

# NGHIÊN CỨU HÒA TÁCH NHÔM TRONG CAO LẠNH PHÚ THỌ BẰNG AXIT HCl

## RESEARCH ON THE EXTRACTION OF ALUMINA FROM KAOLIN IN PHU THO BY HYDROCHLORIC ACID

Phan Thị Quỳnh\*, Nguyễn Xuân Cảnh

### TÓM TẮT

Cao lanh là một khoáng tự nhiên có chứa hàm lượng lớn nhôm oxit nên có thể sử dụng để sản xuất các muối của nhôm. Việc sử dụng các axit thực hiện phản ứng chuyển nhôm oxit thành muối nhôm là phương pháp dễ tiến hành. Với axit HCl, muối AlCl<sub>3</sub> tạo ra được ứng dụng sản xuất phèn kép poly aluminum chloride có nhiều ưu điểm hơn phèn sunfat. Song axit HCl dễ bay hơi, đặc biệt khi phản ứng thực hiện ở nhiệt độ cao, với nồng độ axit cao và dư axit thì axit bay hơi càng nhiều làm giảm hiệu suất tách nhôm. Để khắc phục hiện tượng này, trong nghiên cứu đã sử dụng nước muối lạnh ngưng tụ hoàn toàn hơi axit cho tuần hoàn về bình phản ứng. Kết quả cho thấy khi sử dụng axit HCl cho hiệu suất tách nhôm khá cao. Cụ thể là: cao lanh sau nung 600°C trong 2 giờ; nghiền đến kích thước hạt 0,1mm; đem hòa tách trong axit HCl 25%, nhiệt độ phản ứng ở 100°C trong 2 giờ, đạt hiệu suất tách nhôm 82,36%.

**Từ khóa:** Cao lanh, nhôm, động lực.

### ABSTRACT

Kaolin is a natural mineral that contains high amounts of aluminum oxide and it is used to produce aluminum salts. It is easy to metabolisms aluminum oxide in kaolin to aluminum salts by using acids. With hydrochloric acid, aluminum chloride salts are obtained to produce poly aluminum chloride alum which has more advantageous than sulfate alum. But Hydrochloric acid is volatile acid, especially when reaction is proceeded at high temperature, high acid concentration and acid is residual, so there has more evaporated acids, the aluminum separation efficiency decrease. In order to solve this problem, the research used cold sodium chloride solution to condense acid vapor to return reactor. The results showed that aluminum separation efficiency is high when using hydrochloric acid. Specifically: heating kaolin at 600°C for 2 hours; masticating into size 0,1 mm, mixing with hydrochloric acid 25% at 100°C for 2 hours, aluminum separation efficiency is 82,36%.

**Keywords:** Kaolin, aluminum, kinetic.

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: ptquyen18@gmail.com

Ngày nhận bài: 05/6/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/8/2018

Ngày chấp nhận đăng: 15/10/2018

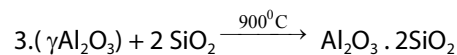
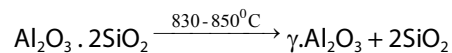
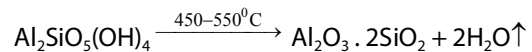
### CHỮ VIẾT TẮT

|      |                                   |
|------|-----------------------------------|
| PAC  | Poly aluminum chloride            |
| MKN  | Phần trăm khối lượng mất khi nung |
| TCVN | Tiêu chuẩn Việt Nam               |

