

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH NGHIÊN ĐẾN KHẢ NĂNG HÒA TÁCH NHÔM HYDROXIT TÂN RAI TRONG DUNG DỊCH HCl

Nguyễn Thị Liên, Phùng Vũ Phong, Bùi Công Trinh,
Lương Mạnh Hùng, Nguyễn Văn Tiến, Lê Thị Mai Hương
Viện Công nghệ Xạ Hiếm, 48 Láng Hạ - Đống Đa - Hà Nội
buictr@gmail.com

Tóm tắt: Quá trình nghiền theo phương pháp đập ly tâm (3000 vòng/phút) với mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai không làm thay đổi thành phần pha (Gibbsit) của mẫu. Sau quá trình nghiền, diện tích bề mặt riêng của mẫu tăng lên 13,8 lần, kích thước hạt trung bình giảm gần 4 lần (tương ứng 116,7 μm và 28,5 μm của mẫu trước và sau nghiền). Phân bố hạt theo kích thước của mẫu trước nghiền đồng đều hơn so với mẫu sau nghiền. Quá trình hòa tan các mẫu trong HCl 3M tại các nhiệt độ khác nhau cho thấy, hiệu suất hòa tan mẫu sau nghiền cao hơn mẫu trước nghiền từ 2-3 lần, trên bề mặt mẫu số lượng lỗ và thể tích lỗ tăng lên khi hiệu suất tăng. Sau quá trình hòa tách, bề mặt mẫu không nghiền không thay đổi nhiều với những phần cục bộ xuất hiện các lỗ trống ô vuông ăn sâu vào bên trong hạt. Trong khi đó, với mẫu nghiền bề mặt bị ăn mòn trên diện rộng, không theo một quy luật nhất định, lỗ trống tạo thành không rõ ràng và không có hình dáng nhất định.

Từ khóa: $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai, nghiền đập ly tâm, hòa tan, dung dịch HCl, hiệu suất hòa tan.

1. Đặt vấn đề

Tại Việt Nam, viện Công nghệ Hóa học Tp.HCM đã nghiên cứu – chế tạo thành công và đã đưa ra sử dụng sản phẩm PAC (Poly Aluminium Chloride) dạng rắn có hàm lượng Al_2O_3 đạt $\approx 30\%$ [1]. Sản phẩm được sản xuất từ Hydroxit Nhôm và axit Chlohydric ở điều kiện nhiệt độ 155°C và áp suất 5atm với thời gian phản ứng 3 giờ. Viện vẫn đang tiếp tục nghiên cứu nhằm nâng cao hàm lượng Nhôm trong sản phẩm. Song song với hướng này, Viện đang tìm các hướng đi mới trong chế tạo PAC đi từ các nguồn nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên như: quặng bôxít, đất sét hoặc đi từ các chất thải công nghiệp và sinh hoạt như : bùn đỏ, phiê nhôm, vỏ lon nhôm. Quy trình công nghệ chế tạo PAC lỏng của nhà máy Việt Trì tương tự như công nghệ của Viện Công nghệ Hóa học Hồ Chí Minh. Đầu tiên Hydroxit Nhôm Tân Rai được hòa tan trong axit HCl, sau đó một lượng dư (5% so với HCl) axit H_2SO_4 được bổ sung thêm vào hỗn hợp phản ứng. Quá trình được tiến hành tại điều kiện nhiệt độ $150\text{-}155^\circ\text{C}$, áp suất 5atm trong khoảng thời gian 1.5 – 2.5 giờ [2].

Như vậy có thể thấy rằng, cả hai phương pháp điều chế PAC từ nhôm hydroxit trên đều đi qua công đoạn hòa tách nhôm hydroxit trong HCl tại nhiệt độ cao và áp suất lớn. Một trong những phương pháp để tăng hiệu suất hòa tách là nghiền mẫu trước khi phản ứng. Quá trình nghiền sẽ cung cấp cho hệ một năng lượng “dư”, các phần tử trong hệ sẽ ở trạng thái kích thích, do đó khi tham gia phản ứng, chúng sẽ làm giảm năng lượng hoạt hóa của cả hệ, qua đó giúp phản ứng xảy ra nhanh hơn (hiệu suất cao hơn) và tại điều kiện (nhiệt độ, áp suất) thấp hơn.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Mẫu nhôm hydroxit thực nghiệm được sản xuất tại nhà máy nhôm Alumin Tân Rai. Nhôm hydroxit Tân Rai có dạng thù hình Gibbsit.

