

Tách loại clorua trong kẽm oxit có hàm lượng clorua cao thu hồi từ bụi lò hồ quang điện luyện thép

Trần Ngọc Vượng¹, Phạm Minh Tuấn¹, Vũ Duy Hùng¹,
Nguyễn Đình Đăng^{1*}, Nguyễn Tiến Tùng¹, Trần Đại An²

¹Viện Công nghệ Xạ hiếm, 48 Láng Hạ, phường Láng Hạ, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Cao đẳng Sư phạm Nam Định, 813 Trường Chinh, phường Vị Xuyên, TP Nam Định, tỉnh Nam Định, Việt Nam

Ngày nhận bài 6/5/2022; ngày chuyển phản biện 8/5/2022; ngày nhận phản biện 31/5/2022; ngày chấp nhận đăng 3/6/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả khảo sát quá trình tách loại clorua trong bột kẽm oxit (ZnO) có hàm lượng clorua cao thu hồi từ bụi lò hồ quang điện luyện thép (EAFD) bằng phương pháp hoàn nguyên - oxy hóa bằng lò nung quay. Mẫu nguyên liệu là ZnO có hàm lượng Zn 53%, Pb 12% và Cl 5,2%. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất tách loại clorua như pH, tỷ lệ rắn/lỏng, nhiệt độ và thời gian phản ứng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, hiệu quả tách loại clorua đạt đến 96% với điều kiện hòa tách như sau: tỷ lệ rắn/lỏng (R/L)=1/10, pH 12, nhiệt độ hòa tách 80°C và thời gian hòa tách 120 phút. Nguyên liệu ZnO sau khi tách loại có hàm lượng Zn 55% và hàm lượng clorua giảm xuống còn 0,2% theo khối lượng. Nguyên liệu ZnO sau khi tách loại clorua bằng phương pháp này đạt tiêu chuẩn đưa vào quá trình hòa tách kiềm phục vụ quá trình điện phân thu hồi Zn kim loại dạng bột.

Từ khóa: bụi lò hồ quang điện luyện thép (EAFD), clorua, kẽm oxit.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Hàng năm, quá trình tái chế EAFD có thể cung cấp khoảng 1500-2000 tấn ZnO chất lượng thấp dùng làm nguyên liệu cho sản xuất Zn kim loại và các sản phẩm chứa Zn. Do hàm lượng clorua trong ZnO thu hồi từ EAFD thường rất cao (2-10%) nên cần phải tiến hành xử lý tách loại clorua trước khi sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình chế biến một số sản phẩm chứa Zn, đặc biệt là cho quá trình điện phân Zn kim loại.

Trong quá trình sản xuất Zn kim loại bằng điện phân trong môi trường axit sulfuric, clorua ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất dòng của quá trình điện phân. Tuy nhiên, clorua (và cả florua) gây ăn mòn điện cực, từ đó làm giảm chất lượng sản phẩm Zn sau điện phân do làm tăng hàm lượng chì (Pb) trong sản phẩm Zn kim loại và gây khó khăn cho quá trình bóc tách Zn ở cực dương. Việc tách loại clorua và fluorua trong ZnO nguyên liệu là rất cần thiết, nồng độ clorua và fluorua trong dung dịch điện ly cần giảm xuống dưới 100 mg/l [1-3].

Với quá trình điện phân Zn từ dung dịch hòa tách kiềm, khi nguyên liệu ZnO có chứa clorua nó sẽ đi vào dung dịch điện phân và tích tụ lại. Sau mỗi chu trình điện phân, dung dịch điện ly được tái sử dụng để hòa tan ZnO nguyên liệu cho quá trình điện phân tiếp theo. Theo thời gian, clorua tích tụ dần và hàm lượng clorua trong dung dịch sẽ tăng lên vượt qua giới hạn cho phép. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, với hàm lượng clorua trong dung dịch điện phân trên 20 g/l, chúng sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện phân và giảm chất lượng Zn sản phẩm [2-7]. Do đó, việc tách loại để giảm thiểu hàm lượng clorua trong nguyên liệu ban đầu là cần thiết nhằm tăng số chu kỳ tái sử dụng dung dịch sau điện phân.

