

STUDY ON REMOVE Pb FROM ELECTROLYTE SOLUTION FOR PRODUCTION OF Zn POWDER METALL BY ALKALINE ELECTROCHEMICAL MEHTOD

TRAN NGOC VUONG, PHAM MINH TUAN, VU DUY HUNG, NGUYEN DINH DANG, NGUYEN TIEN TUNG

*Institute for Technology of Radioactive and Rare elements, 48 Lang Ha, Dong Da, Ha Noi
Email: dangnd@hus.edu.vn*

Abstract: This report presents the results on the remove Pb in the electrolyte solution for production of Zn powder metall by alkaline electrochemical mehtod. The agents used were Na_2S and Zn powder metall. The initial solution has a Zn and Pb content of 36.5 g/l and 8.2 g/l, respectively. The factors affecting the removal of Pb were evaluated. The solution composition after removal was analyzed to determine the removal efficiency of Pb. The residue after removal also was analyzed by XRD to determine phase and chemical composition for later processing. The obtained results will be applied in practice to perfect the electrolysis technology to recover zinc powder metall by alkaline electrochemical method.

Key words: *remove Pb, precipitation, Zn powder metall ...*

NGHIÊN CỨU TÁCH LOẠI Pb TRONG DUNG DỊCH ĐIỆN LY TỪ QUÁ TRÌNH ĐIỆN PHÂN THU HỒI BỘT Zn KIM LOẠI TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

TRẦN NGỌC VƯỢNG, PHẠM MINH TUẤN, VŨ DUY HÙNG, NGUYỄN ĐÌNH ĐĂNG, NGUYỄN TIẾN TÙNG

*Viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
Email: dangnd@hus.edu.vn*

Tóm tắt: Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu quá trình tách loại Pb trong dung dịch điện ly cho quá trình điện phân thu hồi bột kẽm kim loại trong môi trường kiềm. Các tác nhân được sử dụng là Na_2S và bột Zn kim loại. Dung dịch ban đầu có hàm lượng Zn và Pb lần lượt là 36,5 g/l và 8,2 g/l. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách loại Pb đã được đánh giá. Thành phần dung dịch sau khi tách loại được phân tích để xác định hiệu suất tách loại Pb. Bã sau khi tách loại được phân tích XRD xác định thành phần pha và thành phần vật chất cho việc xử lý sau này. Các kết quả thu được sẽ được áp dụng trong thực tế để hoàn thiện công nghệ điện phân thu hồi bột kẽm kim loại trong môi trường kiềm.

Từ khóa: *tách loại Pb, kết tủa, bột kẽm kim loại....*

1. GIỚI THIỆU

Phương pháp điện phân kẽm trong môi trường kiềm đã và đang được quan tâm trong những thập kỷ gần đây trên thế giới do có thể tạo ra sản phẩm bột kẽm kim loại đạt chất lượng với giá thành rẻ hơn rất nhiều, tuy nhiên ở nước ta chưa có những nghiên cứu về vấn đề này. Theo những nghiên cứu thăm dò của chúng tôi và trên cơ sở các tài liệu tham khảo, công trình nghiên cứu đã công bố trên thế giới, phương pháp điện phân thu hồi bột kẽm kim loại có thể tận dụng những nguồn nguyên liệu chứa kẽm giá rẻ mà phương pháp điện phân trong môi trường axit sunphuric không thể sử dụng do vấn đề ăn mòn điện cực và các khó khăn khác do tạp chất trong nguyên liệu gây ra. Ngoài ra, phương pháp điện phân trong môi trường kiềm còn sử dụng được các nguồn nguyên liệu chứa clorua, florua, trong đó có nguồn kẽm oxit thu hồi từ quá trình tái chế bụi lò hồ quang luyện thép (EAFD). Đây là nguồn nguyên liệu tiềm năng, có thể cung cấp khoảng 1500-2000 tấn/tháng. Sơ đồ công nghệ điện phân kẽm trong môi trường kiềm được thể hiện trong hình 1 [1,2].