Ô mạng cơ sở của Gibbsite gồm có 8 ion Al^{3+} và 24 ion OH^- , tương ứng với 8 phân tử $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tinh thể Gibbsite có cấu trúc lớp, trong đó mỗi một lớp bao gồm 2 phiến từ các ion OH^- nằm trên mặt phẳng song song (001), ở giữa chúng là các phiến của ion nhôm. Do có sự bố trí trên cùng một mặt phẳng (001) nên hình thành mạng lưới lục giác, tạo thành bởi các nhóm OH^- và ion nhôm nằm ở trung tâm hình lục giác.

Hàm lượng nhôm hydroxit trong nguyên liệu ban đầu đạt 93,1%, Fe_2O_3 chiếm 0,7% và hàm ẩm là 6,2%.

Mẫu nhôm hydroxit Tân Rai ban đầu có phân bố kích thước hạt khá đồng đều và đạt $107\mu\text{m}$, diện tích bề mặt riêng là $0,089\text{ m}^2/\text{g}$.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Nghiền đập ly tâm 3000 vòng/phút;
- Phương pháp hiển vi điện tử quét SEM;
- Phương pháp đo diện tích bề mặt theo BET;
- Đo sự phân bố kích thước hạt theo phương pháp tán xạ laser;
- Xác định nồng độ nhôm (Al^{3+}) bằng phương pháp chuẩn độ complexon.

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Hóa chất

Nhôm hydroxit Tân Rai, HCl 36-38%, dung dịch NaOH, Dung dịch chuẩn EDTA 0.05N, Chỉ thị xylen da cam, Chỉ thị metyl da cam, Muối kẽm clorua.

2.3.2. Thiết bị

Các thiết bị được sử dụng bao gồm: Cân điện tử có độ chính xác $\pm 10^{-4}$ g; Máy khuấy từ gia nhiệt; Máy ly tâm; Tủ sấy; Bể điều nhiệt; Bộ khuấy cơ

2.3.3. Chuẩn bị mẫu

Mẫu nhôm hydroxit Tân Rai được nghiền đập ly tâm tốc độ 3000 vòng/phút. Mẫu trước và sau khi nghiền được đem đi phân tích một số tính chất hoá lý bằng phương pháp SEM, BET, X-ray và Laser.

2.3.4. Thực nghiệm

Tiến hành nghiên cứu khả năng hoà tách của mẫu trước nghiền và sau nghiền trong dung dịch axit HCl tại nồng độ 3M ở nhiệt độ $65\text{ }^\circ\text{C}$, $75\text{ }^\circ\text{C}$, $85\text{ }^\circ\text{C}$ và $95\text{ }^\circ\text{C}$ với điều kiện như sau:

Khối lượng nhôm hydroxit: 10g;

Thể tích dung dịch axit: 500 ml;

Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút;

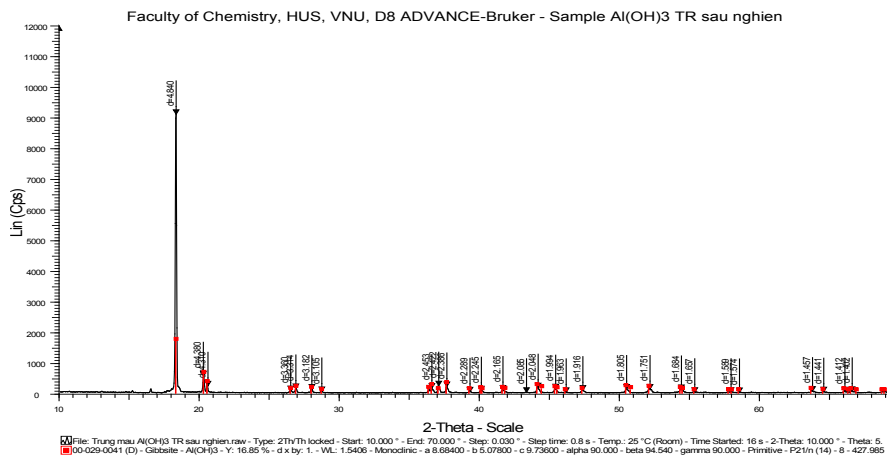
Thời gian phản ứng: 90 phút.

