

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BỘT KẼM KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN TRONG MÔI TRƯỜNG KIỀM

TRẦN NGỌC VƯƠNG, 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: Sản xuất bột kẽm kim loại là mục tiêu của nhiều nghiên cứu trong nước, tuy nhiên chưa có công trình nào nghiên cứu quá trình sản xuất kẽm kim loại bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm. Phương pháp điện phân kẽm trong môi trường kiềm là giải pháp có hiệu quả kinh tế và thân thiện môi trường, rất triển vọng để sử dụng hiệu quả nguồn kẽm ôxit tái chế trong quá trình xử lý bụi lò thép. Bột kẽm kim loại có nhu cầu lớn trong công nghệ hóa học, quá trình làm sạch tạp chất trong dung dịch bằng phương pháp xi-măng hóa, xúc tác và sản xuất sơn chống ăn mòn tàu biển. Hiện tại, Trung tâm Triển khai công nghệ - Viện Công nghệ xạ hiếm đang tiến hành các nghiên cứu thử nghiệm, xây dựng quy trình công nghệ, thiết kế thiết bị và sản xuất thử nghiệm để đánh giá hiệu quả của việc sản xuất bột kẽm kim loại bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm bước đầu cho thấy tính hiệu quả cao.

Từ khóa: *bột kẽm kim loại, điện phân trong môi trường kiềm*

TECHNOLOGY FOR PRODUCING Zn POWDER METAL BY ELECTROCHEMICAL METHODS IN ALKALINE MEDIUM

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: nddangtkcn@gmail.com*

Abstract: The production of metallic zinc powder has been studied thoroughly, but in our country there is still a lack of research on the production of metallic zinc powder by electrolysis in alkaline medium.

Electrolysis of zinc in alkaline medium is an economical, environmentally friendly and promising solution for the effective use of recycled zinc oxide from electric arc furnace dust treatment. Metallic zinc powder is in great demand in chemical technology, in the metal impurities removal by cementation method, in catalytic technology and in the production of anti-corrosion paints for marine ships.

This study focuses on determining the main technological parameters and designing experimental production equipment to evaluate the effectiveness of metallic zinc powder production technology by electrolysis in alkaline medium.

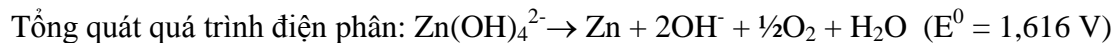
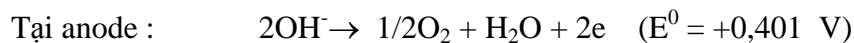
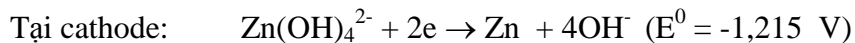
Key words: *alkaline medium, Zn powder metal.*

I. GIỚI THIỆU

Hiện tại, có 2 phương pháp đang được áp dụng để sản xuất kẽm kim loại theo phương pháp điện phân là điện phân trong môi trường axit sunphuric và điện phân trong môi trường kiềm. Với công nghệ điện phân kẽm trong môi trường axit, chi phí điện năng khá lớn. Các tài liệu đã chỉ ra rằng trong công nghiệp điện phân kẽm, năng lượng điện chiếm 35% chi phí sản xuất kẽm (số liệu năm 1983) [1,2]. Quá trình điện phân trong môi trường axit sunphuric rất ky

các tạp chất anion như Cl^- , F^- do tính chất ăn mòn mạnh của các axit, đặc biệt là HCl đối với điện cực. Từ những phân tích trên cho thấy, cần có những nghiên cứu nhằm giảm chi phí điện năng và tận dụng kẽm từ các nguồn quặng kẽm có chứa hàm lượng Fe và Pb quá cao, nguồn kẽm tái chế từ các phế liệu công nghiệp để đa dạng hóa nguyên liệu và giảm giá thành trong công nghiệp sản xuất kẽm kim loại. Trong số các giải pháp công nghệ thay thế cho phương pháp điện phân trong môi trường axit sunphuric, điện phân kẽm từ môi trường kiềm đã và đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học. Hiện nay chưa có công trình nào nghiên cứu quá trình tái chế kẽm kim loại từ các nguồn nguyên liệu trong nước bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm.

