

ĐỀ XUẤT CẢI TIẾN QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PHÈN NHÔM TỪ CAO LẠNH

Lê Thị Mai Hương^{1,*}, Phạm Ngọc Tú², Nguyễn Bích Thủy¹,
Nguyễn Xuân Nguyên¹, Nguyễn Thị Hồng Vân¹

¹Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên,
Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: huonghvc@gmail.com

Đến Toà soạn: 10/5/2012; Chấp nhận đăng: 30/3/2013

TÓM TẮT

Nhôm sunfat được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp xử lý nước, công nghiệp giấy và công nghiệp dệt. Có nhiều hướng để sản xuất sản phẩm này và ở Việt Nam, cao lanh là nguồn khoáng dồi dào. Do đó chúng tôi đã nghiên cứu sản xuất nó bằng phương pháp hòa tách cao lanh trong dung dịch axit sunphuric. Trên cơ sở các thông số công nghệ tối ưu đã tìm được, chúng tôi kiến nghị quy trình sản xuất nhôm sunfat từ cao lanh.

Từ khóa: nhôm sunfat, cao lanh, các thông số công nghệ.

1. MỞ ĐẦU

Phèn nhôm là một hợp chất vô cơ có chứa 12 – 16 % nhôm sunfat. Sunfat nhôm có công dụng chủ yếu trong công nghiệp giấy, nhuộm, thuộc da và làm chất keo tụ để làm trong nước. Những công dụng này đều xuất phát từ chỗ muối nhôm thủy phân khá mạnh ở trong nước tạo thành nhôm hydroxit. Khi nhuộm vải, hydroxit nhôm được sợi hấp phụ và giữ chặt trên sợi sẽ kết hợp với phẩm nhuộm tạo thành màu bền, cho nên có tác dụng là chất cắn màu. Tác dụng keo tụ làm trong nước là do hydroxit nhôm có bề mặt rất phát triển, hấp phụ các chất lơ lửng ở trong nước kéo chúng cùng lắng xuống dưới. Trong công nghiệp giấy sunfat nhôm được cho vào bột giấy cùng với muối ăn, nhôm clorua được tạo nên do phản ứng trao đổi, bị thủy phân mạnh hơn tạo nên hydroxit. Hydroxit này sẽ kết dính những sợi xenlulo với nhau làm cho giấy không bị nhòe mực khi viết. Các muối của nhôm nói chung và sunfat nhôm nói riêng được sử dụng khá rộng rãi, đặc biệt là trong xử lý nước.

Chúng ta có thể thấy các hợp chất của nhôm có ở khắp mọi nơi, phần lớn nó tồn tại trong tự nhiên dưới dạng ôxit trong các khoáng của nhôm như boxit, cao lanh, đất sét, ... có thể nói đây là các quặng quan trọng, là sản phẩm của tự nhiên qua quá trình phân hủy đặc biệt phổ biến của các nham thạch aluminosilicat tạo nên. Ở Việt Nam có nguồn cao lanh dồi dào và rẻ tiền. Trước

năm 1975 ở miền Bắc có một số cơ sở sản xuất phèn nhôm từ cao lanh như ở Phú Thọ, Đức Giang, Hải Dương. Các quy trình sản xuất này thường bao gồm nhiều khâu: nung – hòa tách – lọc bã..., chưa được tối ưu hóa, có chất lượng sản phẩm thấp. Từ khi có nguồn nguyên liệu hidroxit nhôm Tân Bình, Nhà máy Hải Dương đã chuyển sang nguồn nguyên liệu này. Đến nay do kinh tế mở cửa, sản phẩm phải cạnh tranh với Trung Quốc, nên giảm giá thành thay đổi nguyên liệu đầu vào giá rẻ là cần thiết. Công ty Thành Trung (Phú Thọ) là nơi đang sản xuất phèn nhôm dạng lỏng từ Cao lanh, chỉ có thiết bị thô sơ, thông số công nghệ lựa chọn theo kinh nghiệm nên chất lượng sản phẩm không ổn định và tiêu hao lớn. Vì vậy mục đích của bài báo này là lựa chọn điều kiện hòa tách cao lanh tối ưu và đề xuất quy trình công nghệ sản xuất phèn sunfat nhôm từ cao lanh theo thông số tối ưu.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu và hóa chất vật tư