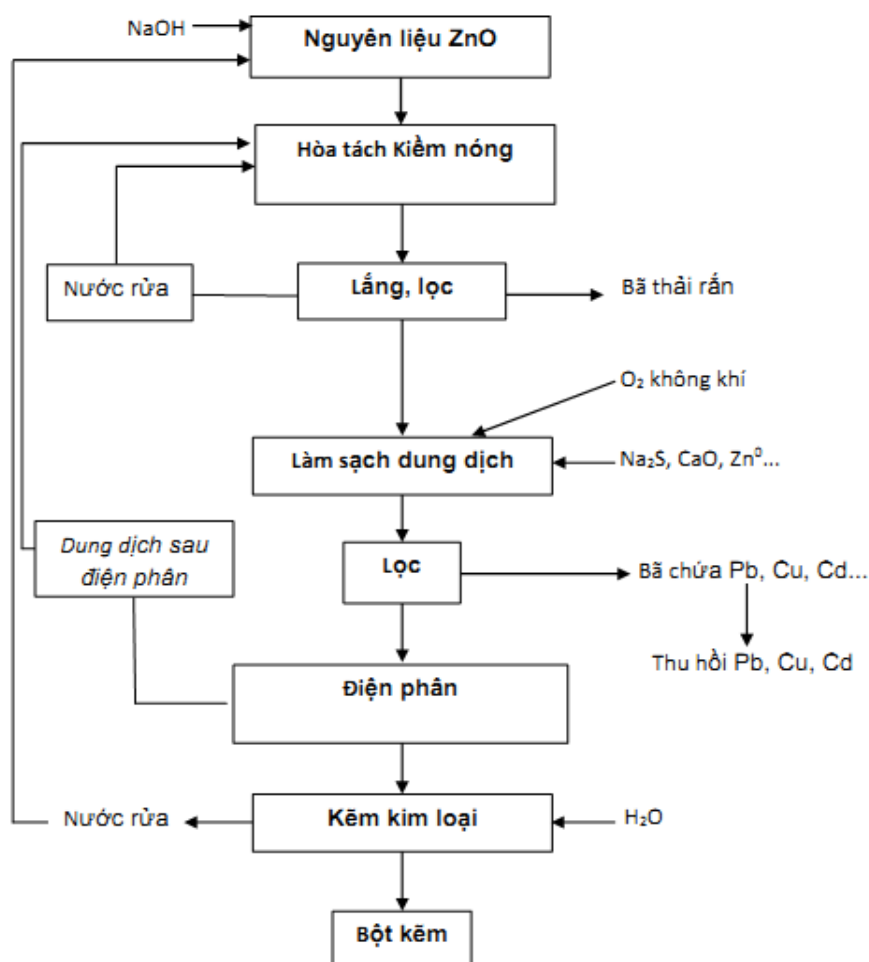
Trong quá trình điện phân, mọi tạp chất trong dung dịch đều có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất và chất lượng của sản phẩm bột kẽm kim loại. Đặc biệt đối với Pb, một lượng nhỏ tạp chất Pb cũng làm thay đổi hiệu suất dòng khi điện phân, ảnh hưởng đến hiệu suất quá

trình điện phân [3,4]. Nồng độ chì trên 50 ppm sẽ không ảnh hưởng đến độ tinh khiết của kẽm catốt trong quá trình điện phân, nhưng nó ảnh hưởng đến hình thái của kẽm lắng đọng, kẽm xốp hơn và dạng hình cây [5,6].

Do vậy, quá trình tách loại các tạp chất đặc biệt là Pb cần được nghiên cứu kỹ lưỡng, do hàm lượng Pb trong dung dịch hòa tách ZnO thu hồi từ EAFD trong môi trường kiềm cao hơn rất nhiều so với các tạp chất khác. Ngoài ra, quá trình tách loại Pb cũng sẽ đồng thời tách loại các tạp chất khác như Cu, Cr ...do chúng có hàm lượng rất nhỏ so với Pb.

Hiện nay có 2 chất được sử dụng phổ biến để tách loại Pb là Na₂S và bột kẽm kim loại.