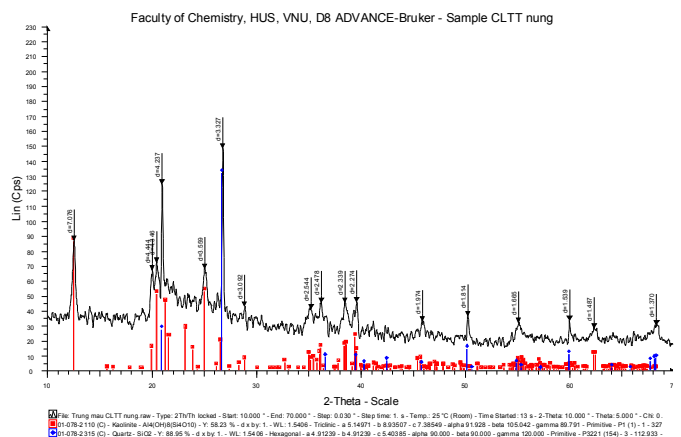
### 1. GIỚI THIỆU

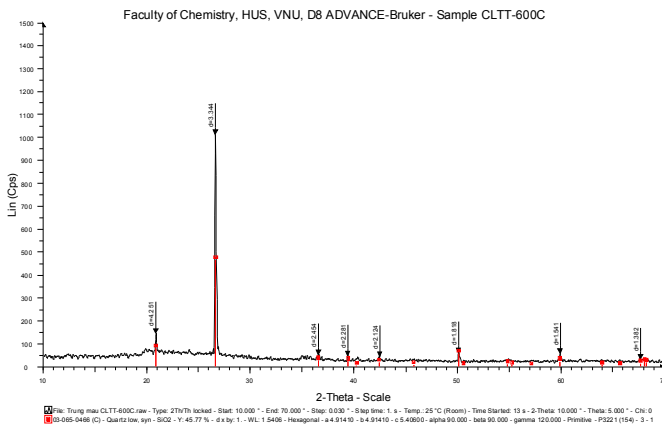
Trữ lượng cao lanh ở Việt Nam dự báo khoảng 267 triệu tấn, tập trung chủ yếu ở các tỉnh như Lào Cai, Yên Bái, Phú Thọ, Quảng Ninh, Tuyên Quang, Lâm Đồng, Đồng Nai, với hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong cao lanh khoảng từ 29 - 38% [1, 2, 3]. Trong đó, cao lanh huyện Thanh Sơn tỉnh Phú Thọ dùng để nghiên cứu có hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 37,84% [5, 6].

Các phân tử nước trong cao lanh chủ yếu nằm trên bề mặt, một lượng rất nhỏ nằm trong lỗ xốp, do đó sẽ dễ dàng mất đi khi cao lanh bị nung nóng từ 100 - 150°C. Khi cao lanh bị nung đến khoảng nhiệt độ 550 - 700°C, nước trong cấu trúc (nhóm OH trong mạng lưới) sẽ dần mất hết và kèm theo sự phá vỡ cấu trúc cao lanh. Khi nhiệt độ tăng đến 900°C thì cấu trúc tinh thể cao lanh bị sập hoàn toàn [7].