Cao lanh được phân bố rộng rãi trên nhiều miền khác nhau. Thành phần của cao lanh gồm oxit nhôm, oxit silic và một số các tạp chất khác. Cao lanh được xếp vào nhóm đất sét đơn khoáng và thành phần khoáng chính là caolinnhit ($Al_2SiO_5(OH)_4$). Thành phần hoá học của cao lanh thay đổi trong diện rộng nên trước khi đưa vào sản xuất thường sử dụng cao lanh đã qua tuyển, cụ thể ở đây chúng tôi sử dụng cao lanh Thanh Sơn - Phú Thọ. Cao lanh sau tuyển có thành phần hóa học như sau:

$Al_2O_3 - 34,5 \%$	$SiO_2 - 49,0 \%$;
$Fe_2O_3 - 1,46 \%$;	mất khối lượng sau nung – 12,7 %.

Axit H_2SO_4 loại tinh khiết.

Hệ thống thiết bị phản ứng chống ăn mòn axit.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu chế tạo, cụ thể như sau: Cao lanh sau khi tuyển được cắt thành khối, phơi khô và đưa vào lò nung ở khoảng nhiệt độ $600 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 0,5 đến 3 giờ. Sau đó để nguội, đập vỡ bằng máy nghiền thô, rồi nghiền tinh đến kích thước $1 \div 2 \text{ mm}$. Cao lanh hoạt hoá sẽ chuyển vào thiết bị phản ứng với axit sunfuric nồng độ trong khoảng $15 \div 30\%$ (do oxit silic SiO_2 không phản ứng với axit H_2SO_4 nên bước công nghệ đầu tiên là sunfat hoá, hoà tan chọn lọc Al_2O_3 ra khỏi SiO_2) tại nhiệt độ trong khoảng $65 \div 95 \text{ }^\circ\text{C}$. Thời gian phản ứng khoảng $1 \div 4$ giờ, sau đó được pha loãng bằng nước rửa, hoà trộn với chất trợ lắng, lọc và rửa qua thiết bị lọc chân không, sau đó đưa vào máy vắt ly tâm. Bã thải SiO_2 được đưa đi xử lí. Dung dịch sunfat nhôm được đưa sang công đoạn chế tạo tiếp theo [2, 3]. Để nghiên cứu điều kiện tối ưu, yếu tố cần khảo sát sẽ thay đổi trong các khoảng nêu trên, các yếu tố còn lại được giữ nguyên không đổi.

Phương pháp xác định hiệu suất chuyển hóa Al_2O_3 : Từ thực nghiệm xác định được hiệu suất chuyển hóa của Al_2O_3 ở các nhiệt độ, thời gian phản ứng và nồng độ axit khác nhau trên cơ sở xác định hàm lượng Al_2O_3 tổng trong cao lanh và Al_2O_3 hòa tan trong môi trường phản ứng:

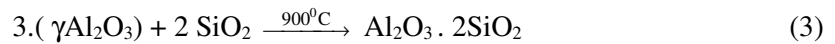
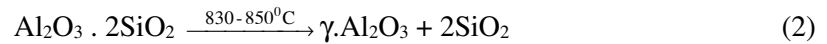
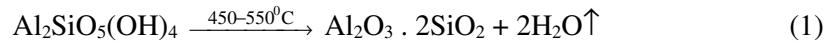
+ Phương pháp xác định hàm lượng Al_2O_3 tổng trong cao lanh [1].