Quá trình điện phân kẽm trong môi trường kiềm được mô tả bằng các phương trình phản ứng sau:



So sánh với phương pháp điện phân kẽm trong môi trường axit, phương pháp điện phân kẽm trong môi trường kiềm có một số ưu điểm đáng kể sau đây: Bột kẽm kim loại được thu nhận trực tiếp mà không phải qua bất kỳ một công đoạn chế biến nào khác nên chi phí chế tạo giảm đáng kể. Chi phí điện năng cho điện phân kẽm trong môi trường kiềm ít hơn đáng kể so với phương pháp axit (1,32 kWh/kg Zn so với 1,63 kWh/kg theo lý thuyết). Quá trình điện phân trong môi trường kiềm có thể tận dụng những nguyên liệu chứa kẽm với hàm lượng clorua cao tác nhân hòa tách kiềm có tính chọn lọc nên dung dịch hòa tách kiềm thường chứa rất ít tạp chất. Quá trình điện phân trong môi trường kiềm hầu như không phát sinh khí độc hại nên môi trường làm việc không bị ô nhiễm. NaOH được tái sinh trong quá trình điện phân. Những phân tích trên cho thấy phương pháp điện phân trong môi trường kiềm NaOH có nhiều ưu điểm so với phương pháp axit, nổi bật nhất là nó tiết kiệm điện năng và có thể sử dụng các nguồn nguyên liệu tái chế chứa kẽm mà phương pháp axit rất hạn chế sử dụng. Đặc biệt, phương pháp điện phân trong môi trường kiềm trực tiếp tạo ra sản phẩm bột kẽm kim loại [1].

Hiện nay trong nước ta nguồn ôxit kẽm chất lượng thấp là khá nhiều với giá thành rẻ vì ứng dụng của nó trong công nghiệp là rất hạn chế. Các nhà máy chế biến bụi lò luyện thép đã

và đang được xây dựng và đưa vào hoạt động, tạo ra lượng lớn sản phẩm kẽm oxit với giá thành rẻ. Sản phẩm kẽm oxit chất lượng thấp thu hồi từ quá trình tái chế bụi lò thép (bụi EAF) bằng phương pháp hòa luyện có thể cung cấp khoảng 1500-2000 tấn/tháng. Đây là các nguồn kẽm oxit, dạng bột mịn có thành phần $ZnO < 90\%$ ($Zn = 50-70$), Fe 1-2%, hàm lượng clorua rất cao (2 – 8%) và kèm theo nhiều tạp chất khác như Cu, Cd, Ni, Mn... nên loại sản phẩm này cần được xử lý tiếp để có thể sử dụng trong các ngành công nghiệp.

II. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT

Để xây dựng một quy trình công nghệ sản xuất bột kẽm kim loại bằng phương pháp điện phân kẽm trong môi trường kiềm cần nghiên cứu kỹ lưỡng các giai đoạn sau:

Giai đoạn hòa tách: Do việc sử dụng nguyên liệu có hàm lượng muối clorua cao nên cần có giai đoạn sơ chế nguyên liệu với mục tiêu giảm thiểu tới mức thấp nhất hàm lượng clorua nhưng phải hạn chế tối đa mất kẽm trong quá trình sơ chế nguyên liệu. Thêm nữa quá trình hòa tan oxit kẽm trong môi trường NaOH không khó. Tuy nhiên, với nguyên liệu là các sản phẩm phụ của công nghiệp kẽm oxit thì một số khó khăn cần giải quyết do các tạp chất.

Giai đoạn tinh chế dung dịch: Mặc dù tính chọn lọc của quá trình hòa tách kẽm bằng NaOH cao hơn rất nhiều so với phương pháp hòa tách bằng axit sunphuric nhưng trong quá trình điện phân thì mọi tạp chất trong dung dịch hòa tách đều có ảnh hưởng đến chi phí và chất lượng của sản phẩm. Các tạp chất như: Cu, Fe, Pb, Cd đều ảnh hưởng đến hàm lượng Zn trong sản phẩm, trong khi một lượng nhỏ tạp chất Pb cũng có tác dụng thay đổi hiệu suất dòng khi điện phân [2,3]. Các tạp chất dạng anion cũng có ảnh hưởng nhất định đến hiệu quả điện phân [10].

Giai đoạn điện phân: Là giai đoạn then chốt của quá trình thu hồi kẽm kim loại, các thông số chính như nồng độ Zn, nồng độ NaOH, điện áp và mật độ dòng điện phân đã có nhiều tài liệu công bố [2,4,5,6]. Tuy nhiên các thông số cần được khảo sát và hiệu chỉnh để phục vụ mục tiêu thu sản phẩm là bột kẽm kim loại.