Thực nghiệm phản ứng được tiến hành trong bình thủy tinh đặt trong bể điều nhiệt. Kết thúc thời gian phản ứng, mẫu được lọc. Phần dung dịch lọc được phân tích nồng độ nhôm (Al^{3+}); phần cặn còn lại được rửa sạch, sấy khô cho xác định diện tích bề mặt, chụp ảnh SEM, đo phân bố kích thước hạt.

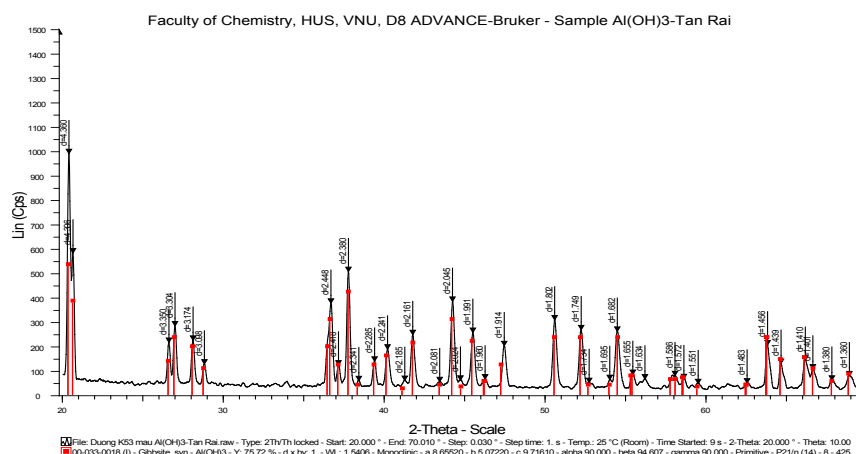
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sự thay đổi tính chất vật lý của mẫu sau nghiền

Dữ liệu phổ X-ray được thể hiện trong Hình 1 (mẫu chưa nghiền) và Hình 2 (Mẫu nghiền).



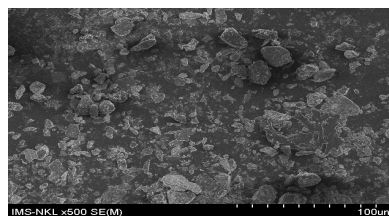
Hình 1. Kết quả X-ray của mẫu chưa nghiền

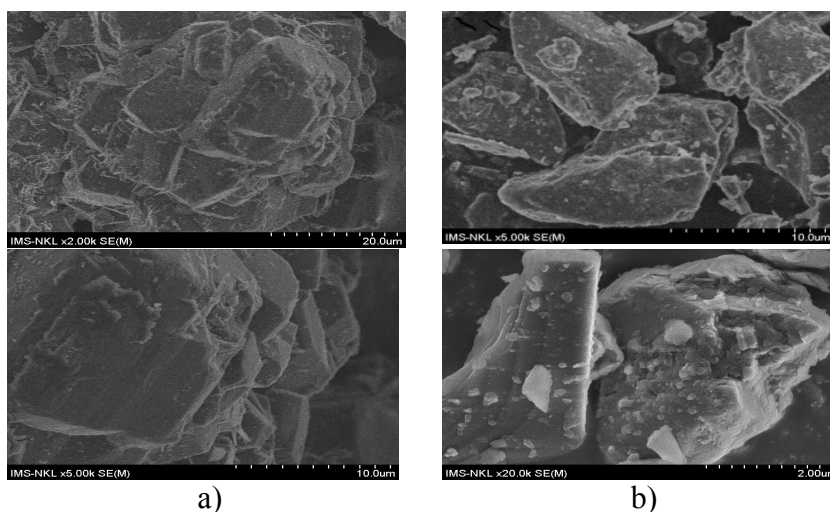


Hình 2. Kết quả X-ray của mẫu sau nghiền

Thấy rằng thành phần pha trong hai mẫu trước và sau khi nghiền không đổi, đều là Gibbsite. Điều này chứng tỏ, quá trình nghiền đập li tâm không làm thay đổi cấu trúc và thành phần pha của mẫu.