+ Phương pháp xác định nồng độ nhôm (Al^{3+}) hòa tan trong axit bằng phương pháp thể tích [1, 3] từ đó suy ra hàm lượng Al_2O_3 hòa tan trong dung dịch axit.

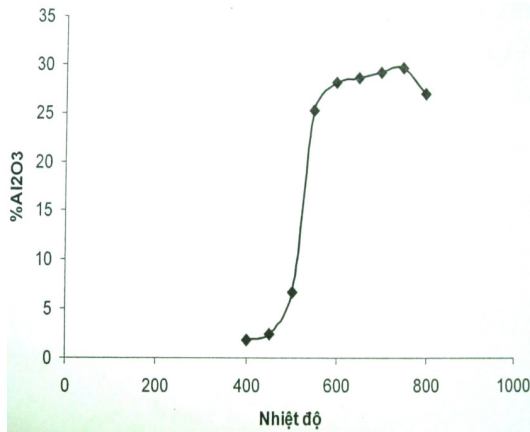
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của quá trình nung cao lanh đến tính chất và khả năng hòa tách của nhôm từ cao lanh trong axit

Bằng phương pháp nghiên cứu tổng hợp, hoá lí, rơnghen, quang phổ hồng ngoại có thể biểu diễn quá trình nhiệt hoá theo sơ đồ sau:



Cao lanh khó tan trong H_2SO_4 . Khi tăng nhiệt độ nung tạo ra dạng meta dễ dàng phản ứng với H_2SO_4 , mức độ tách Al_2O_3 có thể đạt 90%. Nếu nhiệt độ tăng $850 \div 900^\circ\text{C}$ thì có khả năng hoà tách vào dung dịch giảm là do tạo thành dạng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ và mulitta (phản ứng 3) khó tan trong axit H_2SO_4 .



Bảng 1. Ảnh hưởng thời gian nung với cỡ hạt khác nhau vào độ hòa tách của Al_2O_3

Thời gian nung (giờ)	Hàm lượng Al_2O_3 hòa tan (%)		
	Hạt cỡ 2 mm	Hạt cỡ 9cm	
		Vỏ hạt	Lõi trong hạt
0,5	38,3	38,16	35
1	38,9	41,3	41,8
1,5	39,9	Không khảo sát	

Hình 1. Độ hòa tan của nhôm từ cao lanh ở các nhiệt độ nung khác nhau.

Từ đồ thị thực nghiệm (hình1) và các số liệu (bảng 1) cho thấy ở nhiệt độ nung khoảng từ $650 - 750^\circ\text{C}$ thì độ tan của Al_2O_3 trong cao lanh đạt hiệu quả cao, còn thời gian nung phụ thuộc vào kích cỡ hạt cao lanh. Do vậy chúng tôi chọn chế độ hoạt hóa cao lanh ở nhiệt độ 700°C trong 1 giờ với cao lanh dạng cục 9 cm.

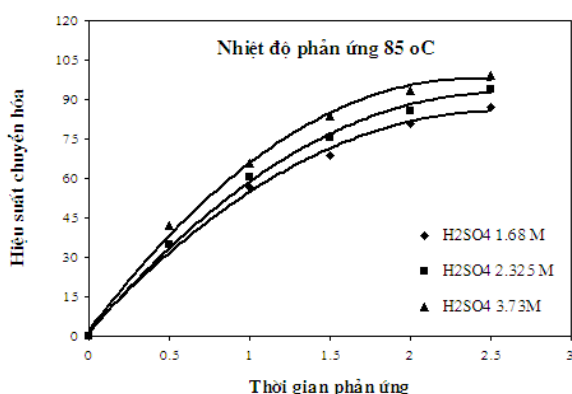
3.2. Nghiên cứu đánh giá sự ảnh hưởng của một số yếu tố đối với quá trình hòa tách phèn nhôm từ cao lanh

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian và nồng độ axit sunfuric trong quá trình hòa tách nhôm từ cao lanh

Quá trình hoà tan nhôm từ cao lanh trong axit là quá trình dị thể, nên tốc độ phản ứng hoà tan phụ thuộc rất nhiều vào thời gian tiếp xúc giữa hai pha. Và các quá trình hoá học trong công

nghiệp chỉ có thể đạt tới giá trị gần cân bằng (nghĩa là phân bố nồng độ các chất ở hai pha đạt giá trị cân bằng).