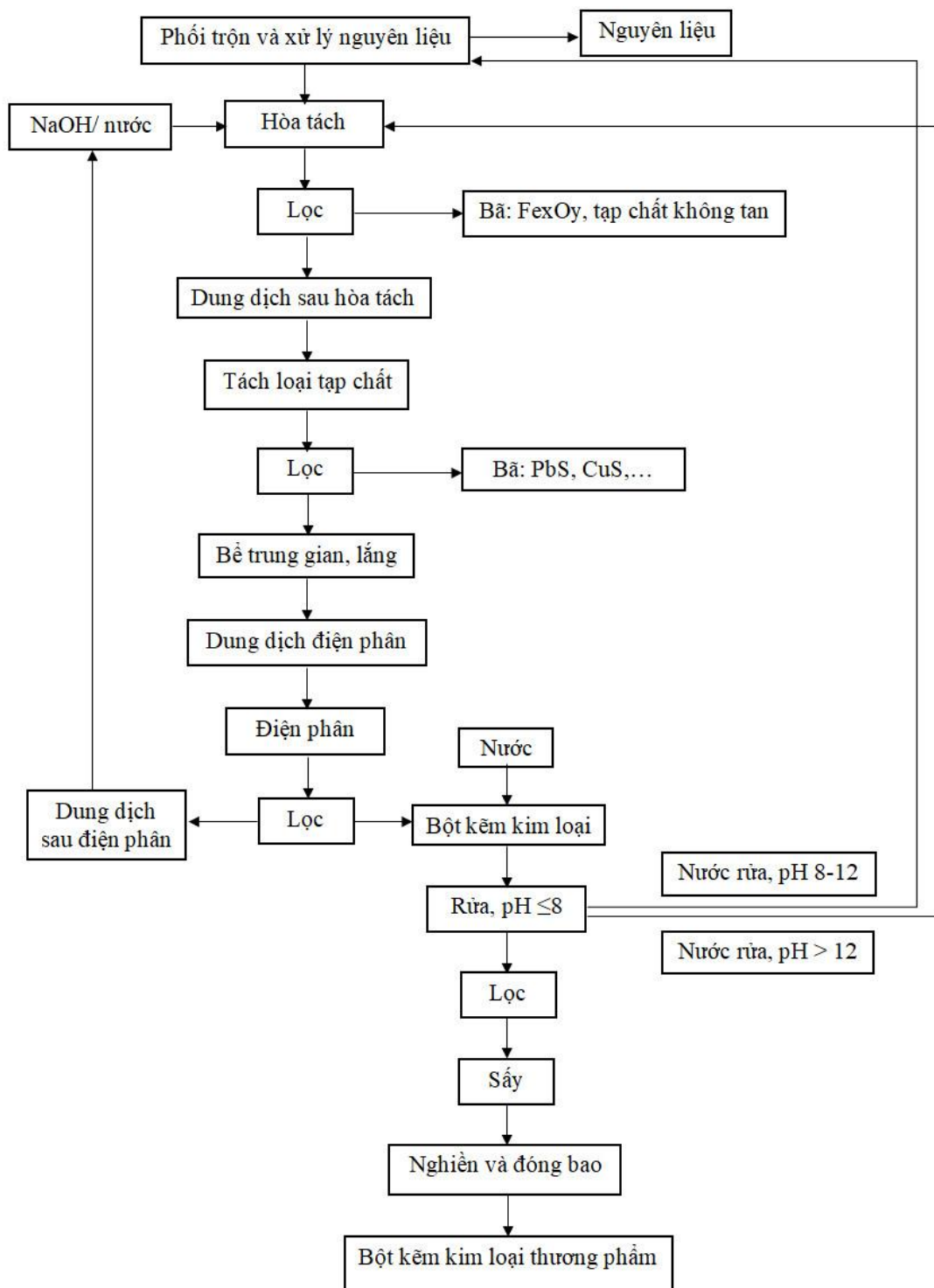
Giai đoạn rửa, sấy thu bột kẽm: Sau khi điện phân, bột kẽm tạo thành trên cathode được rửa và sấy để thu sản phẩm. Do dung dịch điện phân có hàm lượng NaOH và độ nhớt cao nên cần rửa nước để thu kẽm sạch. Chế độ rửa và giải pháp tận thu NaOH từ nước rửa có ảnh hưởng đến chi phí hóa chất và chi phí xử lý môi trường. Một quy trình rửa bột kẽm điện phân phù hợp sẽ rất có ích cho việc tái sử dụng hoàn toàn lượng nước trong chu trình công

nghe khi chuyển sang quy mô công nghiệp. Vấn đề sấy sản phẩm cũng cần được quan tâm vì bột kẽm rất dễ bị oxy hóa bởi ôxy trong không khí. Quá trình thu bột kẽm từ bể điện phân và rửa, sấy sản phẩm cần được nghiên cứu để hạn chế quá trình oxy hóa [7].

