



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041853

(51)^{2020.01} C01F 7/46; C01F 7/02

(13) B

(21) 1-2021-05366

(22) 31/08/2021

(45) 25/12/2024 441

(43) 25/11/2021 404

(73) Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

(72) La Thế Vinh (VN); Nguyễn Thị Hồng Phương (VN); Nguyễn Quang Bắc (VN); Vũ Thị Tần (VN).

(54) QUY TRÌNH LÀM SẠCH TẠP CHẤT CÓ TRONG NHÔM HYDROXIT CÔNG NGHIỆP

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình làm sạch nhôm hydroxit công nghiệp làm nguyên liệu cho sản xuất oxit nhôm tinh khiết hoặc các hợp chất của nhôm có độ sạch cao. Oxit nhôm tinh khiết được sử dụng để sản xuất gốm cao nhôm cao cấp, bi nghiền cao nhôm, vật liệu xúc tác - hấp phụ, chất mang xúc tác, bột màu vô cơ và nhiều sản phẩm khác có chứa nhôm. Quy trình này bao gồm các bước:

(i) nghiền nguyên liệu nhôm hydroxit;

(ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit; và

(iii) sấy khô và đóng bao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình làm sạch tạp chất có trong hydroxit nhôm công nghiệp, đặc biệt là nhôm hydroxit sản xuất từ bauxit thuộc khu vực Tây Nguyên của Việt Nam. Nhôm hydroxit thu được được dùng làm nguyên liệu cho sản xuất oxit nhôm tinh khiết hoặc các hợp chất của nhôm có độ sạch cao. Oxit nhôm tinh khiết được sử dụng để sản xuất gốm cao nhôm cao cấp, bi nghiền cao nhôm, vật liệu xúc tác – hấp phụ, chất mang xúc tác, bột màu vô cơ và nhiều sản phẩm khác có chứa nhôm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhôm hydroxit công nghiệp chủ yếu được sản xuất từ quặng bauxit bằng phương pháp Bayer. Do trong thành phần quặng bauxit có chứa nhiều tạp chất như SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 ... và cũng do các bước trong phương pháp Bayer nên sản phẩm nhôm hydroxit thu được thường chứa các tạp chất SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , TiO_2 ... chính vì vậy nếu sử dụng trực tiếp nhôm hydroxit công nghiệp để sản xuất oxit nhôm hoặc các hợp chất khác của nhôm thì trong thành phần oxit nhôm và các hợp chất của nhôm sẽ có nhiều tạp chất, đặc biệt Na_2O , Fe_2O_3 là những chất có hại đối với quá trình sản xuất gốm oxit nhôm cao cấp và các sản phẩm chứa nhôm cao cấp khác. Với những yêu cầu ngày càng cao về chất lượng các sản phẩm chứa nhôm dùng trong công nghiệp và đời sống, việc nghiên cứu loại bỏ các tạp chất có trong nguyên liệu nhôm hydroxit ban đầu có ý nghĩa quan trọng.

Do đó, có nhu cầu về quy trình làm sạch tạp chất có trong nhôm hydroxit công nghiệp hiệu quả và dễ thực hiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đưa ra quy trình làm sạch tạp chất có trong hydroxit nhôm công nghiệp làm nguyên liệu cho sản xuất oxit nhôm tinh khiết hoặc các hợp chất của nhôm có độ sạch cao. Oxit nhôm tinh khiết được đề cập trong sáng chế có độ sạch trên 99,8% ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99,8\%$) được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất gốm cao nhôm cao cấp thuộc lĩnh vực gốm tiên tiến (advance ceramic) hoặc để sản xuất các loại vật liệu xúc tác – hấp phụ, chất mang xúc tác, bột màu vô cơ và nhiều sản phẩm khác có chứa nhôm với độ sạch cao.

Dựa trên quá trình phân tích thành phần cấu tạo, kết cấu bề mặt của nhôm hydroxit công nghiệp, tác giả sáng chế đã đề xuất quy trình làm sạch tạp chất trong nhôm hydroxit công nghiệp thành nhôm hydroxit có độ sạch đáp ứng các yêu cầu ngày càng nghiêm ngặt của các ngành công nghiệp có liên quan. Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình làm sạch tạp chất có trong nhôm hydroxit công nghiệp, quy trình này bao gồm các bước:

(i) nghiền nguyên liệu nhôm hydroxit;

(ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit; và

(iii) sấy khô và đóng bao, trong đó bước (ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit được thực hiện bằng cách:

- bổ sung dung dịch NaOH 0,5 đến 2,0N vào nhôm hydroxit đã nghiền để hòa tan tạp chất SiO_2 và P_2O_5 trong điều kiện có khuấy trộn ở nhiệt độ thường;

- lọc và làm sạch huyền phù bằng nước;

- tiếp tục hòa tách tạp chất trong nhôm hydroxit bằng dung dịch axit có nồng độ 0,5 đến 3,0N, các axit được chọn từ nhóm bao gồm: HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH ;

- lọc, rửa sạch huyền phù bằng nước để thu được bánh nhôm hydroxit; và

- sấy khô để thu nhôm hydroxit đã được làm sạch.

