

THU HỒI CHÌ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN TRONG DUNG DỊCH AMIN HỮU CƠ

LEAD RECOVERY FROM LEAD-ACID BATTERY PASTE BY ELECTROLYSIS IN AMINE/SULFURIC ACID SOLUTIONS

Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Thị Phương Thoa, Trần Văn Mẫn

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: ntpthoa@hcmuns.edu.vn

TÓM TẮT

Dung dịch amin hữu cơ trong axit sunphuric được sử dụng để hòa tan bã bột cao chì phế thải của quá trình sản xuất ắc quy Đồng Nai. Kết quả cho thấy hiệu suất hòa tách tăng khi tăng lượng amin hữu cơ và đạt giá trị ổn định khoảng 94% ở nồng độ amin hữu cơ lớn hơn 115 g/l. Ảnh hưởng của hàm lượng H_2SO_4 , tỉ lệ mol amin hữu cơ/ H_2SO_4 cũng được khảo sát để xác định dung dịch tối ưu cho mục đích hòa tách bột bã cao chì.

Dung dịch sau hòa tách ổn định trong khoảng pH = 9,5 - 10,0 và có thể sử dụng cho quá trình tái thu hồi chì bằng phương pháp thủy luyện - điện phân với mật độ dòng catốt $25mA/cm^2$ ở nồng độ Pb^{2+} khoảng 0,5 mol/l, trong thời gian 4 giờ khi có mặt phụ gia.

ABSTRACT

The mixtures of an amine and sulfuric acid were used to dissolve the waste paste from lead acid battery manufacturing process. Lead paste extracting efficiency increased with the increasing of amine concentration up to 115 g/l, and reached the stable value of 94% beyond this concentration of amine. Influence of H_2SO_4 concentration and molar ratio amine/ H_2SO_4 were also examined to find the optimal dissolution conditions for extracting lead from the paste.

The pH of obtained solutions was almost unchangeable (9.5 to 10.0). These solutions, containing 0,5 mol/l Pb^{2+} , can be directly used for lead recovery by electrodeposition with cathodic current density of $25mA/cm^2$ in the presence of an additive.

1. GIỚI THIỆU

Việc tái chế chì từ ắc quy chì axit đã được thế giới quan tâm từ rất lâu và đã có nhiều công nghệ cho phép thu hồi chì gần như hoàn toàn từ bột cao chì trong ắc quy phế thải [1]. Trong phương pháp hòa luyện cao chì được trộn với các chất khử rắn như carbon, lưu huỳnh... và nung ở nhiệt độ trên $6000C$ để khử PbO , $PbSO_4$, PbO về chì kim loại. Nhược điểm của phương pháp này là gây ô nhiễm môi trường do sinh ra các chất khí ô nhiễm SO_2 , CO và hơi chì kim loại ảnh hưởng xấu đến môi trường và sức khỏe con người (gây sẩy thai, quái thai, ung thư, viêm phổi cấp tính ...) và sản phẩm chì thu được không tinh khiết phải tinh chế mới có thể sử dụng. Ở các nước tiên tiến, khối

chì từ các lò hòa luyện được xử lý, tuy nhiên công nghệ xử lý phức tạp và làm tăng chi phí sản xuất lên nhiều. Trong phương pháp thủy luyện - điện phân cao chì được chuyển thành các hợp chất tan của Pb^{2+} rồi sau đó điện phân để thu hồi chì. Khó khăn lớn nhất của phương pháp điện phân là tìm kiếm dung dịch có khả năng hòa tách bột cao chì. Ở Việt Nam hiện nay, để hòa tách bột cao ắc quy chì thường đi qua giai đoạn cacbonat hóa và sau đó tiến hành điện phân trong dung dịch axit H_2SiF_6 để thu hồi chì. Tuy nhiên, phương pháp này có khuyết điểm là các ligand chứa flo bị phân hủy tạo ra HF gây ô nhiễm môi trường.