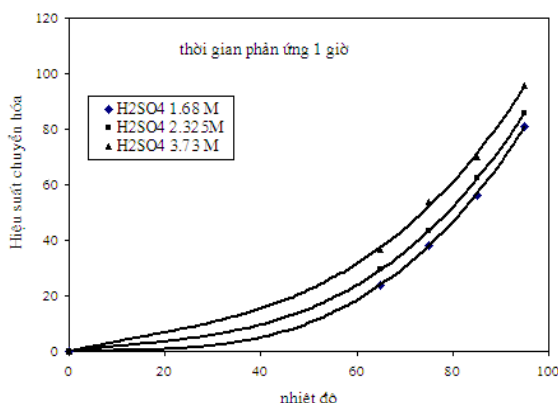
Thực nghiệm (hình 3) cho thấy: sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa không tuyến tính với thời gian tại mỗi nồng độ axit và khi nồng độ axit tăng thì mức độ hoà tách nhôm từ cao lanh tăng và dẫn đến tốc độ chuyển hoá tăng. Ở giai đoạn đầu hiệu suất tăng nhanh theo thời gian, sau khoảng 2 - 3 giờ đạt gần với trạng thái cân bằng và cũng tại thời điểm này sự tăng nồng độ axit cũng ảnh hưởng không đáng kể đến mức độ chuyển hóa. Bởi vậy, chúng tôi chọn thời gian phản ứng hiệu quả là 2 giờ và nồng độ axit thích hợp là 20÷30%, tương ứng với nồng độ 2,325 M ÷ 3,73 M với hai lí do: một là để đạt được hiệu quả mong muốn; hai là phù hợp với điều kiện thực hiện trong sản xuất công nghiệp.



Hình 2. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa vào nồng độ axit và thời gian phản ứng.

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

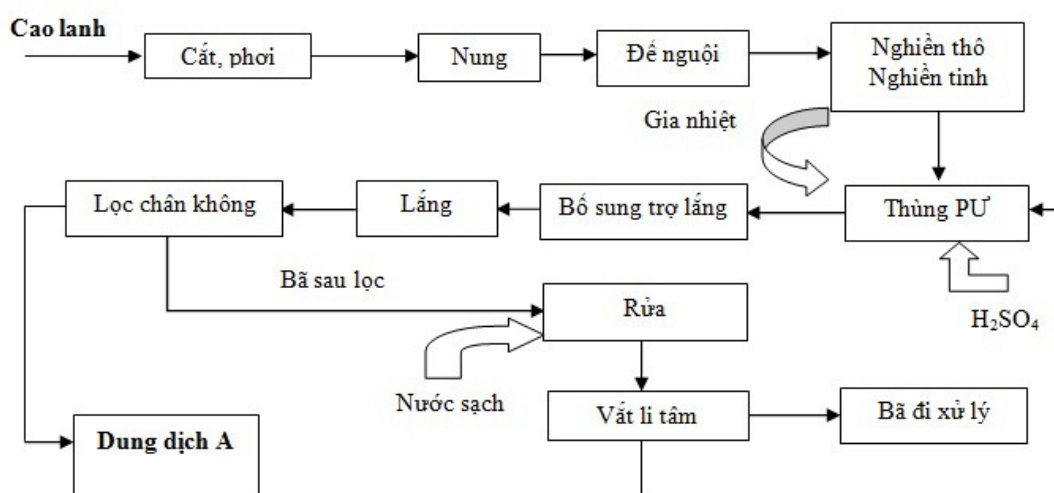
Quá trình hoà tách nhôm từ cao lanh trong axit sunfuric thường tiến hành dưới nhiệt độ sôi của nước, bởi trong thực tế sản xuất nếu ở nhiệt độ quá cao trong môi trường axit sẽ đòi hỏi vật liệu đặc biệt để chế tạo thiết bị phản ứng, nên đầu tư thiết bị rất tốn kém. Bởi vậy chúng tôi chỉ khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ 65 ÷ 95 °C, kết quả trình bày ở đồ thị (hình 5) đã chỉ ra rằng: khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất chuyển hoá tăng. Ở khoảng 85 ÷ 95 °C thì hiệu suất phân hủy đạt ≈ 90 %, do đó chúng tôi lựa chọn nhiệt độ thích hợp nhất là 95 °C.