Có nhiều nghiên cứu về tách loại clorua trong EAFD đã được công bố [1, 4, 6, 8]. Z. Li và cs (2015) [8] đã tiến hành tách loại

clorua bao gồm một loạt các giai đoạn nung và rửa nước. Quá trình rửa bằng nước có thể loại bỏ hoàn toàn những muối clorua hòa tan trong nước ở tỷ lệ rắn và lỏng là 1:10. Tuy nhiên, những chất không tan trong nước còn lại rất khó khử clorua. Ví dụ, chì clorua tạo thành hydroxyl-halogenua (PbOHCl) và chì clorua cacbonat (Pb₂CO₃Cl₂)... là những chất khó bị loại bỏ khi rửa nước. W.J. Bruckard và cs (2005) [6] thí nghiệm trên bụi lò thép chứa khoảng 2,1% Cl, 23,1% Zn, 27,1% Fe cùng với một lượng nhỏ Pb, Cd, Cr và các tạp chất khác. Bằng cách rửa nước ở nhiệt độ môi trường và pH khoảng 12 trong 60 phút tách loại được 99% clorua với tác nhân điều chỉnh pH là CaO.

Ngoài CaO, những tác nhân khác có thể được sử dụng để điều chỉnh pH nhằm tăng tốc độ, hiệu suất rửa clorua và giảm hàm lượng các tạp chất kim loại Pb, Zn, Fe trong dung dịch như Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄HCO₃ [5]. Một số công trình nghiên cứu tách loại clorua trong EAFD bằng vi sóng cũng đã được công bố [4, 8]. Những nghiên cứu này tiến hành một số thử nghiệm trong phòng thí nghiệm để xác định tính khả thi về mặt kỹ thuật của một phương pháp tách loại clorua mới.

Trong bài báo này, NaOH được sử dụng làm tác nhân để điều chỉnh pH và tách loại clorua nhằm giảm thiểu lượng clorua trong dung dịch điện ly, từ đó tăng hiệu quả của quá trình điện phân thu hồi bột Zn trong môi trường kiềm.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Mẫu nghiên cứu là sản phẩm ZnO thu hồi từ bụi lò luyện thép của Công ty Cổ phần Môi trường Tân Thiên Nhiên (Đồng Nai) theo phương pháp hoàn nguyên - oxy hóa bằng lò nung quay.

*Tác giả liên hệ: Email: nddangtkcn@gmail.com

Removal of zinc oxide with high content of chlorides derived from steel mill electric arc furnace dust

Ngoc Vuong Tran¹, Minh Tuan Pham¹, Duy Hung Vu¹, Dinh Dang Nguyen^{1*}, Tien Tung Nguyen¹, Dai An Tran²

¹Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, 48 Lang Ha Street, Lang Ha Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

²Nam Dinh Pedagogical College,

813 Trung Chinh Street, Vi Xuyen Ward, Nam Dinh City, Nam Dinh Province, Vietnam

Received 6 May 2022; revised 31 May 2022; accepted 3 June 2022

Abstract:

This article presents the investigation results of the chloride removal process in high chloride content zinc oxide (ZnO) derived from steel mill electronic arc furnace dust (EAFD) by oxidation-reduction method. The raw material sample is ZnO with a content of Zn 53%, Pb 12%, and Cl 5.2%. The factors affecting the chloride removal efficiency such as pH, solid/liquid ratio, temperature, and reaction time were investigated. The obtained results showed that the chloride removal efficiency reached up to 96% under the following conditions: solid/liquid ratio = 1/10, pH 12, temperature 80°C, and reaction time of 120 mins. The washed ZnO has a zinc content of 55% and the chloride content is reduced to 0.2% by weight. The ZnO raw material, after removing chloride by this method, meets the required standards for the preparation of electrolytes for zinc electrowinning in an alkaline medium to recover metallic zinc powder.