Gökhan Orhan và cộng sự đã nghiên cứu và xác định các điều kiện tối ưu để tách loại các tạp chất trong môi trường kiềm bằng bột kẽm kim như sau: tỷ lệ khối lượng Zn/Pb =1,2, ở nhiệt độ 50°C, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong 3 giờ. Sau khi tách loại, nồng độ Pb trong khoảng 0,10–0,12 g/L [7]. Việc sử dụng bột kẽm kim loại để tách loại tạp chất dựa trên cơ sở các cation có thể điện hoá tiêu chuẩn dương hơn thế điện hoá của kẽm sẽ bị kẽm kim loại đẩy ra khỏi dung dịch dưới dạng bột kim loại (thế điện hóa tiêu chuẩn Zn..., Pb....). Phản ứng trong quá trình làm sạch dung dịch như sau:



Hình 1. Sơ đồ công nghệ điện phân kẽm trong môi trường NaOH.

Bảng 1. Thế điện hóa tiêu chuẩn của các cation

TT	Cation	Thế điện hóa tiêu chuẩn (V)
1	Pb ²⁺	-0,13
2	Zn ²⁺	-0,76

Qing Liu và cộng sự đã nghiên cứu và xác định điều kiện để kết tủa định lượng chì bằng

Na₂S: tỷ lệ khối lượng của Na₂S/Pb = 1,8 (tỷ lệ mol xấp xỉ 1,5), thời gian phản ứng 60 phút và nhiệt độ 90°C, nồng độ chì còn lại trong dung dịch từ 6–8 mg/L. Hơn 99,90% chì trong dung dịch lọc có thể được kết tủa bởi natri sunfua ở điều kiện trên [8]. Na₂S được sử dụng để tách loại các ion kim loại có trong dung dịch ở dạng kết tủa S²⁻ đặc biệt là PbS. Các phản ứng xảy ra khi tách loại tạp chất bằng Na₂S



Khi Na₂S dư:



Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành quá trình tách loại chì từ dung dịch hòa tách kẽm oxit thu hồi từ quá trình tái chế bụi lò hồ quang luyện thép (EAFD) để chuẩn bị dung dịch sạch cho quá trình điện phân kẽm. Kết quả nghiên cứu được áp dụng trực tiếp vào công nghệ sản xuất bột kẽm kim loại bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm tại Trung tâm Triển khai công nghệ - Viện Công nghệ xạ hiếm.

2. NỘI DUNG

2. 1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Dung dịch thu được sau hòa tách nguyên liệu kẽm oxit thu hồi từ bụi lò hồ quang luyện thép đã xử lý tách loại clorua có thành phần như bảng 2.

Bảng 2. Thành phần dung dịch nguyên liệu

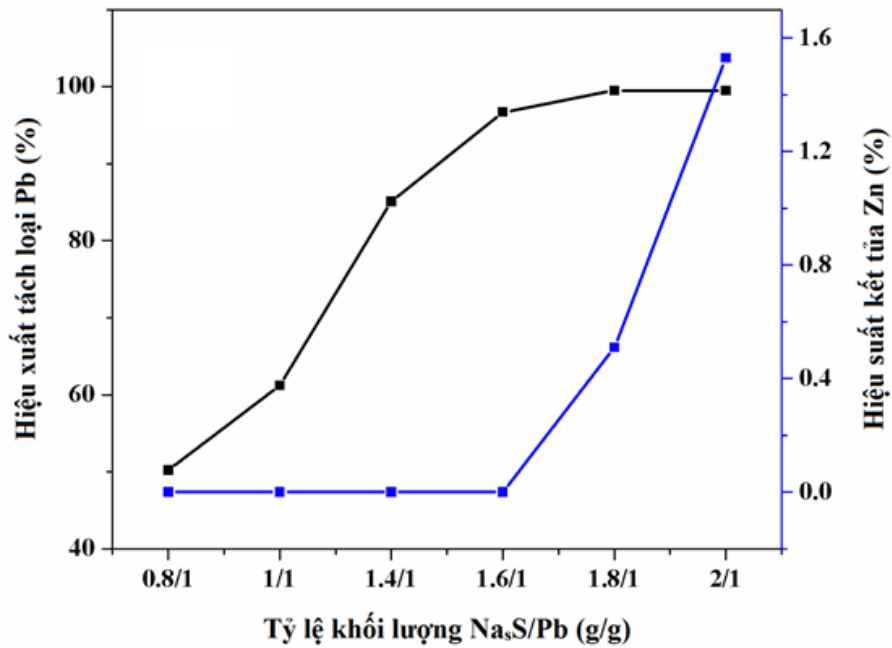
Nguyên tố	Zn	Pb	Fe	Cu	Cd	Mg	Al	Mn
Hàm lượng	36,5	8,2	1,5	2	6	0,3	30	3
	g/l	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l