Từ các phân tích nêu trên và kết quả nghiên cứu đã được thực hiện trong phòng thí nghiệm, các điều kiện về thông số công nghệ được trình bày như sau:

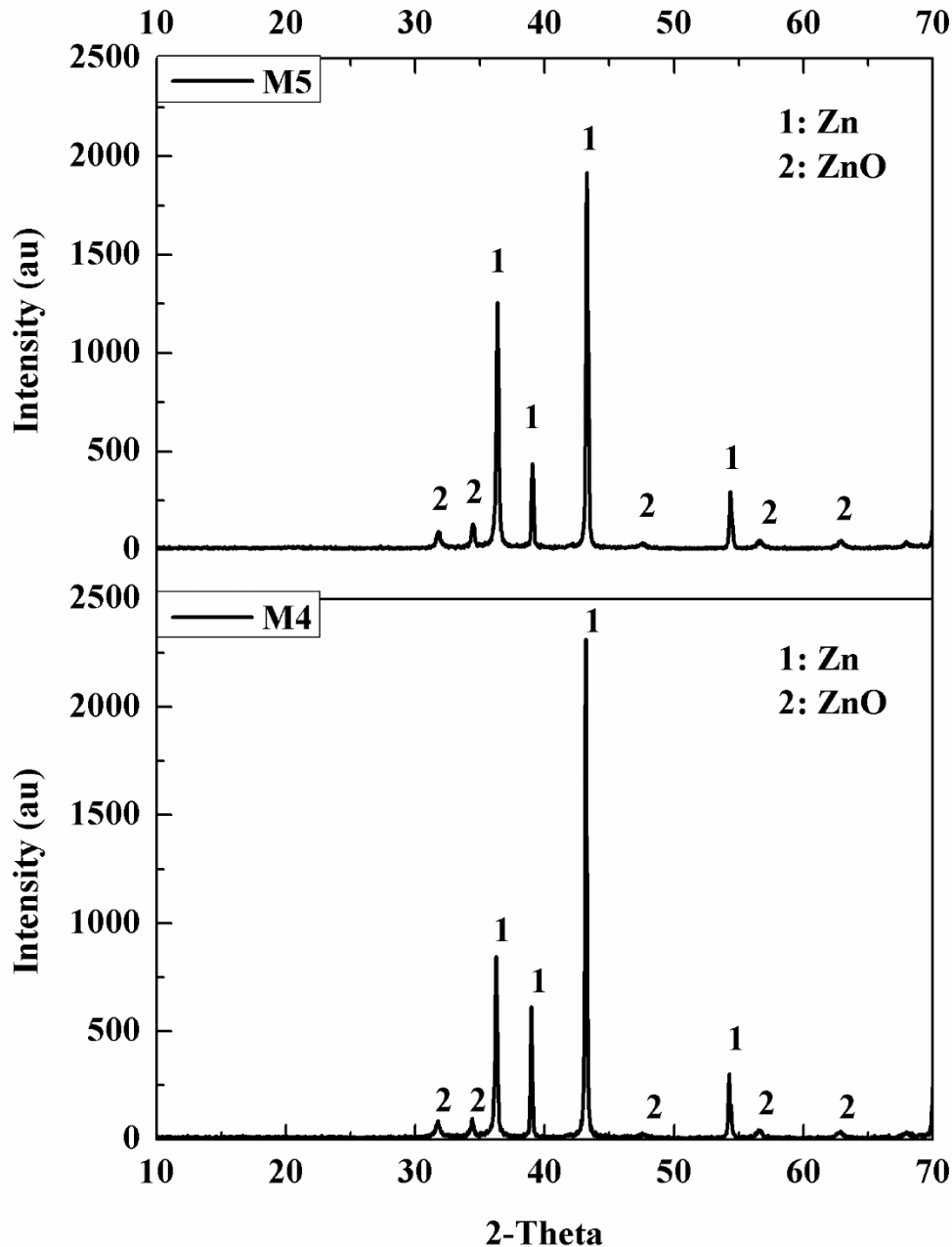
Thông số công nghệ	Đơn vị	Giá trị
Hòa tách		
Nhiệt độ hòa tách	°C	80-90
Thời gian hòa tách	giờ	1-2
Tỷ lệ rắn/lỏng	1:5-1:1,5	
Nồng độ NaOH ban đầu	g/l	220-240
Nồng độ NaOH sau hòa tách	g/l	185-190
Tách loại tạp chất		
Tác nhân tách loại	Na ₂ S và bột Zn kim loại	
Nhiệt độ tách loại tạp chất	°C	70-80
Thời gian tách loại tạp chất	giờ	2-3
Tổng thời gian tách loại tạp chất	giờ	24
Điện phân		
Mật độ dòng	A/m ²	800-1000
Hiệu điện thế	V	2,7-3,1
Nhiệt độ điện phân	°C	30-50
Nồng độ NaOH trong dung dịch điện ly	g/l	185-190
Nồng độ Zn bắt đầu điện phân	g/l	35-40
Nồng độ Zn kết thúc điện phân	g/l	8-10
Rửa, sấy thu sản phẩm		
Tỷ lệ nước rửa/Zn	l/kg	8 - 10
pH kết thúc quá trình rửa		7-8
Nhiệt độ sấy	°C	85
Áp suất chân không	atm	0,5