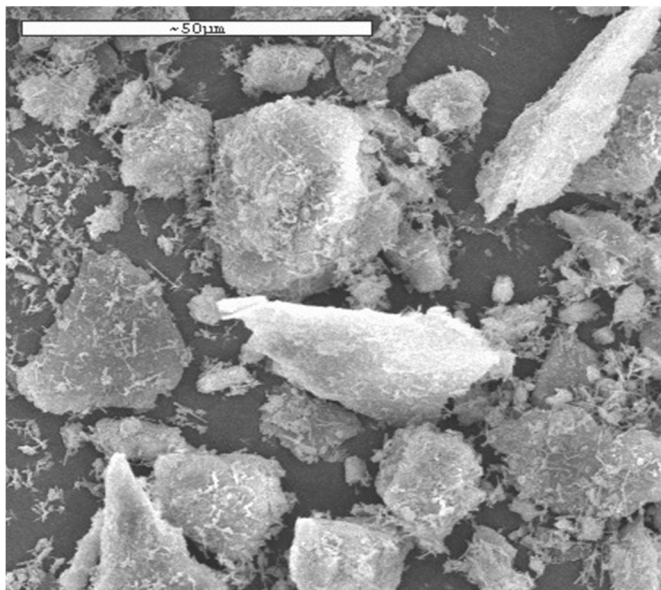
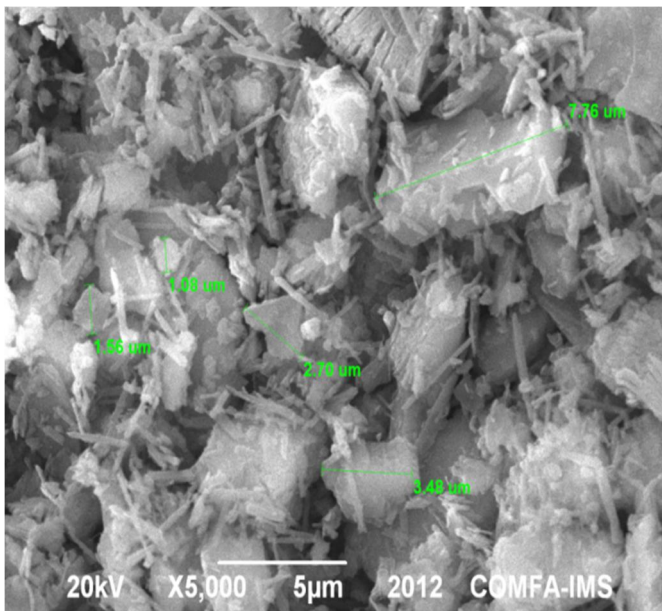


Theo [3] thì cho rằng từ 500°C trở lên toàn bộ khung oxit của mạng lưới caolinit vẫn giữ nguyên chỉ có sự chuyển dịch của các cation H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> tạo thành khu vực giàu nhôm và silic. Điều này cho thấy khi nung cao lanh từ 500°C trở lên sẽ tách nhôm và silic dễ dàng hơn. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì xuất hiện tinh thể γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, đồng thời chứa một lượng Si<sup>4+</sup> tạo nên khoáng spinen, tiếp tục tăng nhiệt độ sẽ xuất hiện khoáng mulit.





Hình 1. Giản đồ XRD của cao lanh Phú Thọ ban đầu (trái) và sau khi nung ở 600°C trong 2 giờ (phải)



Hình 2. Ảnh SEM mẫu cao lanh ban đầu (trái) và sau khi nung ở 600°C trong 2 giờ (phải)

Cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của cao lanh trước và sau khi nung ở 600°C trong 2 giờ thấy rằng hình thái bề mặt của cao lanh có sự biến đổi được thể hiện qua giản đồ XRD và ảnh SEM như hình 1, 2 [5, 6].

Theo [4, 5, 6] cho thấy, khi phản ứng có khuấy trộn thì hiệu suất phân hủy tăng lên. Điều này được giải thích là do phản ứng hòa tan cao lanh trong axit là phản ứng dị thể, sản phẩm sinh ra tạo thành lớp màng dung dịch muối trên bề mặt hạt quặng, lớp màng này sẽ cản trở các phân tử axit di chuyển vào mao quản của hạt cao lanh. Do tác dụng của khuấy trộn làm giảm chiều dày lớp màng lỏng trên bề mặt hạt cao lanh, làm tăng tốc độ khuếch tán của các phân tử axit. Như vậy, tốc độ khuấy trộn ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất phản ứng nhưng khi tốc độ khuấy đã đủ để phá vỡ lớp màng thì ảnh hưởng của nó không rõ rệt. Vì vậy, ở đây tốc độ khuấy là 600 vòng/phút là đảm bảo cho khả năng khuếch tán tốt.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu hòa tách nhôm trong cao lanh bằng axit HCl song hiệu suất còn thấp, theo [5] hiệu suất đạt được hơn 30%, theo [6] hiệu suất hòa tách được hơn 70% là do tiến hành ở nhiệt độ chưa cao, lượng axit bị thất thoát do bay hơi lớn.