Quá trình tách loại chì được thực hiện trong thiết bị có khuấy dung tích 1000ml, 500ml dung dịch nguyên liệu được nạp vào bình phản ứng và gia nhiệt đến 80°C. Tác nhân tách loại gồm bột kẽm kim loại (Zn 95%) và dung dịch Na₂S 500g/l. Tốc độ khuấy không đổi ở 300 vòng/phút. Sau khi phản ứng, lọc thu hồi dung dịch và bã. Phần dung dịch phân tích hàm lượng Pb và Zn. Phần bã được phân tích XRD xác định thành phần pha.

Nhiễu xạ Ron-ghen (XRD) của bã rắn sau tách loại được sử dụng để đánh giá các dạng tồn tại của Pb trong bã. Hàm lượng chì trong bã và trong dung dịch được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng dung dịch EDTA 0,025M với chỉ thị xylenol da cam 1%. Hàm lượng Zn trong dung dịch sau hòa tách và làm sạch được xác bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng dung dịch EDTA 0,025M với chỉ thị xylenol da cam 1%. Hàm lượng Zn, Pb và các tạp chất nhỏ còn lại trong dung dịch hoặc bã tách loại được xác bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguồn Plasma cảm ứng (ICP-OES).

Hiệu suất tách loại chì được tính bằng tỷ số giữa lượng chì đã đi vào kết tủa PbS hoặc bã xỉ – măng hóa và tổng lượng chì trong dung dịch ban đầu.

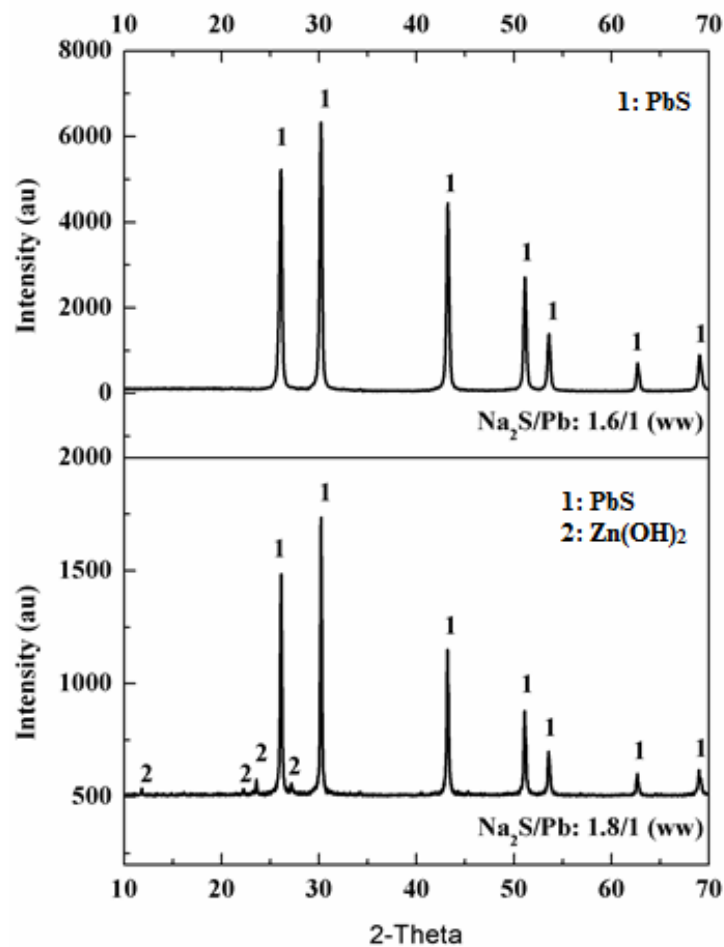
2. 2. Kết quả



Hình 2. Hiệu suất tách loại Pb bằng Na₂S ở các tỷ lệ khối lượng Na₂S/Pb khác nhau.