Từ các thông số công nghệ trên, xây dựng sơ đồ công nghệ

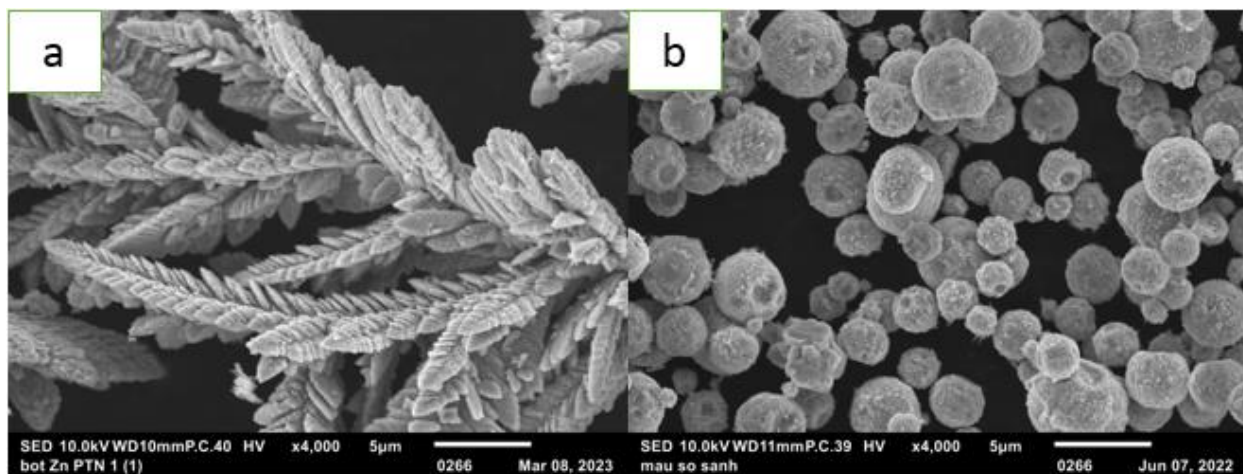


Hình 1 Quy trình công nghệ sản xuất bột kẽm kim loại bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm.

Từ các thông số công nghệ và sơ đồ công nghệ trên tiến hành sản xuất thử nghiệm sản phẩm bột kẽm kim loại, phân tích các chỉ tiêu XRD, SEM, BET, tỷ khối để so sánh với sản phẩm bột kẽm kim loại được sản xuất bằng phương pháp bay hơi trong môi trường khí trơ hiện có trên thị trường (mẫu được lấy từ Công ty cổ phần hóa chất sơn Hà Nội):



Hình 2 Giản đồ XRD sản phẩm bột kẽm kim loại (M5: điện phân trong môi trường kiềm, M4: bay hơi trong môi trường khí trơ)



Hình 3 Ảnh SEM của sản phẩm bột kẽm kim loại (a: điện phân trong môi trường kiềm, b: bay hơi trong môi trường khí trơ)