Hình thái bề mặt của mẫu được thể hiện trong Hình 3.





Hình 3. kết quả SEM của mẫu trước nghiền (a) và sau nghiền (b)

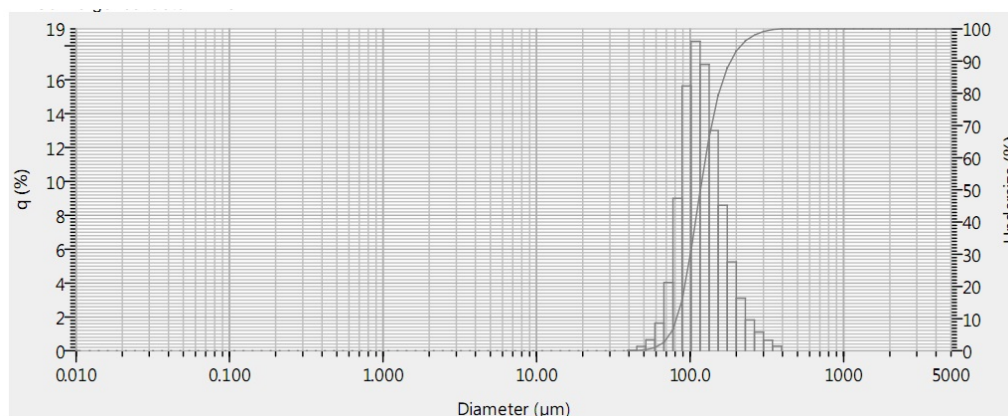
Từ kết quả SEM cho ta thấy, sau khi nghiền kích thước hạt của $\text{Al}(\text{OH})_3$ nhỏ đi. Trên bề mặt hạt bị không còn nhẵn như trước nghiền.

Sử dụng phương pháp BET để đo diện tích bề mặt của mẫu. Kết quả được trình bày trong Bảng 1. Sau khi nghiền, diện tích bề mặt của mẫu tăng lên từ 0,089 lên đến 1,232 m^2/g .

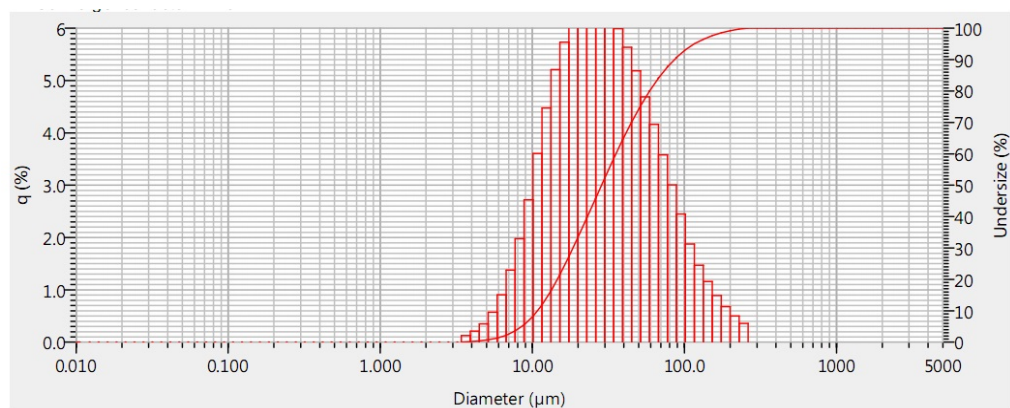
Bảng 1. Kết quả khảo sát diện tích bề mặt bằng phương pháp BET

Mẫu	S, m^2/g
Trước nghiền	0,089
Sau nghiền	1,232

Kết quả phép đo phân bố kích thước hạt được thể hiện trong Hình 4 và 5.