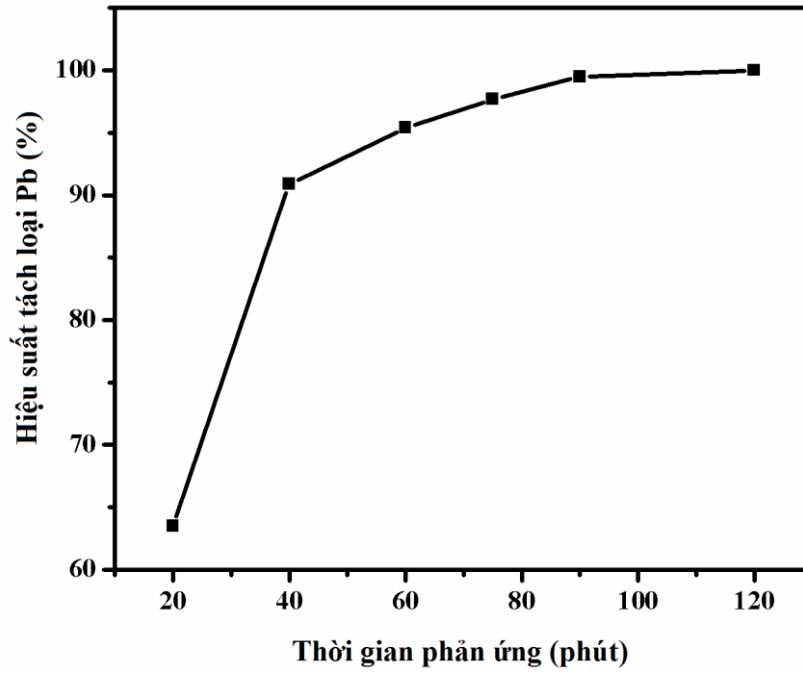
Bảng 3. Thành phần bã sau khi tách loại Pb bằng Na₂S ở tỷ lệ khối lượng Na₂S/Pb: 1.8/1

Nguyên tố	Zn	Pb	Fe	Cu	Cd	Ni	Mn
Hàm lượng (%)	1,5	85	0,05	0,006	0,056	0,001	0,009

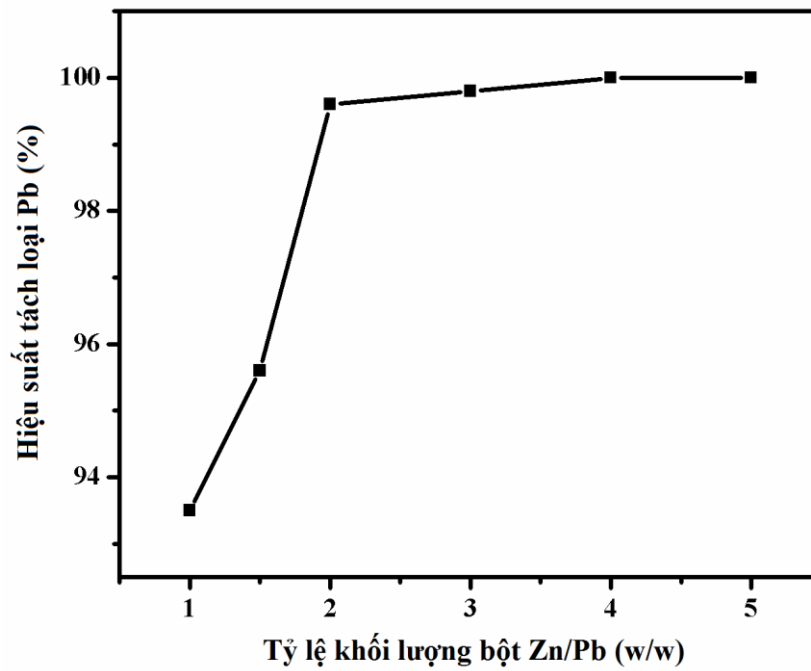


Hình 3. Kết quả nhiễu xạ XRD của bã sau khi tách loại Pb ở các tỷ lệ khác nhau sử dụng tác

