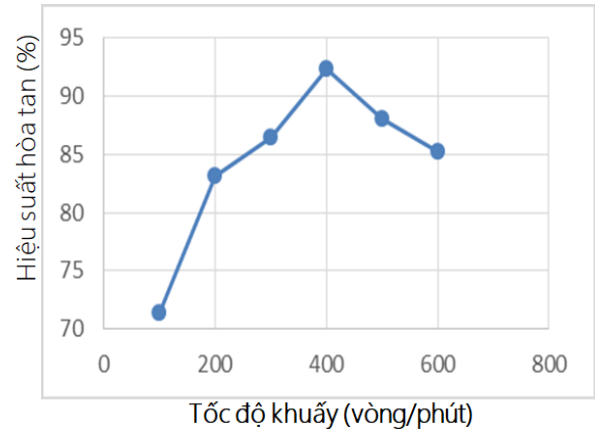


Hình 5: Ảnh hưởng thời gian phản ứng đến hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$

Hình 5 cho thấy hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$ đạt cực đại 92,5 % sau 2 giờ, vì vậy các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện trong thời gian 2 giờ.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$ được cho ở hình 6.



Hình 6: Quan hệ tốc độ khuấy và hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$

Từ hình 6 cho thấy hiệu suất hòa tan $Al(OH)_3$ đạt cực đại 99,6 % ở khoảng 60 °C. Như vậy các thông số công nghệ quá trình hòa tan nhôm hydroxit trong dung dịch NaOH là: Nồng độ dung dịch NaOH = 40 %, tốc độ khuấy 400 (vòng/phút), thời gian phản ứng 2 h, nhiệt độ phản ứng 60 °C.

Kết tủa $Al(OH)_3$ từ dung dịch $NaAlO_2$

Thực hiện kết tủa dung dịch $NaAlO_2$ bằng các dung dịch HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH và khí CO_2 . Kết thúc phản ứng đem lọc kết tủa và rửa sạch các ion Cl^- và SO_4^{2-} (thử bằng $AgNO_3$ 0,1 M và $BaCl_2$ 0,01 M). Mẫu kết tủa được sấy ở 11 5°C trong 4 giờ sau đó đem phân tích thành phần hóa học bằng XRF. Kết quả được cho ở bảng 3.

Bảng 3: Thành phần hóa học mẫu $Al(OH)_3$

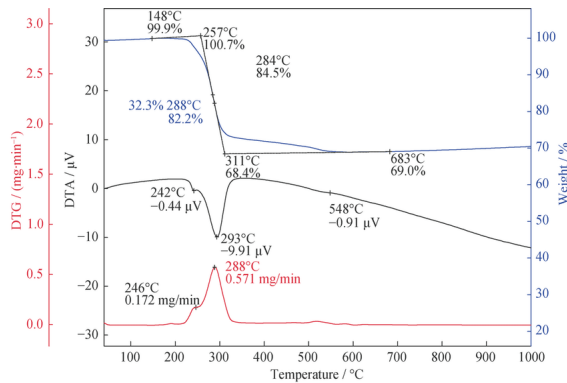
| Thành phần (%) | Tác nhân kết tủa | | | |
|----------------|------------------|-----------|------------|--------|
| | HCl | H_2SO_4 | CH_3COOH | CO_2 |
| Al_2O_3 | 99.996 | 78.140 | 99.989 | 99.991 |
| SiO_2 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| SO_3 | 0.000 | 21.854 | 0.000 | 0.000 |
| Na_2O | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| CaO | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.002 |

Từ bảng 3 nhận thấy khi kết tủa bằng dung dịch HCl, CH_3COOH và khí CO_2 thì $Al(OH)_3$ thu được có độ sạch cao hơn nhiều so với khi sử dụng dung dịch H_2SO_4 . Tạp chất SiO_2 không xuất hiện trong cả 4

mẫu. Đối với mẫu kết tủa bằng H₂SO₄ thì hàm lượng SO₃ rất cao (21,85 %) còn đối với mẫu kết tủa bằng khí CO₂ lại xuất hiện tạp chất chứa CaO, điều này chứng tỏ có phản ứng CaO với CO₂ để tạo CaCO₃ kết tủa lẫn trong sản phẩm. Qua kết quả trên bảng 3 nhận thấy có thể sử dụng axit HCl, CH₃COOH và khí CO₂ để sản xuất Al(OH)₃ có độ sạch cao từ dung dịch NaAlO₂.