Từ những kết quả trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình hòa tách cao lanh với mẫu cao lanh đã nung ở 600°C trong 2 giờ, trong suốt quá trình hòa tách khuấy ở tốc độ 600 vòng/phút, hơi axit bay lên được ngưng tụ hoàn toàn bằng dung dịch nước muối lạnh, từ đó xác định thông số thích hợp quá trình hòa tách nhôm trong cao lanh đạt hiệu quả cao.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

Bảng 1. Thành phần hóa học của cao lanh Phú Thọ

| Thành phần  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO+MgO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MKN   |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|-------------------|------------------|-------|
| Hàm lượng % | 37,84                          | 45,57            | 0,46                           | 4,05    | 0,05              | 0,92             | 11,11 |

Từ thành phần hóa học của cao lanh Phú Thọ, ta tính toán được hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong mẫu cao lanh sau khi nung ở 600°C trong 2 giờ là 42,1% [5,6].

Quặng cao lanh Phú Thọ được nung ở 600°C trong 2 giờ sau đó được cho qua sàng để phân loại kích thước 0,1mm trước khi hòa tách.

### 2.2. Quá trình hòa tách

Quá trình hòa tách được thực hiện trong bình cầu ba cổ thể tích 500 ml, được khuấy từ và gia nhiệt. Để ngưng tụ axit bay hơi, cổ lớn của bình cầu được lắp nối tiếp hai ống sinh hàn xoắn, dùng bơm có áp suất toàn phần 9 mH<sub>2</sub>O bơm tuần hoàn dung dịch nước muối lạnh trong thùng chứa, đồng thời liên tục bổ sung nước muối lạnh mới.

Nung cao lanh ở 600°C trong 2 giờ, nghiền nhỏ, phân loại bằng sàng cỡ 0,1 mm, sau đó lấy 10g cao lanh đem hòa tách trong dung dịch axit HCl. Lấy một lượng thể tích axit

HCl tuân theo tỷ lệ rắn/lỏng khảo sát, với nồng độ nhất định vào bình phản ứng, tiến hành ổn định nhiệt độ và khuấy với tốc độ 600 vòng/phút. Khi nhiệt độ trong bình phản ứng đã ổn định thì cho cao lanh vào và bắt đầu ghi thời gian phản ứng. Sau thời gian phản ứng đã qui định lọc tách bã, phần dung dịch thu được phân tích để xác định hàm lượng  $Al^{3+}$ .

Nồng độ axit khảo sát 15% - 35%, tỷ lệ rắn/lỏng từ 1/4 đến 1/16, nhiệt độ khảo sát 70°C - 105°C, và thời gian hòa tách khảo sát 0,5 - 4 giờ.

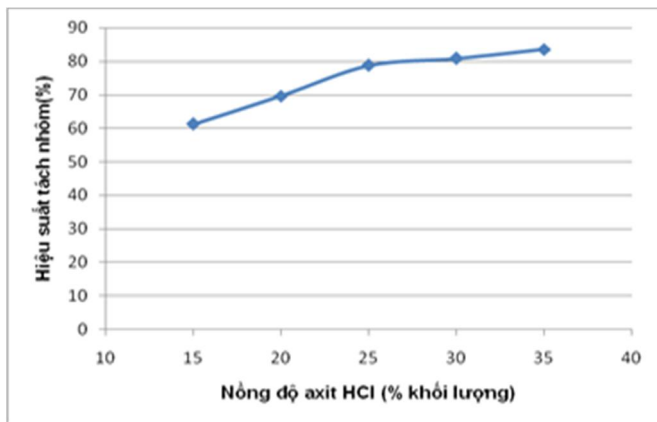
**2.3. Phương pháp phân tích**

Mẫu cao lanh nghiên cứu được tiến hành phân tích thành phần hóa học dựa theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7131 : 2002.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit**

Tiến hành hòa tách cao lanh trong dung dịch axit HCl 15% ở nhiệt độ 95°C trong 2 giờ, với tỷ lệ rắn/lỏng là 1g/10ml, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Lặp lại thí nghiệm với nồng độ axit: 20%, 25%, 30%, 35%.