Theo một phương án được ưu tiên, bước (i) nghiền nguyên liệu nhôm hydroxit được thực hiện bằng cách:

- nghiền ướt, sử dụng nước làm dung môi nghiền với tỷ lệ 200-250 ml nước/1kg nhôm hydroxit; và
- sử dụng máy nghiền bi có cối nghiền và bi nghiền cao nhôm chất lượng cao.

Theo một phương án được ưu tiên, trong bước (ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit, thời gian khuấy trộn từ 30 đến 60 phút, tốc độ khuấy 15 đến 300 vòng/phút nhằm thực hiện tối đa các phản ứng loại bỏ tạp chất.

Theo một phương án bổ sung, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất nhôm oxit bao gồm:

- bước làm sạch nhôm hydroxit công nghiệp nêu trên; và
- bước nung ở nhiệt độ trên 500°C để tạo ra nhôm oxit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hạt nhôm hydroxit công nghiệp thường lẫn nhiều tạp chất, cấu trúc pha thuộc dạng tinh thể gibbsit. Về hình thái học bề mặt, các hạt nhôm hydroxit có kích thước khoảng 100-150µm được tạo thành bởi nhiều hạt nhỏ kết dính với nhau trong quá trình sản xuất. Với dạng hạt nhôm hydroxit như vậy sẽ tạo nên nhiều khe nhỏ, các lỗ trống giữa biên giới các tinh thể vì vậy các tạp chất và ẩm dễ bám vào sản phẩm, làm cho sản phẩm kém chất lượng dẫn đến không thể sản xuất được oxit nhôm tinh khiết và gốm cao nhôm cao cấp cũng như không thể sản xuất được các hợp chất của nhôm có độ sạch cao.

Do đó, sáng chế đề xuất quy trình làm sạch tạp chất có trong nhôm hydroxit công nghiệp, quy trình này bao gồm các bước:

- (i) nghiền nguyên liệu nhôm hydroxit;
- (ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit; và
- (iii) sấy khô và đóng bao, trong đó bước (ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit được thực hiện bằng cách:

- bổ sung dung dịch NaOH 0,5 đến 2,0N vào nhôm hydroxit đã nghiền để hòa tan tạp chất SiO_2 và P_2O_5 trong điều kiện có khuấy trộn ở nhiệt độ thường;

- lọc và làm sạch huyền phù bằng nước;

- tiếp tục hòa tách tạp chất trong nhôm hydroxit bằng dung dịch axit có nồng độ 0,5 đến 3,0N, các axit được chọn từ nhóm bao gồm: HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH ;

- lọc, rửa sạch huyền phù bằng nước để thu được bánh nhôm hydroxit; và

- sấy khô để thu nhôm hydroxit đã được làm sạch.

Quá trình nghiền có tác dụng đập vỡ các khối hạt nhôm hydroxit bằng để dễ dàng loại bỏ các tạp chất bằng kỹ thuật hòa tách chọn lọc trong dung môi phù hợp.

Việc nghiền nhôm hydroxit được thực hiện theo cách bất kỳ đã biết mà không bị giới hạn, chẳng hạn như nghiền bi khô hoặc nghiền ướt. Thời gian nghiền và cỡ hạt sau nghiền không bị giới hạn, tuy nhiên, để cân bằng giữa hiệu quả kinh tế và yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm, các hạt nhôm hydroxit được nghiền đến cỡ hạt lớn nhất khoảng $100\mu\text{m}$, tốt nhất là nghiền đến cỡ hạt từ 10 đến $50\mu\text{m}$. Để tránh tạp chất lẫn vào trong quá trình nghiền, tốt nhất sử dụng máy nghiền có bi nghiền và cối nghiền cao nhôm với hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$. Có thể nghiền khô hoặc nghiền ướt, tuy nhiên khi nghiền khô thì bột nghiền thường hút ẩm và bám dính vào cối nghiền và bi nghiền nên khó kéo dài thời gian nghiền. Vì vậy tốt nhất là sử dụng phương án nghiền ướt. Môi trường nghiền là chất lỏng trơ có độ sạch cao, tạo điều kiện tốt cho sự phân tán $\text{Al}(\text{OH})_3$. Do nước cất hoặc nước đề ion có giá thành rẻ hơn các dung môi khác nên sử dụng nước cất hoặc nước đề ion là phương án lựa chọn của sáng chế. Ngoài ra, cũng có thể lựa chọn cồn công nghiệp hoặc các dung môi hữu cơ trơ về mặt hóa học đối với $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tỷ lệ pha rắn/lỏng cần không chế đủ đảm bảo sự phân tán các hạt $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong nước, tốt nhất là từ 200 đến 250 ml môi trường nghiền cho 1kg $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sau khi nghiền, nhôm hydroxit được đem đi xử lý làm sạch các tạp chất.

