



Nghiên cứu chế tạo α - Al_2O_3 độ tinh khiết cao từ nhôm hydroxit Tân Rai Research and fabrication of high purity α - Al_2O_3 from Tan Rai aluminum hydroxide

Huỳnh Thu Sương, Mai Văn Võ, Bùi Thị Vân Anh, Tạ Thị Toán, Nguyễn Thị Hồng Phượng*

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

²Đại học Mở địa chất

*Email: phuong.nguyenthihong@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/07/2022

Accepted: 20/09/2022

Published: 25/09/2022

Keywords:

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

ABSTRACT

This paper deals the effects of some factors on the fabrication process of high purity α - Al_2O_3 from Tan Rai $\text{Al}(\text{OH})_3$. The obtained results of surface morphology (SEM), crystal structure (XRD), composition (EDX) of the original $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 show that $\text{Al}(\text{OH})_3$ washed with CH_3COOH 2N is best at 80oC, efficient Dissolution reached the highest when using 25% HCl, Al_2O_3 calcined at 1400°C for 2 hours. The obtained Al_2O_3 has the structure α - Al_2O_3 , the high purity.

Giới thiệu chung

Nhôm oxit (Al_2O_3) từ lâu đã được nghiên cứu và đưa vào ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như làm chất cách điện, xúc tác, điện tử, chất bán dẫn, vật liệu ceramic... nhờ nó có khả năng chịu nhiệt độ cao, chống mài mòn, chống ăn mòn tốt và ổn định hóa học [1-8]... Al_2O_3 có nhiều dạng thù hình nhưng chỉ α - Al_2O_3 (corundum) là dạng ổn định về mặt nhiệt động lực học, là dạng đa hình siêu bền trong đó oxy có cấu trúc lập phương tâm mặt [9]. α - Al_2O_3 được sản xuất chủ yếu từ hydroxit nhôm hoặc muối để phân hủy nhiệt của nhôm.

Nước ta có nguồn quặng bôxít lớn, công nghiệp chế biến quặng bauxit thành nhôm hydroxit và nhôm oxit đang phát triển mạnh với sự xuất hiện của ba nhà máy sản xuất nhôm hydroxit Tân Bình, Nhân Cơ và Tân Rai với công suất từ Tuy nhiên sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$ và Al_2O_3 còn lẫn nhiều tạp chất và kích thước hạt còn to nên việc tinh chế nhôm hydroxit và chế tạo thành α - Al_2O_3 có độ tinh khiết cao để đáp ứng nhu cầu trong nước là rất cần thiết và mang lại hiệu quả kinh tế cao. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai có thành phần như bảng 1, CH_3COOH (99,5%, AR), HCl (37%, AR), dung dịch NH_3 (25%, AR) và nước cất.

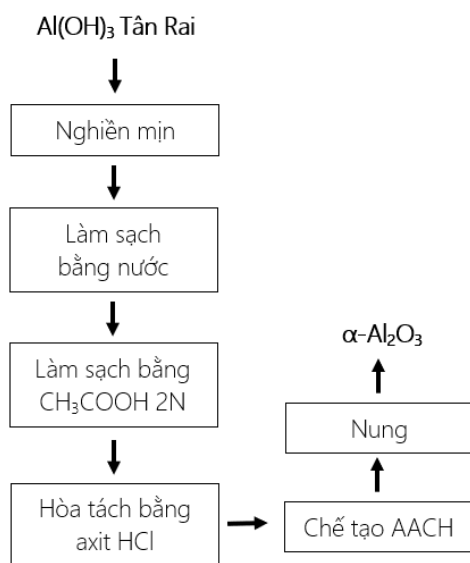
Bảng 1: Thành phần chính trong nguyên liệu nhôm hydroxit Tân Rai

Thành phần hóa học (% khối lượng)	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	CaO
$\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai	64,992	0,367	0,136	0,097

Phương pháp nghiên cứu

α - Al_2O_3 được tổng hợp theo quy trình như hình 1.