Hình 4. Kết quả sự phân bố kích thước hạt của mẫu trước nghiền



Hình 5. Kết quả sự phân bố kích thước hạt của mẫu sau nghiền

Từ Hình 4 và 5 thấy rằng: các hạt của mẫu trước nghiền phân bố đồng đều hơn so với mẫu sau nghiền; kích thước hạt trung bình là 116,7 μm ; kích thước hạt từ 100 - 180,4 μm chiếm 60%. Với mẫu sau nghiền, hạt phân bố không đồng đều, kích thước hạt trung bình là 28,5; kích thước hạt từ 18,5 – 86 μm chiếm 60%. Kích thước hạt trung bình của mẫu sau nghiền giảm gần 4,1 lần so với mẫu trước nghiền. Có thể giải thích sự thay đổi tính chất hoá lí của mẫu trước và khi nghiền như sau: Mẫu nhôm hydroxit trước nghiền được sản xuất tại nhà máy nhôm Alumin Tân Rai theo quy trình công nghệ Bayer nên kích thước hạt khá đồng đều. Sau khi nghiền bằng phương pháp nghiền đập li tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút làm hạt bị đập nhỏ ra dẫn đến kích thước hạt nhỏ đi, tăng diện tích bề mặt riêng.

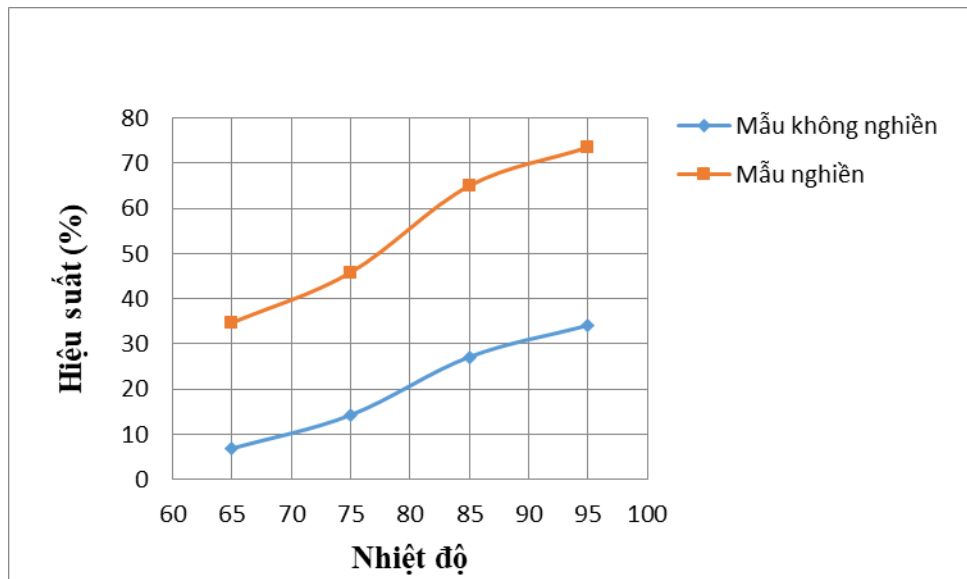
3.2. Quá trình hòa tách trong axit

Quá trình hòa tan nhôm hydroxit trong axit là quá trình dị thể. Phản ứng hóa học thường chỉ là một trong những giai đoạn của quá trình chuyển pha và được diễn ra trong thể tích một pha còn chất kia ở pha khác khuếch tán tới.

Khả năng phản ứng của nhôm hydroxit với axit có liên quan tới cấu trúc và trạng thái năng lượng của các hạt trong mạng tinh thể. Các chất có nhiều dạng thù hình khác nhau thì khả năng phản ứng cũng khác nhau. Trong trạng thái kết tinh của hạt rắn có các chỗ khuyết tật, ở vị trí khuyết tật thì khả năng phản ứng cao hơn so với những vị trí khác, nếu nồng độ khuyết tật tăng thì khả năng phản ứng tăng. Mật độ khuyết tật có thể tăng bằng cách tăng nhiệt độ. Mặt khác, khi số hạt có các cạnh và đỉnh tinh thể tăng thì khả năng phản ứng cũng tăng vì vậy cần phải tăng độ mịn của tinh thể. Những điều trên được thể hiện rõ trong Bảng 2 và Hình 6.