Hình 3. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa Al₂O₃ vào nhiệt độ.

3.3. Đề xuất quy trình công nghệ sản xuất phèn nhôm từ cao lanh

Trên cơ sở thực nghiệm chúng tôi kiến nghị quy trình công nghệ sản xuất phèn nhôm từ cao lanh như sau (hình 6): Cao lanh đã tuyển được hoạt hóa ở chế độ nung 700 °C trong 1 giờ, sau đó được nghiền nhỏ và hòa tách trong axit H₂SO₄ 20 ÷ 30 % ở nhiệt độ 95 °C, có khuấy đảo trộn trong 2 giờ. Lượng axit được tính theo tỷ lệ lượng và dư 5 %. Sau khi phản ứng, dung dịch muối sunfat nhôm được lọc tách khỏi bã silic. Nước rửa bã silic nên dung tiếp để pha loãng axit sunfuric, đưa về thùng phản ứng. Dung dịch muối sunfat nhôm thu được (dung dịch A) hay còn gọi là phèn lỏng.



Hình 4. Sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất phèn nhôm từ cao lanh.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu và lựa chọn các điều kiện tối ưu, đó là: hoạt hóa cao lanh ở chế độ nung 700 °C trong 2 giờ, và hòa tách trong axit H₂SO₄ 20 ÷ 30 % ở nhiệt độ 95 °C, có khuấy đảo trộn trong 2 giờ. Lượng axit tính theo phương trình tỉ lệ lượng và dư 5 %.

Đã đề xuất quy trình công nghệ sản xuất phèn nhôm từ cao lanh theo thông số tối ưu tìm được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Long Biên - Phân tích hóa học định lượng, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
2. Trần Hồng Côn, Nguyễn Trọng Uyển - Công nghệ hóa học vô cơ, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005.
3. Lê Thị Mai Hương và nhóm nghiên cứu đề tài B2004-28-138 - Nghiên cứu quá trình hòa tan quặng boxit và cao lanh Việt Nam trong axit để sản chất keo tụ hiệu quả cao trong xử lý nước.

4. Lê Thị Mai Hương, Taraxova T. V - Nghiên cứu ảnh hưởng của các phương pháp nghiên đến quá trình hòa tan nhôm hiđrôxit, Tuyển tập báo cáo khoa học, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam, 2000.

ABSTRACT

STUDY ON THE TECHNOLOGY PROCESS OF ALUMINUM SUNPHATE PRODUCTION FROM KAOLIN

Le Thi Mai Huong¹, Pham Ngoc Tu², Nguyen Bich Thuy¹, Nguyen Xuan Nguyen¹,
Nguyen Thi Hong Van¹

¹*Institute of Natural Products Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Hanoi University of Science and Technology*

*Email: huonghvc@gmail.com

Aluminum sulfate is widely used in water treatment, textile and paper industries. There are many ways producing it, and in Viet Nam, kaolin is a rich minerals source. Therefore, we were studied the production of it by dissolution kaolin in sulfuric acid solution. On the basis of the optimum technological parameters found, we have proposed production process of alum from kaolin.

Keywords: aluminum sulfate, kaolin, technological parameters.