Keywords: chloride, steel mill electronic arc furnace dust, zinc oxide.

Classification number: 1.4

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Quá trình tách loại clorua được thực hiện trong thiết bị hòa tách có khuấy dung tích 1000 ml, 50 g mẫu được nạp vào bình phản ứng, sau đó bổ sung nước cho đến khi đạt tỷ lệ rắn/lỏng dự kiến và gia nhiệt đến nhiệt độ yêu cầu. Dung dịch NaOH 500 g/l được sử dụng để duy trì pH khối hòa tách. Tốc độ khuấy không đổi ở 300 vòng/phút. Các thí nghiệm được tiến hành nhằm khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng, nhiệt độ, thời gian hòa tách và pH phản ứng đến quá trình tách loại clorua. Hiệu suất tách loại clorua được tính bằng tỷ số giữa lượng clorua đã đi vào dung dịch hòa tách và tổng lượng clorua trong nguyên liệu ban đầu. Nhiễu xạ Rơn-ghen (XRD) của bã rắn sau hòa tách được sử dụng để đánh giá khả năng tách loại clorua của các tạp chất chứa clorua trong mẫu ở các điều kiện phản ứng khác nhau. Thành phần pha của nguyên liệu và các mẫu rắn sau quá trình tách loại clorua được xác định bằng phương pháp XRD trên thiết bị Miniflex 600/Rigaku. Hàm lượng clorua trong bã và dung dịch rửa được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng dung dịch AgNO₃ 0,025 M với chỉ thị K₂CrO₄ 5%. Hàm lượng Zn trong nguyên liệu, dung dịch rửa và bã sau hòa tách được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng dung dịch EDTA 0,05 M và phương pháp quang phổ phát xạ nguồn Plasma cảm ứng (ICP-OES) trên thiết bị ICP-OES Horiba Ultima 2. Hàm lượng Pb,

Fe trong nguyên liệu, dung dịch rửa và bã sau hòa tách được xác định bằng phương pháp ICP-OES trên thiết bị ICP-OES Horiba Ultima 2.

3. Kết quả và bàn luận

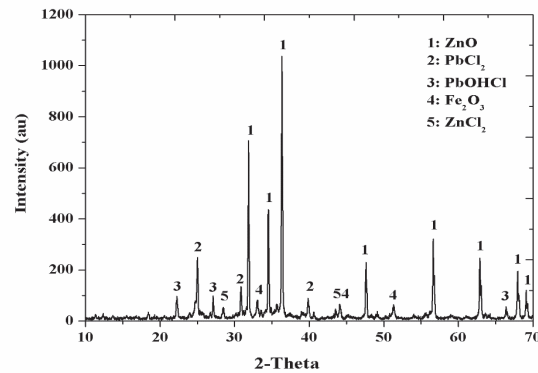
3.1. Đặc trưng của nguyên liệu ZnO

Mẫu nguyên liệu là ZnO sản xuất theo phương pháp hoàn nguyên - oxy hóa bằng lò nung quay, là sản phẩm thu hồi từ quá trình tái chế bụi lò luyện thép. Thành phần chính của nguyên liệu được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng những nguyên tố chính trong nguyên liệu ZnO.

Nguyên tố	Zn	Pb	Fe	Cl
Hàm lượng (%)	53	12	2,1	5,2

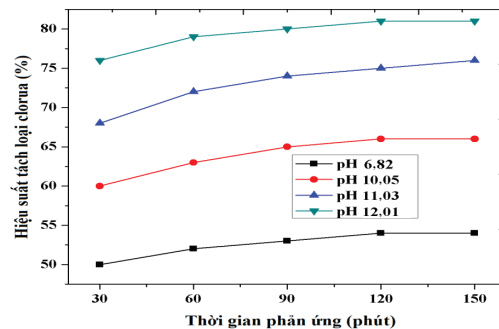
XRD của mẫu nguyên liệu được thể hiện ở hình 1. Kết quả thu được cho thấy, thành phần chính của mẫu nguyên liệu bao gồm ZnO, ZnCl₂, PbCl₂, PbOHCl và Fe₂O₃.