Al(OH)₃ ban đầu được nghiền mịn, sấy khô, tiến hành làm sạch bằng nước và axit CH₃COOH 2N để loại bỏ các tạp chất, đặc biệt là Na₂O và CaO. Al(OH)₃ sạch được hòa tách bằng axit HCl. Dung dịch Al³⁺ thu được được pha loãng tới nồng độ 1,5M, rồi cho phản ứng với (NH₄)₂CO₃ 2M để tạo AACH (Amoni Alumium Carbonat 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. Nung mẫu rắn thu được trong thời gian 2h sau đó nghiền mịn, thu được α-Al₂O₃.



Hình 1: Sơ đồ chế tạo α-Al₂O₃ từ Al(OH)₃ Tân Rai

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)

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).

Thành phần hóa học của Al₂O₃ được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Oxford Instruments 50mm² X-Max (Anh).

Khối lượng riêng của nhôm oxit được xác định bằng phương pháp Xác định mật độ bằng phương pháp Picnomet (phân tích tại Bộ môn CN Silicat – Đại học Bách khoa Hà Nội)

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

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

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

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng của Al(OH)₃ với axit axetic đến quá trình làm sạch Na₂O

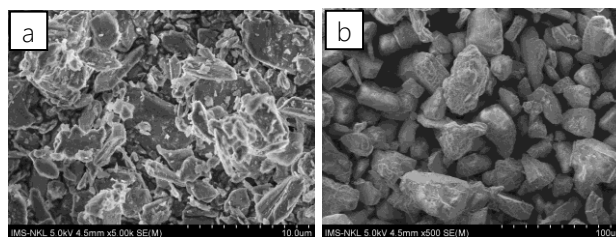
Tiến hành làm sạch Al(OH)₃ bằng axit CH₃COOH 2N trong 2 giờ với các nhiệt độ khác nhau, phân tích các mẫu thu được sau làm sạch, kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng Na₂O của Al(OH)₃ sau khi được làm sạch bằng CH₃COOH 2N ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ phản ứng (°C)	Na ₂ O (%wt)	Hiệu suất tách Na ₂ O (%)
40	0,155	57,7
50	0,138	62,3
60	0,108	70,5
70	0,069	81,1
80	0,024	93,2

Kết quả phân tích hàm lượng Na của các mẫu cho thấy trong khoảng nhiệt độ làm sạch khảo sát từ 40 – 80°C thì nhiệt độ phản ứng càng cao thì hiệu suất tách càng tăng. Hiệu suất tách đạt cao nhất khi cho phản ứng làm sạch ở 80°C. Như vậy axit axetic có thể loại bỏ được tốt các tạp chất Na₂O có trong Al(OH)₃ nguyên liệu ban đầu.

Tiến hành chụp hiển vi điện tử quét mẫu Al(OH)₃ trước và sau khi làm sạch ở 80°C, kết quả được trình bày ở hình 2.

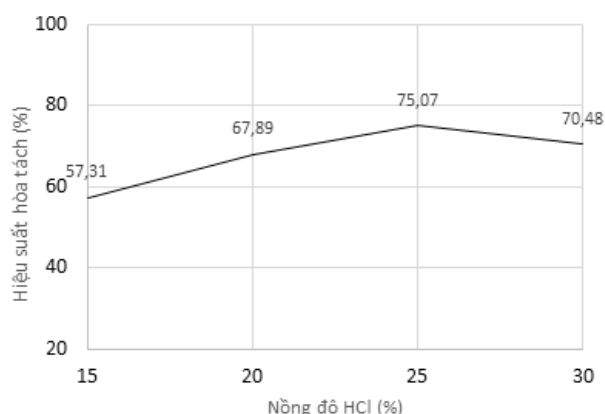


Hình 2: Ảnh hiển vi điện tử quét của Al(OH)₃ trước và sau khi làm sạch bằng axit CH₃COOH 2N ở 80°C
a. Trước khi làm sạch b. Sau khi làm sạch

Hình 2 cho thấy mẫu trước khi làm sạch có lẫn nhiều tạp chất bám trên bề mặt, tuy nhiên sau khi làm sạch thì trên bề mặt $\text{Al}(\text{OH})_3$ gần như không còn thấy các tạp chất bám trên bề mặt, kết quả này phù hợp với kết quả phân tích hàm lượng Na_2O ở bảng 1.

Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến quá trình hòa tách

Tiến hành hòa tách $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai sau làm sạch bằng dung dịch HCl ở 90°C trong 4 giờ với nồng độ HCl thay đổi từ 15 đến 30%. Kết quả tính toán hiệu suất hòa tách sau khi tiến hành được trình bày ở hình 3.



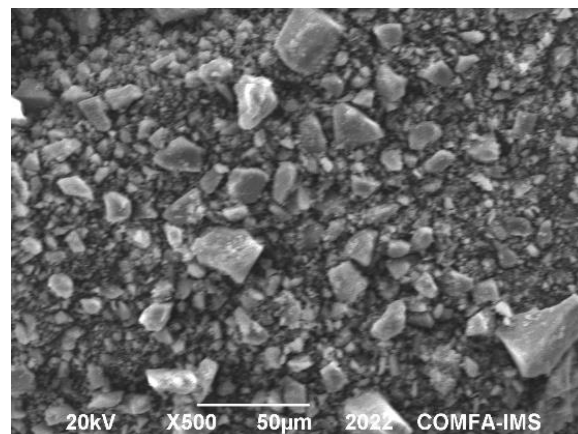
Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ HCl đến hiệu suất hòa tách

Từ kết quả ở hình 3 cho thấy nồng độ axit HCl dùng để hòa tách có ảnh hưởng khá lớn đến hiệu suất hòa tách. Hiệu suất tách Al^{3+} đạt giá lớn nhất là 75,05% khi được hòa tách bằng axit HCl nồng độ 25%. Khi sử dụng axit HCl nồng độ 30%, hiệu suất tách giảm xuống còn 70,48%. Điều này có thể do khi tăng nồng độ axit HCl hoạt tính của ion H^+ tăng nên hiệu suất tách Al^{3+} tăng lên nhưng khi nồng độ axit HCl lên đến 30%, thì độ nhớt của dung dịch tăng, có thể vượt quá sự tăng hoạt độ ion H^+ làm kìm hãm quá trình tách Al^{3+} làm cho hiệu suất tách giảm xuống.

Chế tạo hợp chất trung gian AACH từ AlCl_3 thu được và $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Dung dịch Al^{3+} sau hòa tách được pha loãng tới nồng độ 1,5M được cho phản ứng với dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2M cho đến khi pH bằng 7. Mẫu sau khi sấy khô và nghiền theo quy trình chế tạo AACH, được tiến hành chụp hiển vi điện tử quét, kết quả được trình bày ở hình 4.

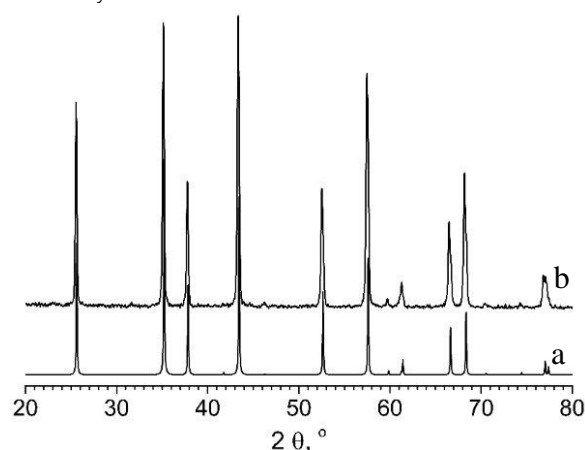
Kết quả ở hình 4 cho thấy, kích thước AACH thu được không đồng đều, hạt to nhất có kích thước gần $50 \mu\text{m}$



Hình 3: Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu hợp chất trung gian AACH

Chế tạo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc và khối lượng riêng của sản phẩm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được, các mẫu AACH được tiến hành nung ở nhiệt độ 1300°C . Kết quả giản đồ nhiễu xạ X thu được được trình bày ở hình 5.



Hình 5: Giản đồ nhiễu xạ XRD của Al_2O_3 chuẩn và mẫu Al_2O_3 nung ở 1300°C trong 2 giờ.