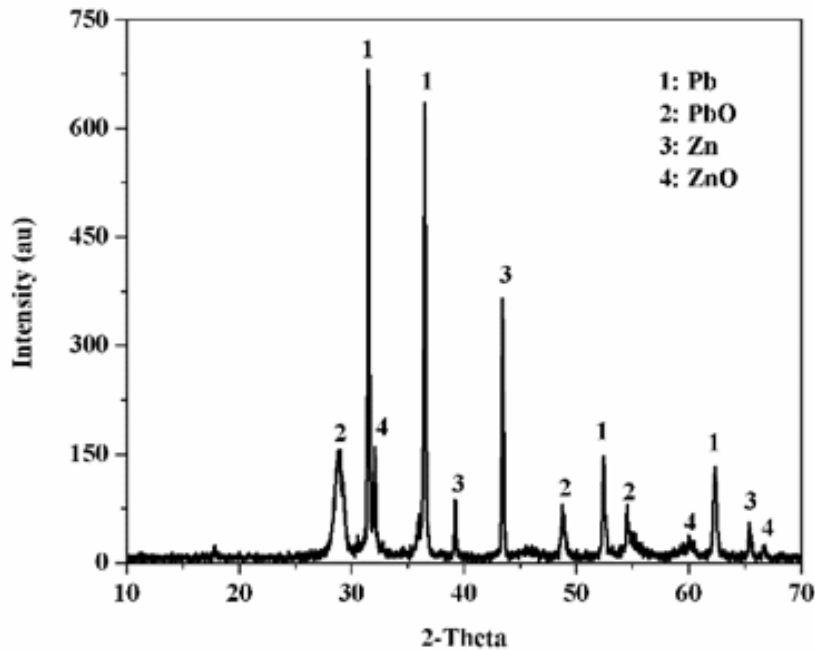
nhân Na_2S .



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tách loại Pb bằng bột kẽm kim loại (tỷ lệ khối lượng bột Zn/Pb: 2/1, nhiệt độ 80°C).



Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng bột Zn/Pb đến hiệu suất tách loại Pb (nhiệt độ 80°C , thời gian phản ứng 90 phút).



Hình 6. Kết quả nhiễu xạ XRD của bã sau tách loại Pb bằng bột kẽm kim loại.

Bảng 4. Thành phần bã sau khi tách loại Pb bằng bột Zn kim loại

Nguyên tố	Zn	Pb	Fe	Cu	Cd	Ni	Mn
Hàm lượng (%)	21,9	57,1	0,025	0,002	0,023	0,001	0,009

2. 3. Thảo luận

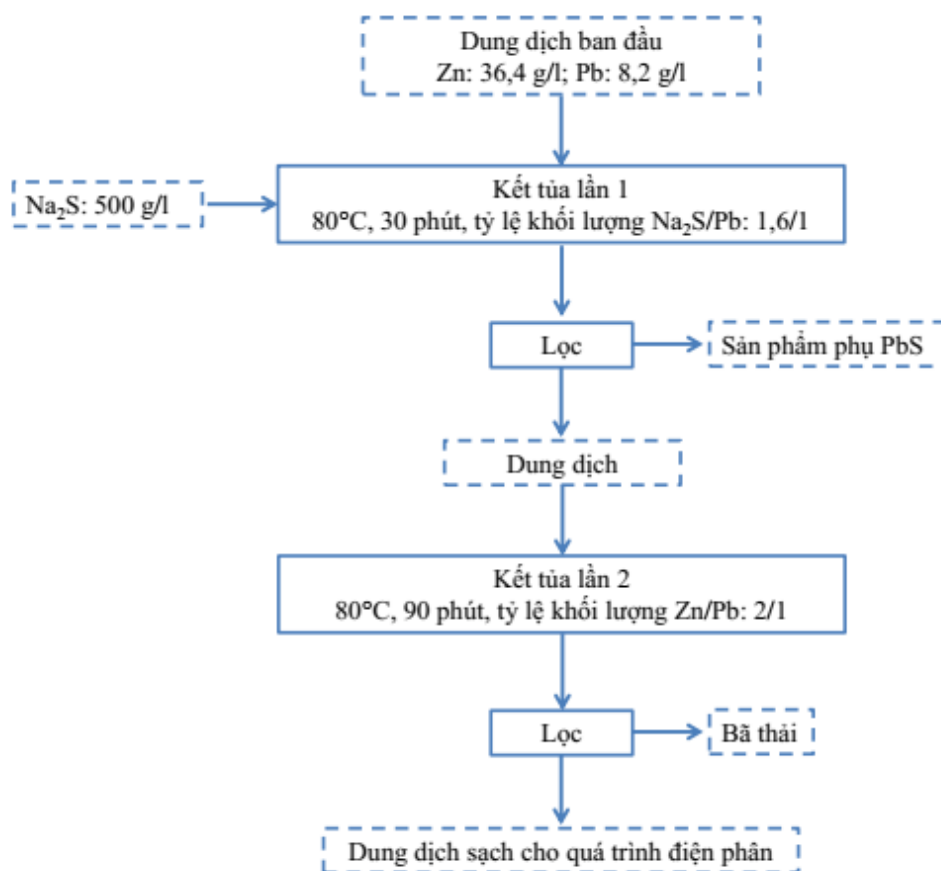
Dung dịch hòa tách thu được từ quá trình xử lý kẽm oxit thu hồi từ bụi lò hồ quang luyện thép đã xử lý tách loại clorua có thành phần Zn 36,5 g/l thích hợp cho quá trình điện phân thu hồi bột kẽm kim loại trong môi trường kiềm. Tuy nhiên, hàm lượng Pb lên đến 8,2 g/l sẽ ảnh hưởng rất lớn đến quá trình điện phân. Do đó, dung dịch này cần phải xử lý để tách loại Pb, đảm bảo hàm lượng Pb đạt tiêu chuẩn cho quá trình điện phân.