Quá trình phân tích thành phần hóa học cho thấy trong mẫu nhôm hydroxit công nghiệp chứa các tạp chất SiO_2 , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Li_2O . Các tạp chất dạng oxit kim loại như Li_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 đều có khả năng hòa tan trong axit. Các oxit axit SiO_2 và P_2O_5 dễ tan trong dung dịch kiềm. Vì vậy sáng chế đề xuất phương án làm sạch SiO_2 và P_2O_5 bằng dung dịch NaOH (0,5-2,0N) trước khi dùng một trong các dung dịch hoặc hỗn hợp của các axit loãng HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH (0,5-3,0N) hòa tan các oxit Li_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 . Quá trình hòa tách oxit tạp chất trong dung dịch axit loãng ở nhiệt độ thường có thể làm cho $\text{Al}(\text{OH})_3$ bị hòa tan chút ít (không quá 5%). Cuối cùng huyền phù được lọc và rửa sạch bằng nước cất hoặc nước đề ion đến khi không thấy sự có mặt của các ion $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Tốt nhất các quá trình này được thực hiện ở nhiệt độ thường và có khuấy trộn, thời gian thực hiện phản ứng phụ thuộc vào các tạp chất có sẵn trong nguyên liệu. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dễ dàng khảo sát và xác định các điều kiện phản ứng. Để tránh tạp chất trong quá trình làm sạch ngoài việc sử dụng nước cất hoặc nước đề ion, các hóa chất ở dạng tinh khiết dùng cho phòng thí nghiệm thì các thiết bị làm sạch, lọc rửa... cần phải đảm bảo không làm tạp chất lẫn vào sản phẩm. Vì lý do như vậy nên các thiết bị bằng kim loại (thường là thép inox SUS 316) cần được bọc bảo vệ bằng Teflon.

Sau khi làm sạch, nhôm hydroxit được sấy khô và đựng trong túi nilon kín dùng làm nguyên liệu để sản xuất oxit nhôm tinh khiết hoặc các hợp chất của nhôm có độ sạch cao. Nhiệt độ sấy từ 100 đến 200°C, trong 1 đến 2 giờ.

Theo một phương án ưu tiên, nhôm hydroxit thu được nêu trên được đem đi sản xuất nhôm oxit chất lượng cao, có độ sạch $\geq 99,8\%$. Quy trình này được thực hiện như sau.

Nung nhôm hydroxit sau khi loại bỏ các tạp chất và sấy khô ở nhiệt độ trên 500°C sẽ thu được nhôm oxit tinh khiết. Nhôm oxit có rất nhiều dạng thù hình như $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, χ -

Al_2O_3 và $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tùy theo yêu cầu về sản phẩm oxit nhôm có thể lựa chọn nhiệt độ nung chuyển pha phù hợp (Bảng 1).

Bảng 1. Quá trình nung chuyển pha của oxit nhôm

Tiền chất	Quá trình chuyển pha theo nhiệt độ nung
Gibbsit	Gibbsit – $280^\circ\text{C} \rightarrow$ pha χ – $800^\circ\text{C} \rightarrow$ pha κ – $1000^\circ\text{C} \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
Bayerit	Bayerit – $280^\circ\text{C} \rightarrow$ pha η – $830^\circ\text{C} \rightarrow$ pha θ – $1000^\circ\text{C} \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
Boehmit	Boehmit – $450^\circ\text{C} \rightarrow$ pha γ – $800^\circ\text{C} \rightarrow$ pha δ – $920^\circ\text{C} \rightarrow$ pha θ – $1050^\circ\text{C} \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
Diaspor	Diaspor – $500^\circ\text{C} \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Oxit nhôm tinh khiết theo sáng chế có các chỉ tiêu như trong bảng 2.