- XRD của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ chuẩn
- XRD của Al_2O_3 nung ở 1300°C trong 2 giờ

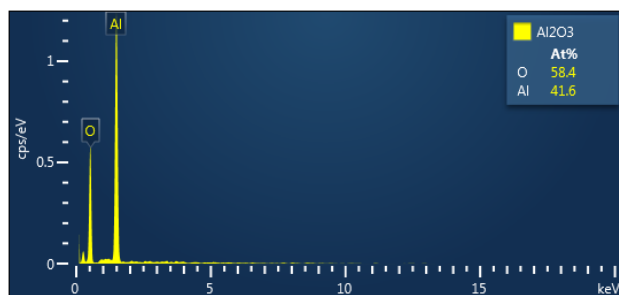
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 4 cho thấy mẫu thu ở dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mẫu có độ kết tinh cao thể hiện ở cường độ pic cao, chiều rộng hẹp, các góc 2θ của mẫu thu được với pha duy nhất là Al_2O_3 ,

Tiến hành làm thí nghiệm tương tự với các mẫu nung ở 1200°C và 1400°C rồi xác định khối lượng riêng. Kết quả được trình bày ở bảng 3. Từ kết quả ở bảng 3 cho thấy nhiệt độ nung AACH càng cao thì khối lượng riêng của Al_2O_3 thu được càng cao. Ở 1400°C , khối lượng riêng đã đạt giá trị tương đối cao là $3,8658 \text{ g/cm}^3$.

Bảng 3: Khối lượng riêng của α - Al_2O_3 thu được sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ nung (°C)	Khối lượng riêng của Al_2O_3 (g/cm^3)
1200	3,4136
1300	3,7676
1400	3,8658

Tiến hành chụp EDS xác định hàm lượng Al_2O_3 trong mẫu nung ở 1400°C, kết quả được trình bày ở hình 5.



Hình 5: Phổ tán xạ năng lượng EDS của mẫu Al_2O_3 thu được sau khi nung ở 1400°C.

Từ kết quả phân tích EDS cho thấy các tia X đo được trong mẫu Al_2O_3 tương ứng với nhôm và oxy, hay mẫu Al_2O_3 thu được có độ tinh khiết cao. Số liệu này phù hợp với giá trị khối lượng riêng đo được.

Kết luận

Nhiệt độ làm sạch $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng axit CH_3COOH có ảnh hưởng khá lớn tới hiệu suất làm sạch Na_2O . Hiệu suất làm sạch đạt cao nhất khi phản ứng xảy ra ở 80°C.

Hiệu suất hòa tách $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng axit HCl phụ thuộc nhiều vào nồng độ axit HCl. Hiệu suất hòa tách đạt giá

trị lớn nhất khi sử dụng axit HCl 25% để hòa tách.

Đã chế tạo được α - Al_2O_3 có độ tinh khiết cao từ $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai. Nhiệt độ nung càng cao thì khối lượng riêng của Al_2O_3 càng cao.

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. P.-L. Chang, Y.-C. Wu, S.-J. Lai, F.-S. Yen, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 3341–3348.
2. Y. Ueki, T. Kunugi, N.B. Morley, M.A. Abdou, Fusion Eng. Des. 85 (2010) 1824–1828.
3. P.G. Miney, P.E. Colavita, M.V. Schiza, R.J. Priore, F.G. Haibach, M.L. Myrick, Electrochem. Solid-St. 6 (2003) B42–B45.
4. N.D. Kerness, T.Z. Hossain, S.C. Mcguire, Appl. Radiat. Isotopes 48 (1997) 5–9.
5. Xuebing Hu et al Water Science & Technology: water supply (2018). <https://10.2166/ws.2018.037>
6. Wu Qin et al, Journal of Membrane Science 490 (2015) 160-168.
7. A. Amirsalari, S. Farjami Shayeteh Superlattices and microstructures 82 (2015) 507-524.
8. Chengchao Liu et al, RSC Advances 2 (2012) 8352-8358.
9. Jun Sung Lee, Hyun Soo Kim, No-Kuk Park, Tae Jin Lee, Misook Kang, Chemical Engineering Journal 230 (2013) 351-360.