Trong quá trình sản xuất ắc quy chì axit ở nhà máy ắc quy Đồng Nai, bột cao chì không đủ tiêu chuẩn hoặc bột cao chì hỏng bị loại bỏ

dưới dạng chất thải rắn. Chất thải rắn này có thành phần đơn giản hơn bã thải của ắc quy chì axit, chủ yếu là PbO và PbSO₄ và không chứa PbO₂. Khối lượng bột cao chì hỏng tại Nhà máy khá lớn, có thể lên tới vài tấn/tháng.

Trong công trình này chúng tôi đã chọn một amin hữu cơ, có khả năng tạo phức chelat rất tốt với một số ion kim loại như Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ [5,6]. Ở Việt Nam, amin này được dùng phổ biến và khá rẻ. Công trình này khảo sát khả năng hòa tách bột cao chì phế thải bằng hệ amin-H₂SO₄.

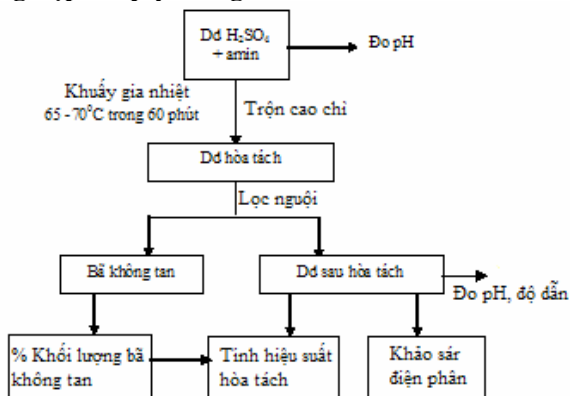
2. THỰC NGHIỆM

Bột cao chì phế thải ở dạng rắn có thành phần chủ yếu là PbSO₄ và PbO được cung cấp bởi Nhà máy ắc quy Đồng Nai. Hóa chất sử dụng là H₂SO₄ (TQ) d = 1,84 (độ tinh khiết 98%), amin loại công nghiệp.

Các thí nghiệm được tiến hành với thể tích dung dịch mẫu là 200ml. Sơ đồ quy trình hòa tách – điện phân thu hồi chì từ bột cao chì được cho trong **Hình 1**. Axit sunphuric, amin được hòa tan vào nước sau đó được trộn lẫn nhau tạo thành dung dịch H₂SO₄ + amin. Hòa tan cao chì vào dung dịch này, khuấy liên tục trong 60 phút ở nhiệt độ 65 – 75^oC. Dung dịch sau khuấy (dung dịch hòa tách) được để nguội và lọc để thu dung dịch sau hòa tách. Phần bã không tan sau lọc được rửa nước cất đến pH không đổi, đem sấy ở 70^oC đến khối lượng không đổi và cân để tính hiệu suất hòa tách. Hiệu suất hòa tách được tính theo công thức:

$$H = \frac{m_{\text{paste}} - m_{\text{paste không tan}}}{m_{\text{paste}}} \quad (1)$$

Hình 1: Sơ đồ hòa tách bột cao chì của Xí nghiệp Ắc quy Đồng Nai



pH của dung dịch trước hòa tách và sau hòa tách được đo trên máy pH hiệu Consort C830. Độ dẫn điện của dung dịch sau hòa tách đo bằng máy đo độ dẫn hiệu Jenway 4310.

Dung dịch sau hòa tách được khảo sát điện phân thu hồi trên máy chỉnh lưu BIELIT. Catốt và anốt bằng thép inox dạng tròn đặt cách nhau 5cm. Thể tích dung dịch điện phân khoảng 3 lít. Dung dịch điện phân được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ với tốc độ khuấy 1100 vòng/phút. Chúng tôi lần lượt khảo sát ảnh hưởng của mật độ dòng catot, thời gian, nồng độ dung dịch phức và hàm lượng phụ gia đến hiệu suất dòng và chất lượng của lớp kết tủa chì.