Hình 1. XRD của mẫu ZnO nguyên liệu.

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng tách loại clorua

Nguyên liệu ZnO được hòa tách bằng nước và dung dịch NaOH ở các điều kiện pH khác nhau. Dung dịch sau hòa tách được lọc, phân tích xác định hàm lượng clorua để tính hiệu suất quá trình hòa tách. Kết quả được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH và thời gian đến hiệu suất hòa tách clorua.

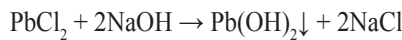
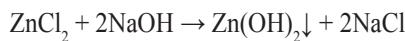
Kết quả thí nghiệm cho thấy, khi hòa tách bằng nước, pH dung dịch là 6,82, hiệu quả tách loại clorua tương đối thấp, khoảng 54% sau thời gian phản ứng 120 phút. Điều này có thể giải thích rằng, ở pH 7 chỉ có muối ZnCl₂ có độ tan trong nước tốt sẽ đi vào dung dịch,

còn các muối clorua của Pb có độ tan kém như $PbCl_2$ ($K_{sp} = 1,6 \times 10^{-5}$ ở $20^\circ C$) hay không tan $Pb(OH)Cl$ ($K_{sp} = 10^{-13,377}$) dẫn đến hiệu quả tách loại clorua thấp. Đồng thời, ở pH 7, khi $ZnCl_2$ trong nguyên liệu tan trong dung dịch hòa tách kèm theo một lượng Zn đi vào dung dịch nên gây tổn thất Zn (bảng 2).

Bảng 2. Thành phần dung dịch khi rửa tách loại clorua.

Dung dịch sau rửa	Hàm lượng các nguyên tố (ppm)			
	Zn	Pb	Fe	Cl
Dung dịch rửa bằng nước (pH 6,82)	520	12	60	2800
Dung dịch rửa bằng NaOH ở pH 12,01	2,2	0,1	0,1	4300

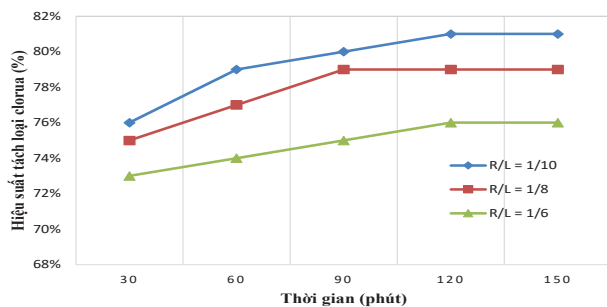
Để hạn chế tổn thất Zn trong quá trình tách loại clorua, dung dịch NaOH được sử dụng để hạn chế Zn chỉ tan vào dung dịch theo các phản ứng sau:



Khi pH 12, hàm lượng Zn trong dung dịch sau rửa chỉ còn 2,2 ppm và hàm lượng clorua lên đến 4300 ppm (bảng 2). Clorua được rửa trôi dưới dạng muối NaCl, các kim loại sẽ được giữ lại dưới dạng kết tủa hydroxit. Như vậy, khi tách clorua bằng dung dịch NaOH, Zn được giữ lại gần như hoàn toàn trong bã, chỉ có clorua tan vào dung dịch, hiệu quả tách loại clorua khi sử dụng NaOH tăng lên. Kết quả thu được cũng cho thấy, hiệu quả tách loại clorua tăng lên khi thời gian hòa tách tăng lên, tuy nhiên độ tăng không nhiều khi thời gian hòa tách lên đến 120 phút.

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng

Clorua trong nguyên liệu ZnO được hòa tách bằng dung dịch NaOH (pH 12) ở các điều kiện tỷ lệ rắn/lỏng và thời gian khác nhau. Kết quả được thể hiện ở hình 3.