Nhiệt phân Al(OH)₃ để sản xuất α-Al₂O₃

Kết tủa Al(OH)₃ từ dung dịch NaAlO₂ bằng axit CH₃COOH sau khi được lọc rửa và sấy khô ở 115°C trong 4 giờ sẽ được đem đi nung để sản xuất Al₂O₃ có độ sạch cao. Giảm đồ TG mẫu Al(OH)₃ được cho ở hình 7 dưới đây.



Hình 7: Giảm đồ TG/DTA mẫu Al(OH)₃

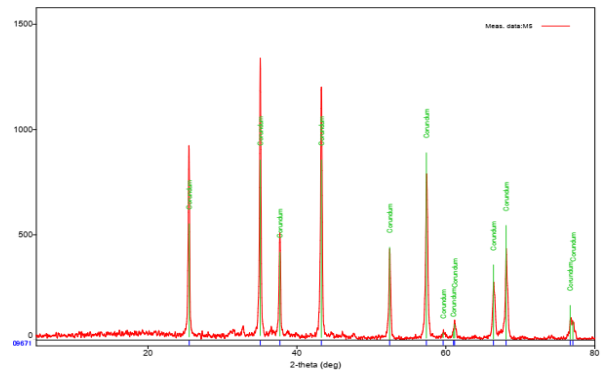
Hình 7 cho thấy Al₂O₃ được tạo thành hoàn toàn khi nung mẫu từ 600 °C trở nên. Tuy nhiên nghiên cứu này tập trung vào sản phẩm dạng α-Al₂O₃. Quá trình chuyển pha của các dạng oxit nhôm được cho ở bảng 4.^[13]

Bảng 4: Quá trình chuyển pha của oxit nhôm

| Tiền chất | Quá trình chuyển pha theo nhiệt độ nung |
|-----------|--|
| Gibbsite | Gibbsite – 280 °C → χ-phase – 800 °C → κ-phase – 1000 °C → α-Al ₂ O ₃ |
| Bayerite | Bayerite – 280 °C → η-phase – 830°C → θ-phase – 1000 °C → α-Al ₂ O ₃ |
| Boehmit | Boehmit – 450 °C → γ-phase – 800°C → δ-phase – 920 °C → θ-phase – 1050 °C → α-Al ₂ O ₃ |
| Diaspore | Diaspore – 500 °C → α – Al ₂ O ₃ |

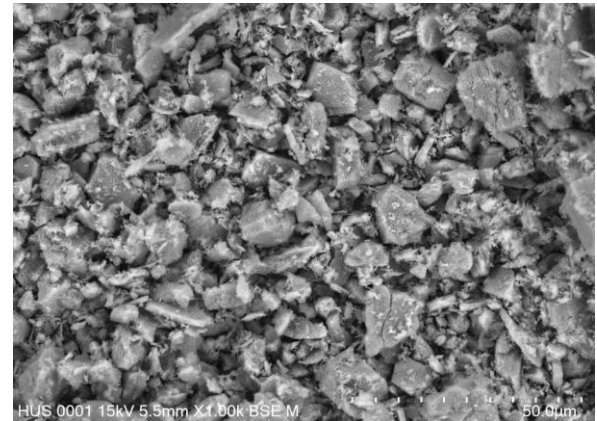
Như vậy có thể thấy khi nung đến 1050 °C thì tất cả các dạng thù hình của nhôm hydroxit đều thành α-Al₂O₃.

Hình 8 là giản đồ nhiễu xạ XRD mẫu oxit nhôm sau khi nung Al(OH)₃ ở 1100°C trong 2 giờ. Kết quả phân tích XRD cho thấy sản phẩm tạo thành hoàn toàn ở dạng α-Al₂O₃ (corundum).