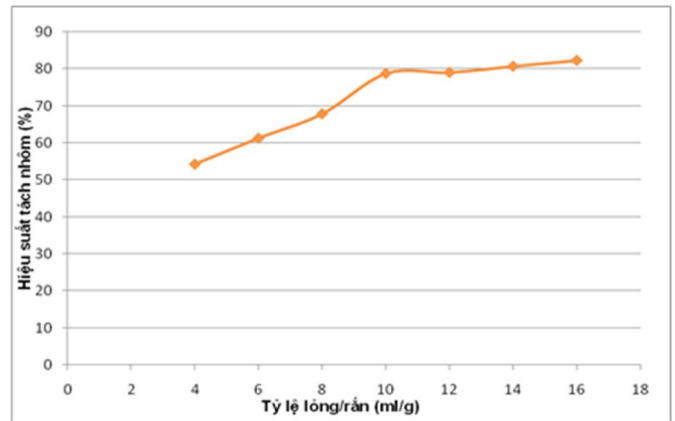


Hình 3. Ảnh hưởng nồng độ axit HCl đến hiệu suất tách nhôm

Từ kết quả hình 3 cho thấy, hiệu suất tách nhôm tăng theo nồng độ axit HCl và đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ axit là 35% với hiệu suất hơn 83%. Điều này có thể giải thích là do điều kiện thí nghiệm có định tỷ lệ rắn/lỏng nên khi nồng độ axit thấp, hoạt tính của ion  $H^+$  thấp nên hiệu suất tách nhôm không cao. Nhưng khi nồng độ axit cao, lượng axit bay hơi nhiều, khó duy trì nồng độ axit cao trong pha lỏng khi phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao, đồng thời trong dung dịch dư nhiều HCl gây ăn mòn thiết bị. Vì vậy, nên sử dụng nồng độ axit 25% để thực hiện quá trình tách nhôm trong cao lanh. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của A.Al-Ajeel [8] chọn axit HCl có nồng độ 22 - 28%, Al - Zahrani [9] chọn nồng độ axit thích hợp là 28% và Shanks [10] chọn axit có nồng độ 20 - 25%.

**3.2. Ảnh hưởng tỷ lệ rắn - lỏng**

Tiến hành hòa tách trong dung dịch axit HCl 25% với tỷ lệ rắn/lỏng là 1g/4ml, ở nhiệt độ 95°C trong 2 giờ, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Lặp lại thí nghiệm với tỷ lệ rắn/lỏng: 1g/6ml, 1g/8ml, 1g/10ml, 1g/12ml, 1g/14ml, 1g/16ml.