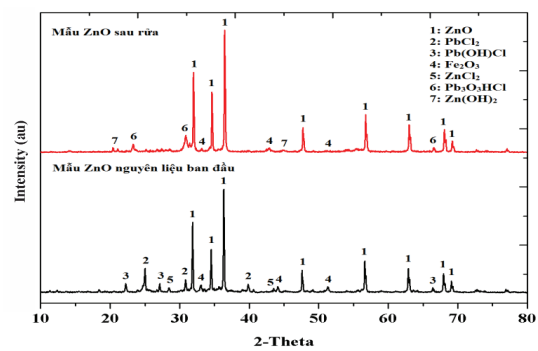
Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng (R/L) đến hiệu suất hòa tách clorua.

Kết quả thu được cho thấy, khi tỷ lệ rắn/lỏng giảm, hiệu quả tách loại clorua tăng. Khi hòa tách ở tỷ lệ rắn/lỏng lớn, độ tan của các muối clorua trong dung dịch sẽ thấp hơn làm giảm hiệu quả tách loại clorua. Tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10 phù hợp cho quá trình thực hiện tách loại clorua. Hiệu suất tách loại clorua cũng tăng lên theo thời gian phản ứng, khi thời gian phản ứng lên đến 120 phút thì hiệu quả hầu như không tăng. Bảng 3 thể hiện thành phần chính trong nguyên liệu trước và sau khi rửa ở pH 12, tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10 ở nhiệt độ thường. Kết quả cho thấy, hàm lượng Zn trong bã rắn sau rửa tăng lên 55% và hàm lượng clorua trong nguyên liệu giảm từ 5,2 xuống còn 1,0% (bảng 3).

Bảng 3. Thành phần nguyên liệu ZnO trước và sau khi rửa.

Mẫu	Thành phần (% khối lượng)			
	Zn	Pb	Fe	Cl
ZnO ban đầu	53	12	2,1	5,2
ZnO sau rửa	55	12,5	2,7	1,0

Kết quả bảng 3 cho thấy, khi không gia nhiệt, quá trình rửa clorua với tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10 kết hợp với sử dụng dung dịch NaOH để điều chỉnh pH 12, hàm lượng clorua trong mẫu ZnO giảm từ 5,2 xuống đến 1,0%, hiệu suất tách loại clorua đạt khoảng 81%. Kết quả XRD ở hình 4 cho thấy, trong bã sau rửa, clorua tồn tại ở dạng Pb_3O_3HCl không hòa tan nên hiệu quả tách loại clorua chỉ đạt khoảng 81%.



Hình 4. XRD của mẫu ZnO trước và sau khi rửa.

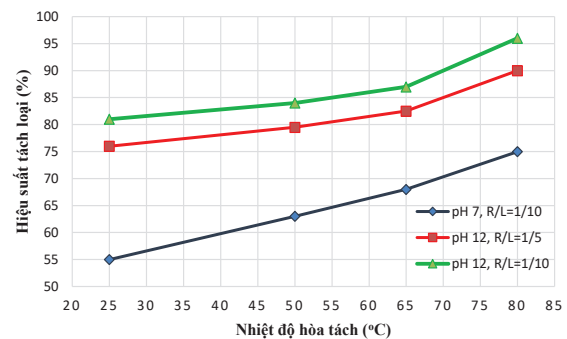
3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tách loại clorua được trình bày ở bảng 4 và hình 5-7.

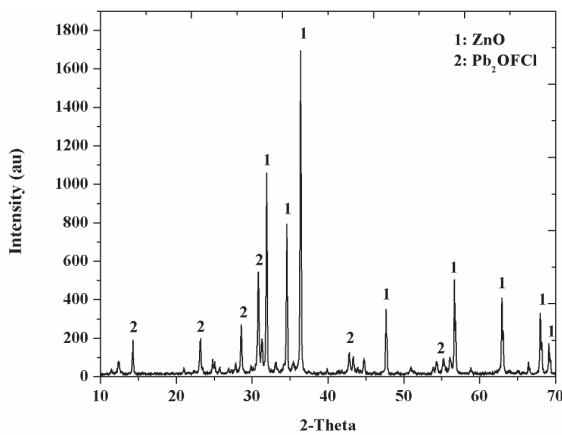
Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả tách loại clorua.