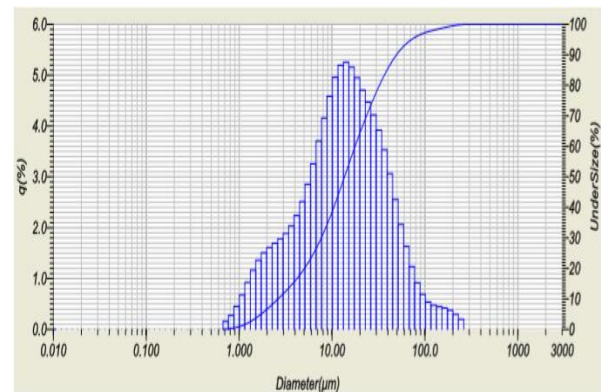
Hình 8: XRD mẫu Al₂O₃ được nung ở 1100 °C trong 2 h

Hình 9 là ảnh SEM mẫu sản phẩm α-Al₂O₃ khi nung Al(OH)₃ ở 1100 °C trong 2 h.



Hình 9: Ảnh SEM mẫu Al₂O₃

Kết quả phân tích kích thước hạt mẫu α-Al₂O₃ bằng tán xạ laser được cho ở hình 10.



Hình 10: Phân bố kích thước hạt Al₂O₃

Kết quả hình 10 cho thấy kích thước hạt trung bình sản phẩm α-Al₂O₃ sản xuất theo phương pháp này vào khoảng 10 μm.

Kết luận

Đã nghiên cứu thành phần hóa học, thành phần pha và hình thái học bề mặt hạt nhôm hydroxit nhà máy Tân Rai.

Đã nghiên cứu quá trình làm sạch các tạp chất Na_2O , SiO_2 và CaO trong mẫu nhôm hydroxit.

Đã nghiên cứu quá trình hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong dung dịch NaOH và tìm được điều kiện tối ưu.

Đã nghiên cứu quá trình kết tủa từ dung dịch NaAlO_2 để sản xuất $\text{Al}(\text{OH})_3$ có độ sạch cao và nung chuyển pha $\text{Al}(\text{OH})_3$ về dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Lời cảm ơn

Bài báo được tài trợ kinh phí từ đề tài ĐTKHCN.CNKK.084/20 thuộc Chương trình khoa học và công nghệ trọng điểm cấp Quốc gia phục vụ đổi mới, hiện đại hóa công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản đến năm 2025.

Tài liệu tham khảo

1. A. B. Stiles, Butterworth MA, Khimiya, Moscow (1991).
2. Matveev, V.A., Maiorov, D.V., J. Inorg. Chem. 64 (2019) 438–444. <https://doi.org/10.1134/S0036023619040132>
3. Gavrilova, N.N., Kruglaya, T.I., Myachina, M.A. et al., Glass Ceram 75 (2018) 26–31. <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0022-9>
4. Hiaofu Hu, Yunqi Liu, and Chenguang Liu, Adv. Mater. Res., 415 (2012) 580.
5. Khokhlova, T. D., Russian Journal of Physical Chemistry A 93(8) (2019) 1589-1591. <https://doi.org/10.1134/S0036024419080144>
6. Matveev, V.A., Maiorov, D.V., J. Inorg. Chem. 64 (2019) 438–444. <https://doi.org/10.1134/S0036023619040132>
7. Lutsyk, V.I., Zelenaya, A.E., Russ. J. Inorg. Chem. 63 (2018) 1087–1091 <https://doi.org/10.1134/S0036023618080132>
8. V. A. Mikheev, V. Sh. Sulaberidze, and V. D. Mushenko, J. Instr, 60 (2017) 275.
9. G. P. Panasyuk, L. A. Azarova, V. N. Belan, et al. Khim. Tekhnol, 9 (2017) 393.
10. M. N. Danchevskaya, Yu. D. Ivakin, Kh. S. Bagdasarov, et al., Perspektivn. Mater. 4 (2009), 28.
11. S. Fujiwara, Y. Tamura, H. Maki, N. Azuma, Y. Takeuchi, Basic Chemicals Research Laboratory 1 (2007).
12. Ta. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji and Minoru Takahashi, Journal Engineering Research Center (2009) 23-31.