Quá trình tách loại Pb bằng Na_2S cho thấy, tỷ lệ khối lượng $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$ là 1,8 cho hiệu quả tách loại Pb tối đa (Hình 2). Tuy nhiên, ở điều kiện này cũng làm mất mát một lượng nhỏ Zn (khoảng 0,5%). Kết quả phân tích thành phần bã sau tách loại chì cũng cho thấy hàm lượng Zn trong bã chiếm khoảng 1,5% (bảng 2). Kết quả nhiễu xạ XRD cũng cho thấy, trong bã sau tách loại chì có tồn tại 2 pha là PbS và $\text{Zn}(\text{OH})_2$ khi sử dụng tỷ lệ khối lượng $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$ là 1,8 (hình 3). Đối với tỷ lệ khối lượng $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$ là 1,6 thì kết quả XRD cho thấy bã chủ yếu là PbS với hiệu suất tách loại Pb khoảng 96%. PbS có độ sạch cao có thể được thu hồi như một sản phẩm phụ của quá trình xử lý.

Ngoài ra, khi tỷ lệ $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$ quá lớn có thể dẫn tới sự tồn tại của Na_2S dư trong dung dịch, đây cũng là một tạp chất có ảnh hưởng đến hiệu suất và chất lượng sản phẩm trong quá trình điện phân. Do vậy cần phải xem xét việc sử dụng Na_2S trong quá trình tách loại Pb.

Kết quả tách loại Pb bằng bột kẽm kim loại cho thấy, thời gian phản ứng càng lâu thì hiệu suất tách loại Pb càng lớn (hình 4), thời gian phản ứng 90 phút là đảm bảo hiệu quả tách loại Pb khỏi dung dịch. Khi tăng thời gian từ 90 phút lên 120 phút thì hiệu quả tách loại Pb có tăng nhưng không nhiều. Hiệu suất tách loại Pb cũng tăng khi tỷ lệ khối lượng bột Zn/Pb tăng lên. Tuy nhiên, khi tỷ lệ bột Zn/Pb tăng lên lớn hơn 2/1 thì hiệu suất tăng lên không đáng kể. Do vậy, tỷ lệ bột Zn/Pb là 2/1 là phù hợp cho quá trình tách loại Zn. Kết quả XRD cho thấy, bã sau tách loại Pb bằng bột Zn kim loại có thành phần tương đối phức tạp bao gồm Pb, PbO , Zn, ZnO (hình 5). Thành phần bã cũng cho thấy, hàm lượng Zn trong bã lên đến 21,9%, nếu không tận thu sẽ rất lãng phí.