Nhiệt độ (°C)	Hiệu quả tách loại					
	pH 7, R/L=1/10		pH 12, R/L=1/5		pH 12, R/L=1/10	
	Cl (%)	Zn (%)*	Cl (%)	Tiêu hao NaOH (%)**	Cl (%)	Tiêu hao NaOH (%)**
25	55	0,95	76	4,5	81	6,0
50	63	1,01	79,5	4,5	84	6,0
65	68	1,04	82,5	4,5	87	6,0
80	75	1,08	90	4,5	96	6,0

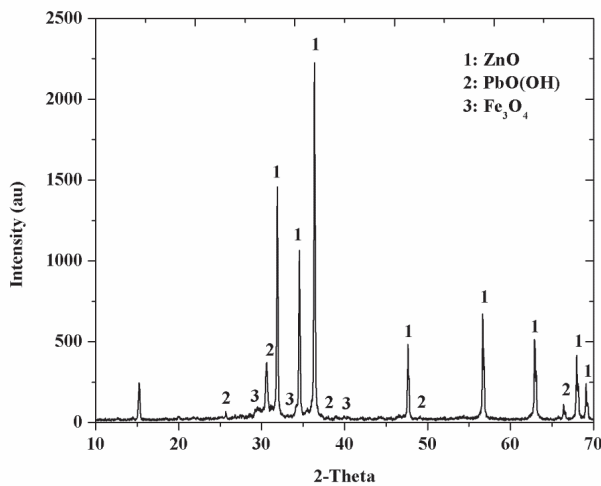
*: lượng Zn bị hòa tan, mất theo dung dịch hòa tách; **: tỷ lệ (%) khối lượng giữa lượng NaOH sử dụng và khối lượng ZnO nguyên liệu.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả tách loại clorua.

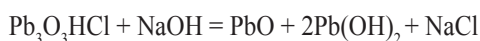
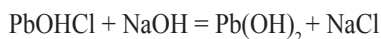


Hình 6. XRD mẫu sau rửa nước (pH 7, R/L=1/10, 80°C, 2 giờ).



Hình 7. XRD mẫu sau rửa bằng dung dịch NaOH (pH 12, R/L=1/10, 80°C, 2 giờ).

Từ các kết quả thí nghiệm cho thấy, khi nhiệt độ hòa tách tăng, hiệu quả tách loại clorua tăng lên rõ rệt. Ở nhiệt độ nâng cao, độ tan của các hợp chất chứa clorua trong nguyên liệu tăng lên, ngay cả khi hòa tách nước (pH 7) thì hiệu quả tách loại clorua cũng đạt đến 75%. Hợp chất chứa clorua duy nhất không bị hòa tan là Pb_2OCl_2 (hình 7). Khi tách loại clorua ở nhiệt độ nâng cao cùng với việc sử dụng dung dịch NaOH để duy trì pH khối phản ứng ở pH 12, quá trình tách loại clorua gần như hoàn toàn, đồng thời Zn được giữ lại trong bã rắn. Điều này có thể được giải thích rằng các muối Pb không tan (Pb_3O_3HCl , $PbOCl_2$, $PbOHCl$) phản ứng với NaOH ở nhiệt độ cao để tạo ra NaCl là chất dễ tan theo phản ứng sau:



Như vậy, dung dịch NaOH vừa có vai trò giảm thiểu tổn thất Zn, vừa hỗ trợ quá trình phá vỡ cấu trúc các tạp chất chứa clorua của Pb nên quá trình tách loại clorua xảy ra gần như hoàn toàn (hình 7).