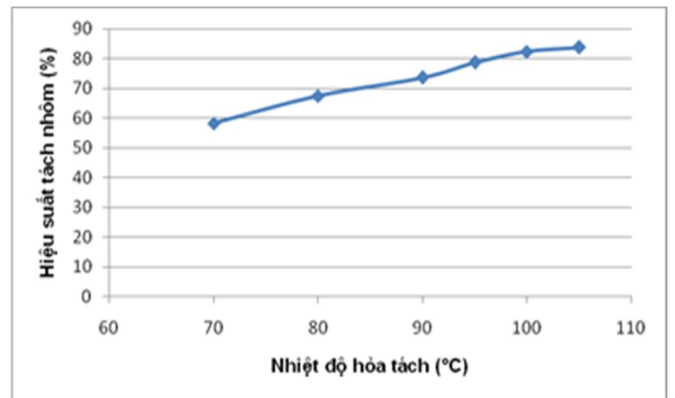


Hình 4. Ảnh hưởng tỷ lệ rắn/lỏng đến hiệu suất tách nhôm

Kết quả hình 4 cho thấy, lượng nhôm được tách ra tăng khi tăng tỷ lệ lỏng/rắn tăng từ 4 đến 10. Khi tỷ lệ này tăng lên 12, 14, 16 thì kết quả thu được tăng lên không đáng kể. Điều này có thể do khi lượng dung dịch axit tăng, trong khi tốc độ khuấy không đổi sẽ hình thành lớp màng sản phẩm mỏng bao quanh bề mặt hạt quặng, ngăn cản không cho axit tiếp xúc với  $Al_2O_3$  nằm sâu trong mao quản hạt. Mặc dù động lực quá trình tăng do nồng độ  $Al^{3+}$  trong dung dịch giảm khi tăng lượng axit nhưng hiệu suất hòa tách sẽ tăng lên không đáng kể. Do đó, lựa chọn tỷ lệ lỏng/rắn là 10 hay tỷ lệ rắn/lỏng là 1g/10ml.

**3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách**

Tiến hành hòa tách trong dung dịch axit HCl 25% ở nhiệt độ 70°C trong 2 giờ, với tỷ lệ rắn/lỏng là 1g/10ml, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Lặp lại thí nghiệm với nhiệt độ hòa tách: 80°C, 90°C, 95°C, 100°C, 105°C.

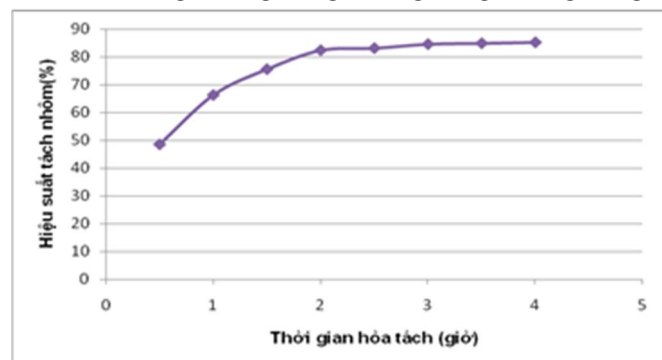


Hình 5. Ảnh hưởng nhiệt độ hòa tách đến hiệu suất tách nhôm

Kết quả hình 5 cho thấy: nhiệt độ của phản ứng là yếu tố hết sức quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất hòa tách, do tốc độ quá trình hòa tan phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Nhiệt độ tăng, hiệu suất hòa tách tăng. Khi tăng nhiệt độ từ 95°C đến 105°C, hiệu suất tăng nhưng chênh lệch không đáng kể. Khi nhiệt độ tăng cao, lượng axit bay hơi nhiều, làm giảm thể tích axit trong pha lỏng. Tại 105°C, thành bình phản ứng xuất hiện các tâm sôi, lượng axit HCl trong bộ phận ngưng tụ tăng mạnh, vì vậy nên chọn nhiệt độ phản ứng nhỏ hơn 105°C. Mặt khác, để đảm bảo quá trình hòa tách hiệu suất cao từ 80 - 90% chọn nhiệt độ hòa tách 100°C.

### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách

Tiến hành hòa tách trong dung dịch axit HCl 25% ở nhiệt độ 100°C trong 0,5 giờ, với tỷ lệ rắn/lỏng là 1g/10ml, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Lập lại thí nghiệm với nhiệt độ hòa tách: 1 giờ; 1,5 giờ; 2 giờ; 2,5 giờ; 3 giờ; 3,5 giờ; 4 giờ.



Hình 6. Ảnh hưởng thời gian hòa tách đến hiệu suất tách nhôm

Từ kết quả hình 6 cho thấy, hiệu suất tách nhôm tăng nhanh khi thời gian hòa tách tăng từ 0,5 giờ đến 2 giờ. Nếu tiếp tục tăng thời gian hòa tách, hiệu suất tăng lên rất nhỏ. Sau 2 giờ phản ứng, hiệu suất hòa tách nhôm đạt được 82,36%, nếu tăng thời gian phản ứng lên 2,5 giờ, hiệu suất đạt được 83,13% tăng không đáng kể so với phản ứng trong 2 giờ. Kéo dài thời gian phản ứng ở nhiệt độ cao đồng nghĩa với việc tốn nhiều năng lượng và hao mòn thiết bị. Vì vậy lựa chọn thời gian hòa tách thích hợp là 2 giờ.