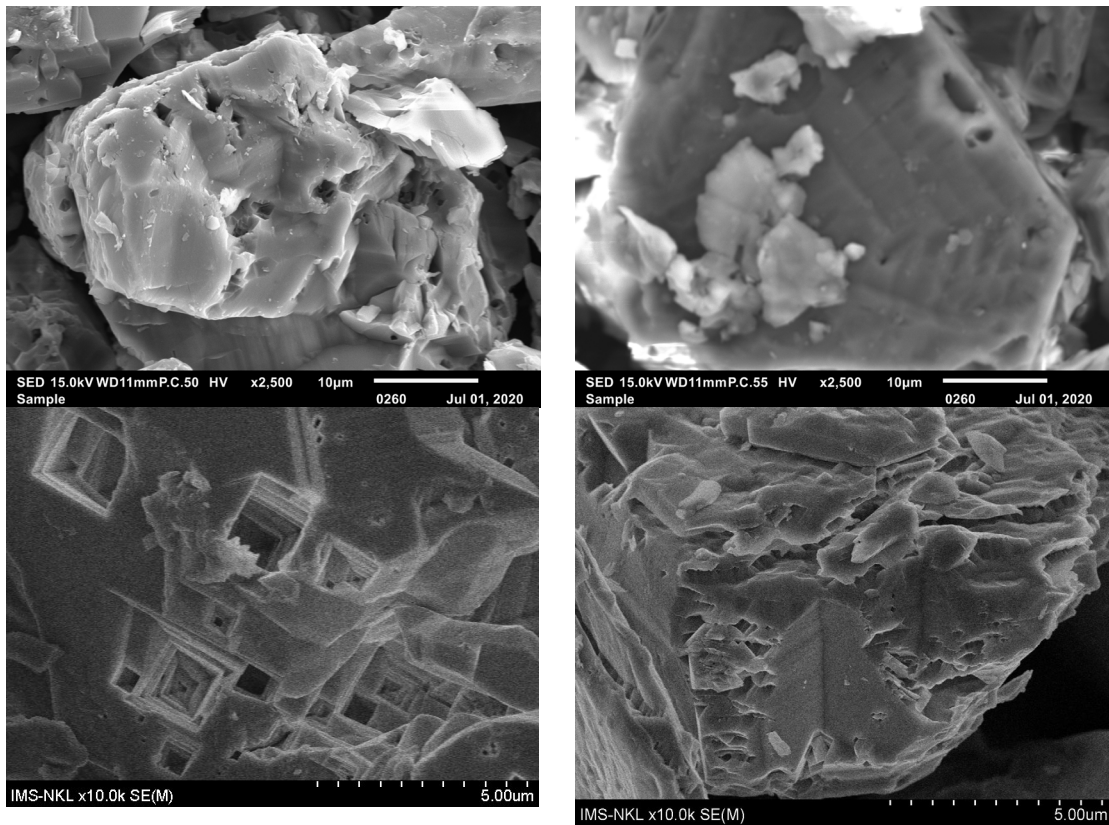
Bảng 2: Kết quả hòa tách nhôm hydroxit Tân Rai trong HCl, t = 90 phút

Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu suất (%)	
	Mẫu không nghiền	Mẫu nghiền
65	6,73	34,61
75	14,12	45,78
85	27,01	65,07
95	33,99	73,64



Hình 6. Sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng vào nhiệt độ của các mẫu $\text{Al}(\text{OH})_3$ – Tân Rai

Hiệu suất hòa tách tăng dần theo nhiệt độ và mẫu nghiền có hiệu suất cao hơn nhiều so với mẫu không nghiền ở cùng một nhiệt độ. Điều này chứng tỏ hiệu quả của việc nghiền trong quá trình hòa tan nhôm hydroxit trong axit HCl.



a)

b)