Bảng 2. Một số chỉ tiêu của oxit nhôm tinh khiết đạt được theo sáng chế

STT	Chỉ tiêu đo	Đơn vị	Giá trị
1	Hàm lượng Al_2O_3	%	$\geq 99,8$
2	Khối lượng riêng đồ đông	g/cm^3	0,7-1,1
3	Bề mặt riêng BET	m^2/g	4-6
4	Si	ppm	≤ 100
5	Na	ppm	≤ 100
6	Ca	ppm	≤ 100
7	Fe	ppm	≤ 100

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: tinh chế nhôm hydroxit công nghiệp

Nhôm hydroxit công nghiệp mua được từ nhà máy Alumin Tân Rai có thành phần như nêu trong Bảng 3 được dùng trong ví dụ này.

Bảng 3

Chỉ tiêu chính	Thành phần (%)	Phương pháp thử
Al_2O_3	64,50-65,50	ISO 12315:2010
SiO_2	0,005-0,150	ISO 1232:1976

Fe_2O_3	0,004-0,010	ISO 805:1976
Na_2O	0,100-0,300	ISO 1617:1976
CaO	0,020-0,100	ISO 2069:1976
P_2O_5	0,0005-0,0008	ISO 2829:1973
$\text{Li}_2\text{O}+\text{V}_2\text{O}_5$	0,002-0,003	ISO 1618:1976
TiO_2	0,001-0,0015	ISO 900:1977
MNK	34,50-35,50	ISO 806:2004

10kg nhôm oxit công nghiệp được trộn cùng 2500ml nước khử ion, đem nghiền trong máy nghiền bi có cối nghiền và bi nghiền làm bằng nhôm oxit cao nhôm đến cỡ hạt lọt sàng $50\mu\text{m}$.

Bổ sung hỗn hợp sau nghiền vào 20L dung dịch NaOH 2N, khuấy trộn trong 1 giờ để đảm bảo xử lý triệt để SiO_2 và P_2O_5 . Sau đó, lọc ép và rửa bã lọc bằng nước sạch 2 lần. Bã lọc tiếp tục được bổ sung vào 20L dung dịch axit H_2SO_4 1N, khuấy trộn trong 1 giờ. Sau đó, lọc ép và rửa bã lọc bằng nước sạch đến khi hết ion $-\text{SO}_4^{2-}$. Cuối cùng, sấy khô ở 200°C trong 2 giờ, thu được 8,4kg nhôm hydroxit khan, đã được làm sạch.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Nhờ quy trình tinh chế nhôm hydroxit công nghiệp như trong sáng chế này, các tạp chất có trong hydroxit nhôm được loại bỏ từ đó thu được nguyên liệu nhôm hydroxit sạch, đáp ứng được yêu cầu cho sản xuất oxit nhôm tinh khiết và các hợp chất của nhôm có độ sạch cao, góp phần nâng cao giá trị sản phẩm nhôm hydroxit hiện nay.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình làm sạch tạp chất có trong nhôm hydroxit công nghiệp, quy trình này bao gồm các bước:

(i) nghiền nguyên liệu nhôm hydroxit;

(ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit; và

(iii) sấy khô và đóng bao, trong đó bước (ii) làm sạch các tạp chất khỏi nhôm hydroxit được thực hiện bằng cách:

- bổ sung dung dịch NaOH 0,5 đến 2,0N vào nhôm hydroxit đã nghiền để hòa tan tạp chất SiO_2 và P_2O_5 trong điều kiện có khuấy trộn ở nhiệt độ thường;

- lọc và làm sạch huyền phù bằng nước;

- tiếp tục hòa tách tạp chất trong nhôm hydroxit bằng dung dịch axit có nồng độ 0,5 đến 3,0N, các axit được chọn từ nhóm bao gồm: HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH ;

- lọc, rửa sạch huyền phù bằng nước để thu được bánh nhôm hydroxit; và

- sấy khô để thu nhôm hydroxit đã được làm sạch.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (i) nghiền nguyên liệu nhôm hydroxit được thực hiện bằng cách:

- nghiền ướt, sử dụng nước làm dung môi nghiền với tỷ lệ 200-250 ml nước/1kg nhôm hydroxit; và

- sử dụng máy nghiền bi có cối nghiền và bi nghiền cao nhôm chất lượng cao.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó trong bước (ii) thời gian khuấy trộn từ 30 đến 60 phút, tốc độ khuấy 15 đến 300 vòng/phút.