Với tỷ lệ rắn/lỏng 1/10 ở 80°C và thời gian hòa tách 2 giờ, hiệu quả tách loại clorua đạt 96%. Điều này làm giảm hàm lượng clorua có trong dung dịch sau điện phân và giúp tăng số lần tuần hoàn dung dịch hòa tách, qua đó làm tăng hiệu quả của quá trình điện phân thu hồi Zn kim loại dạng bột trong môi trường kiềm.

4. Kết luận

Clorua trong nguyên liệu ZnO ban đầu tồn tại ở các dạng $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $Pb(OH)Cl$. Ở nhiệt độ thường, khi sử dụng NaOH để duy trì khối phản ứng hòa tách clorua pH 12, hiệu suất tách loại clorua đạt 81% khi hòa tách với tỷ lệ rắn/lỏng 1/10, thời gian phản ứng 120 phút. Clorua nằm lại trong bã ở dạng Pb_3O_3HCl chiếm 1,0% theo khối lượng. Hiệu quả hòa tách clorua tăng khi nhiệt độ hòa tách tăng lên. Bằng phương pháp sử dụng NaOH để duy trì môi trường hòa tách ở pH 12, Zn được thu hồi gần như hoàn toàn sau quá trình tách loại clorua. Hiệu suất tách loại clorua đạt đến 96% khi hòa tách ở nhiệt độ 80°C, tỷ lệ rắn/lỏng 1/10, pH 12 và thời gian hòa tách 120 phút. Lượng NaOH chi phí cho quá trình tách loại clorua phụ thuộc vào thành phần tạp chất và cấu trúc tinh thể của các tạp chất chứa clorua trong nguyên liệu, đối với mẫu thử nghiệm trong nghiên cứu này, lượng NaOH tiêu tốn tương đương với khối lượng của clorua chứa trong mẫu (khoảng 5,5%).

Nguyên liệu ZnO sau khi tách loại clorua đủ tiêu chuẩn sử dụng để làm tăng hiệu quả quá trình điện phân thu hồi Zn kim loại dạng bột trong môi trường kiềm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F.C. Sahin, B. Derin, O. Yucel (2000), "Chloride removal from zinc ash", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **29(5)**, pp.224-230, DOI: 10.1034/j.16000692.2000.d01-26.x.
- [2] G.D. Zhao, Q. Liu (2011), "Effects of impurities ions on zinc electrowinning process in alkaline leaching", *International Conference on Biology, Environment and Chemistry*, IPCBEE, **1**, IACSIT Press, Singapore.
- [3] H. Fukubayashi (1972), "The effect of impurities and additives on the electrowinning of zinc", *Doctoral Dissertation, Department of Materials Science and Engineering*, University of Missouri-Rolla, pp.18-22.
- [4] M.A. Yuan, Z.X. Mei, P.J. Hui, et al. (2017), "Dechlorination of zinc oxide dust derived from zinc leaching residue by microwave roasting in a rotary kiln", *Braz. J. Chem. Eng.*, **34(1)**, pp.193-202, DOI: 10.1590/01046632.20160331s00003530.
- [5] S. Liu, S. Yang, T. Luo, et al. (2022), "Removal of halogens from Pb-bearing dust by alkaline washing", *Hydrometallurgy*, **209**, DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105838.
- [6] W.J. Bruckard, K.J. Davey, T. Rodopoulos, et al. (2005), "Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts", *Int. J. Miner. Process.*, **75(1-2)**, pp.1-20, DOI: 10.1016/j.minpro.2004.04.007.
- [7] Z. Youcai, Z. Chenglong (2017), "Pollution control and resource reuse for alkaline hydrometallurgy of amphoteric metal hazardous wastes", *Handbook of Environmental Engineering*, DOI: 10.1007/978-3-319-55158-6.
- [8] Z. Li, L. Zhang (2015), "Removal of fluorides and chlorides from zinc oxide fumes by microwave sulfating roasting", *High Temp. Mater. Proc.*, **34(6)**, pp.563-569, DOI: 10.1515/htmp-2014-0109.