Như vậy, để đảm bảo được hiệu quả tách loại Pb và tránh lãng phí hóa chất cũng như có thể tận thu sản phẩm phụ, chúng tôi đề xuất quy trình tách loại Pb 2 giai đoạn cụ thể như hình 7. Bã thải ở giai đoạn 2 có thành phần gồm Pb, PbO, Zn, ZnO (hình 5) nhưng với khối lượng rất nhỏ sẽ được thu hồi và tái chế sau này. Các kết quả nghiên cứu sẽ được áp dụng thực tế ở quy mô sản xuất tại Trung tâm Triển khai công nghệ - Viện Công nghệ xạ hiếm.



Hình 7. Sơ đồ dự kiến quá trình tách loại Pb gồm 2 giai đoạn sử dụng tác nhân Na_2S và bột Zn kim loại.

3. KẾT LUẬN

Quá trình tách loại Pb trong dung dịch điện ly cho quá trình điện phân thu hồi bột Zn kim loại trong môi trường kiềm đã được thực hiện bằng 2 tác nhân Na_2S và bột kẽm kim loại. Kết quả thu được cho thấy, đối với tác nhân Na_2S , hiệu suất tách loại Pb đạt khoảng 96% khi sử dụng tỷ lệ khối lượng $\text{Na}_2\text{S}/\text{Pb}$ là 1,6/1, thời gian phản ứng 30 phút và nhiệt độ 80°C ; phần bã thu được là PbS có độ tinh khiết cao có thể coi như một sản phẩm phụ. Khi tăng tỷ lệ khối lượng lên 1,8/1 thì hiệu suất tách loại lên đến 99% nhưng bã sau tách loại lại chứa các tạp chất và mất đi một lượng nhỏ kẽm. Đối với tác nhân bột Zn kim loại, hiệu suất tách loại lên đến 99% khi sử dụng tỷ lệ khối lượng Zn/Pb là 2/1, với thời gian tách loại 90 phút, nhiệt độ 80°C ; tuy nhiên phần bã sau hòa tách chứa nhiều kẽm, lượng kẽm sử dụng phải dư nhiều. Để khắc phục những nhược điểm của 2 tác nhân trên, một hướng đề xuất sử dụng quá trình tách loại 2 giai đoạn đã được đưa ra, kết quả sẽ được báo cáo trong thời gian sớm nhất.

4. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chanwit Thititanagul and Sureerat Polsilapa. Removal of Heavy Metals from Electric Arc Furnace Dust Recycling Process by Alkaline Extraction, *Chiang Mai J. Sci.* 47(4): 829-837, (2020).
2. Go'khan Orhan, Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace

- dust in alkaline medium, *Hydrometallurgy* 78, 236– 245, (2005). doi:10.1016/j.hydromet.2005.03.002
3. Guo-dong ZHAO, Qing Liu, Effects of impurities ions on Zinc Electrowinning process in Alkaline Leaching, *International Conference on Biology, Environment and Chemistry*, IPCBEE vol.1, IACSIT Press, Singapore, (2011).
 4. Mao Pu Hu, Dominique L. Piron, The effects of arsenic and lead impurities on the current efficiency and deposit composition in alkaline zinc electrowinning, (1992). <https://doi.org/10.1002/cjce.5450700319>.
 5. Piotr Palim, aka, Stanisław Pietrzyk, Michał Stępień, Katarzyna Ciećko and Ilona Nejman, Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Hydrometallurgical Methods, *Metals* 2018, 8, 547;(2018) doi:10.3390/met8070547
 6. Qing Liu, Youcai Zhao, Guodong Zhao , Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides, *Hydrometallurgy* 110 79–84, (2011), doi:10.1016/j.hydromet.2011.08.009.
 7. Vitor de Andrade Alvarenga Oliveira, José Márcio Soares Penna, Lucas Sanches Magalhães, Versiane Albis Leão, Cláudio Gouvea dos Santos, “Kinetics of copper and cadmium cementation by zinc powder” *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 16, n. 2, p. 255-262, abr.(2019), doi.org/10.4322/2176-1523.20191661.
 8. Zhao Youcai, Zhang Chenglong, Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes, Chapter 5, (2017), doi.org/10.1007/978-3-319-55158-6
 9. Zhao Youcai, Robert Stanforth, Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn–Pb ores, *Hydrometallurgy* 56 237–249, (2000) PII: S0304-386X 00 00079-7.