So sánh sản phẩm bột kẽm sản xuất bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm (M5, a) và bột kẽm được sản xuất bằng phương pháp bay hơi trong môi trường khí trơ (M4,b):

Giản đồ XRD (hình 2) cho thấy sản phẩm bột kẽm kim loại sản xuất bằng 2 phương pháp có thành phần pha giống nhau (Zn và ZnO) nhưng hàm lượng Zn kim loại và ZnO khác nhau (M5: Zn 85%, ZnO 15%; M4:Zn 90%, ZnO 10%) điều này được giải thích do sự khác nhau về môi trường hình thành bột kẽm kim loại. Phương pháp điện phân trong môi trường kiềm bột kẽm kết tủa thu được trên điện cực ở dạng bột xốp, diện tích bề mặt riêng cao nên cần kiểm soát tốt các quá trình rửa NaOH, lọc và sấy để hạn chế quá trình $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ phân hủy tạo ra kết tủa ZnO cũng như hình thành ZnO trong khi sấy do oxy không khí. Với điều kiện sấy chân không (nhiệt độ 85°C , áp suất 0,5atm) sản phẩm bột kẽm kim loại thu được có hàm lượng tương đương với mẫu so sánh M4.

Hình ảnh SEM (a,b) cho thấy sự khác biệt về cấu trúc, hình dáng sản phẩm bột kẽm tạo thành (a: dạng vảy xếp lớp và hình cây; b: dạng hình cầu). Cùng với các kết quả phân tích về tỷ trọng và diện tích bề mặt riêng tỷ trọng thấp hơn (a: $2\text{g}/\text{cm}^3$; b: $3\text{g}/\text{cm}^3$), diện tích bề mặt riêng cao hơn (a: $7,4\text{m}^2/\text{g}$; b: $3,5\text{m}^2/\text{g}$). Điều này rất quan trọng trong các ứng dụng của bột kẽm kim loại như xúc tác, sơn và tách loại tạp chất, v.v. cần có diện tích bề mặt cao để tăng tốc độ phản ứng.

III. ĐỀ XUẤT

Tiến hành nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng ở quy mô lớn hơn (dự án sản xuất thử nghiệm) qua đó đánh giá các thông số tối ưu để tiến tới sản xuất công nghiệp. Thực tế, tại Trung Quốc một số nhà máy đã tiến hành sản xuất bột kẽm kim loại bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm như: nhà máy sản xuất bột kẽm kim loại công suất 1500 tấn/ năm tại Thành phố Côn Minh vận hành chính thức vào tháng 12 năm 2002, 1000 tấn/năm tại Thành phố Hàng Châu vào tháng 7 năm 2007.

Cần có sự thử nghiệm sản phẩm vào lĩnh vực sơn chống ăn mòn và xúc tác để có những so sánh chính xác về việc có thể thay thế sản phẩm bột kẽm kim loại sản xuất bằng phương pháp điện phân trong môi trường kiềm và bột kẽm được sản xuất bằng phương pháp bay hơi trong môi trường khí trơ hiện có trên thị trường hay không.

IV. TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Alan P. Brown, Janet H. Melsenhelder, and Neng-Ping Yao (1983). “The Alkaline Electrolytic Process for Zinc Production” A Critical Evaluation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 22, No. 2. <https://doi.org/10.1021/i300010a020>.

[2] Mao Pu Hu, Diminique L.Piron (1992). “The Effects of Arsenic and Lead Impurities on the Current Efficiency and Deposit Composition in Alkaline Zinc Electrowinning”. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450700319>.

[3] S. Afifi, A. Ebaid, M. Hegazy, and K. Donya. “On the Electrowinning of Zinc from Alkaline Zincate Solutions”. *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 138, Number 7 DOI 10.1149/1.2085902.

[4] S. G€urmen, M. Emre (2003). “A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning”. Istanbul Technical University, [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00081-5).

[5] St-Pierre, J., Piron, D.L (1990). Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities. *J Appl Electrochem* 20, 163–165 <https://doi.org/10.1007/BF01012487>.

[6] Zhang Yucheng, Deng Jinxia, Chen Jun, Yu Ranbo, Xing Xianran. “The Electrowinning of Zinc from Sodium Hydroxide Solutions” , *Hydrometallurgy* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.006>.

[7] Zhao Youcai, Zhang Chenglong, *Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes*, Chapter 9, (2017), doi.org/10.1007/978-3-319-55158-6