Hình 7. Hình ảnh SEM của mẫu không nghiền và nghiền sau khi hòa tách trong axit HCl

a - Hình ảnh SEM của mẫu không nghiền, b - Hình ảnh SEM của mẫu nghiền

Nhìn vào kết quả SEM cho thấy: sau khi hoà tách, phần lớn bề mặt mẫu vẫn giữ nguyên trạng ban đầu, bề mặt nhẵn, một phần bề mặt nhôm hidroxit bị axit ăn mòn tạo thành những lỗ trống ô vuông, ăn sâu vào trên trong hạt. Số lượng lỗ trống và thể tích lỗ trống tăng lên khi hiệu suất tăng. Trong khi bề mặt của mẫu trước nghiền còn bằng phẳng, ít bị bào mòn, các lỗ trống có hình dạng giống nhau, ăn sâu vào bề mặt hạt. Với mẫu sau nghiền, bề mặt bị ăn mòn trên diện rộng, không theo một quy luật nhất định, tuy nhiên lỗ trống tạo thành không rõ ràng, không có hình dáng nhất định và sâu như mẫu trước nghiền.

Đặc điểm của quá trình hòa tách hidroxit nhôm Tân Rai trong axit là phản ứng chỉ xảy ra trên một số điểm của bề mặt và khả năng lan tỏa rộng kém. Sau khi nghiền, không chỉ kích thước hạt bé đi, mà bề mặt hạt còn bị tác động của quá trình va đập tạo ra nhiều khuyết tật, nhờ đó phản ứng có thể xảy ra trên nhiều điểm của bề mặt và lan tỏa vào trong hạt rắn. Chính vì vậy hiệu suất hòa tách sau khi nghiền tăng cao. Điều này cho thấy cơ chế nghiền do va đập làm tăng hoạt tính của bề mặt và hỗ trợ tốt cho việc tăng khả năng hòa tách.

4. Kết luận

Qua trình nghiền đập lý tâm không làm thay đổi thành phần pha của mẫu: mẫu trước và sau nghiền đều ở dạng Gibbsite. Ngoài ra, sau quá trình nghiền, diện tích bề mặt riêng của mẫu tăng lên đáng kể - 14 lần. Sự tăng này là nguyên nhân dẫn tới tăng hiệu suất phản ứng của $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Rai trong dung dịch HCl khoảng 2 cho tới 3 lần trong cùng điều kiện nhiệt độ.

Tài liệu tham khảo

1- Sản xuất PAC để lọc nước và xử lý các chất độc hại – 1994 – Tạp chí Thông tin và Chuyển giao Công nghệ và Đầu tư, số 8, Tr 14 – 15.

2-<http://www.vitricchem.vn/Desktop.aspx/San-pham/Chat-xu-ly-nuoc/PAC>.

STUDY ON THE EFFECT OF GRINDING ON THE ABILITY OF DISSOLUTION OF THE TAN RAI ALUMINIUM HYDROXIDE IN HYDROCHLORIC ACID

Nguyen Thi Lien¹, Phung Vu Phong¹, Bui Cong Trinh¹, Luong Mạnh Hung¹, Nguyen Van Tien¹,
Le Thi Mai Huong¹

¹*Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements*

E-mail: buictr@gmail.com

Abstract

The centrifugal grinding process (3000 rpm) for the Tan Rai $\text{Al}(\text{OH})_3$ did not change the phase composition (Gibbsite) of the sample. After the grinding process, the specific surface of the sample increased by 13.8 times, the average particle size decreased by almost 4 times (116.7 μm and 28.5 μm of the sample before and after grinding, respectively). Particle size distribution of the uncrushed sample is more uniform than that of the uncrushed sample. The process of dissolution of samples in 3M HCl at different temperatures showed that the dissolution yield of the crushed sample is 2-3 times higher than that of the uncrushed sample, the number and volume of holes on the sample surface increased with an increase in the reaction yield. After dissolution, the surface of the uncrushed sample did not undergo significant changes, and square holes appeared in local areas. Meanwhile, the surface of the crushed sample corroded over a large area, without a certain rule, the holes are not clearly formed, did not have a certain shape.

Keywords: TanRai Al(OH)₃, centrifugal grinding process, dissolution, HCl solution, dissolution reaction yield.