Từ nghiên cứu trên chúng tôi đề xuất quy trình công nghệ hòa tách nhôm trong cao lanh bằng dung dịch axit HCl như sau:

- Chuẩn bị nguyên liệu: Cao lanh Phú Thọ được nghiền sơ bộ tới kích thước khoảng 1cm.
- Hoạt hóa bằng phương pháp nhiệt: Mẫu cao lanh sau khi nghiền sơ bộ được đưa vào lò nung ở 600°C trong 2 giờ.
- Hòa tách nhôm bằng axit HCl: Sản phẩm sau nung được hòa tan trong axit HCl 25%, thời gian hòa tách 2h, nhiệt độ hòa tách 100°C, tốc độ khuấy 600 vòng/phút, tỷ lệ rắn/lỏng là 1g/10ml.

### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã đánh giá được sự ảnh hưởng của các yếu tố: nồng độ axit, nhiệt độ, thời gian phản ứng, tỷ lệ rắn/lỏng đến hiệu suất hòa tách. Hiệu suất chuyển hóa đạt được hơn 80% trong điều kiện thích hợp: dung dịch HCl 25%, nhiệt độ phản ứng là 100°C, thời gian phản ứng khoảng 2 giờ, tỷ lệ rắn/lỏng 1g/10ml.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Doãn Huy Cẩm, Nguyễn Phương, Lê Đổ Trí, 2006. *Tiềm năng Kaolin miền Đông Bắc Bộ và khả năng sử dụng trong các ngành công nghiệp*. Tạp chí Địa chất, loại A, số 296, 11-12/2006.
- [2]. Lê Đổ Trí, Nguyễn Phương, Nguyễn Trọng Toàn, 2008. *Tiềm năng kaolin Việt Nam và định hướng công tác thăm dò, khai thác phục vụ phát triển kinh tế xã hội*. Tạp chí Địa chất, loại A, số 307, 7 - 8/2008.
- [3]. Phan Văn Tường, 1977. *Xác định thành phần khoáng và nghiên cứu quá trình mullit hóa một số loại cao lanh trên miền Bắc Việt Nam*. Luận án Tiến sĩ - Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.
- [4]. Lê Thị Mai Hương. *Cải tiến quy trình sản xuất phèn sunphat nhôm từ Cao lanh Phú Thọ nhằm mục đích nâng cao hiệu quả sử dụng Cao lanh và tận thu phế thải*. Báo cáo đề tài cấp cơ sở. Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên.
- [5]. Vũ Minh Khôi, 2016. *Nghiên cứu quá trình chế biến cao lanh Phú Thọ để sản xuất các hợp chất của nhôm*. Luận án Tiến sĩ - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [6]. Nguyễn Xuân Cảnh, Phan Thị Quyên, Vũ Minh Khôi, 2017. *Nghiên cứu động học của quá trình hòa tách cao lanh trong axit HCl*. Tạp chí Khoa học & Công nghệ, trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Số 38/2017.
- [7]. Grim R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw Hill, New York, NY.
- [8]. Abdulwahab A. Al-Ajeel, Suad I. Al-Sindy, 2006. *Alumina recovery from Iraqi kaolinitic clay by hydrochloric acid route*. Iraqi Bulletin of Geology and Mining, 2, 67-76.
- [9]. Al-Zahrani, A. A. and M.H.Abdul-Majid, 2009. *Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process*. JKAU: Eng.Sci., Vol. 20 No.2, pp29-41.
- [10]. Shanks, D.E., Thompson, D.C., Dan, G.L. and Eisele, J.A., 1986. *Options in the Hydrochloric Acid Process for the Production of Alumina From Clay*. Metallurgical Soc. of AIME, 2: 25- 33.