Lượng chì kết tủa lý thuyết được tính theo công thức Faraday:

$$m_{\text{Pb}}^{\text{lt}} = \frac{AIt}{nF} \quad (2)$$

với F - hằng số Faraday; n - số electron trao đổi; I - cường độ dòng (A); t - thời gian điện phân (s)

Từ lượng chì kết tủa thực tế m_{Pbtt} tính được hiệu suất dòng:

$$H = \frac{m_{\text{Pb}}^{\text{tt}} - m_{\text{Pb}}^{\text{lt}}}{m_{\text{Pb}}^{\text{lt}}} \times 100\% \quad (3)$$

Nồng độ ion Pb²⁺ trong dung dịch được xác định bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp với EDTA, chỉ thị xylenol cam (XC), trong môi trường đệm acetat pH = 5 [7], với phản ứng chuẩn độ:



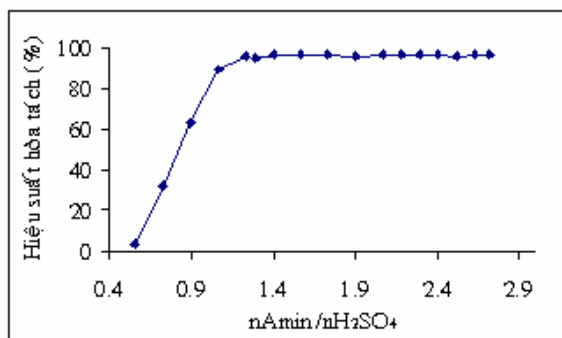
Chỉ thị XC đổi màu từ đỏ tím sang vàng chanh.

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Khả năng hòa tan của bột cao chì theo nồng độ amin

Mỗi thí nghiệm dùng 200ml dung dịch với nồng độ H₂SO₄ không đổi 60 g/l, nồng độ amin thay đổi từ 50 g/l đến 300 g/l. **Hình 2** biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hòa tách cao chì theo nồng độ amin.

Hình 2: Khả năng hòa tan của cao chì theo tỉ lệ số mol amin /H₂SO₄ ở hàm lượng H₂SO₄ không đổi 60g/l.



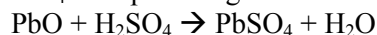
Bảng 1: Các thông số thí nghiệm khảo sát quá trình hòa tan bột cao chì theo nồng độ amin tại nồng độ H₂SO₄ 60 g/l

Nồng độ amin (g/l)	mol amin /mol axit	pH		Độ tan bột cao (g/l)	Hiệu suất hòa tách H (%)
		trước hòa tách	sau hòa tách		
50	0,559	2,52	7,28	3,25	3,22
65	0,727	6,19	7,48	31,70	31,82
80	0,895	8,01	7,70	37,00	62,72
95	1,063	8,63	7,95	89,15	89,78
110	1,231	9,10	9,00	92,25	95,92
115	1,286	9,29	9,34	94,38	95,10
125	1,398	9,40	9,58	95,50	96,18
140	1,566	9,56	9,79	95,85	96,53
155	1,734	9,68	9,96	96,00	96,68
170	1,902	9,74	10,14	95,00	95,67
185	2,070	9,84	10,19	95,55	96,27
195	2,182	9,87	10,24	95,75	96,47
205	2,293	9,91	10,31	95,50	96,22
215	2,405	9,96	10,34	95,50	96,22
225	2,517	9,99	10,40	95,25	95,97
235	2,629	10,14	10,45	95,60	96,37
245	2,741	10,09	10,45	95,45	96,17

Hình 1 cho thấy khi tăng tỉ lệ mol amin /H₂SO₄, độ hòa tan của cao chì tăng dần, đến khi nồng độ amin lớn hơn 110g/l, tương ứng với tỉ lệ mol amin /H₂SO₄ = 1,23 hiệu suất hòa tách cao chì không tăng thêm, dao động ổn định trong khoảng 96%. Từ kết quả này, chúng tôi chọn tỉ lệ mol amin /H₂SO₄ = 1,2865 tương ứng với nồng độ amin 115 g/l để khảo sát các thí nghiệm tiếp theo.

Các thí nghiệm ở nồng độ amin nhỏ hơn 50g/l tương ứng với các tỉ lệ mol amin /H₂SO₄ < 0,559 cho thấy cao chì không tan, thậm chí khối lượng bã sau lọc cao hơn khối lượng cao

sử dụng để hòa tách. Điều này có thể giải thích là ở pH quá thấp PbO trong cao chì bị chuyển thành PbSO₄ theo phản ứng:



Lượng PbSO₄ không tan và nằm lại trong thành phần bã rắn.

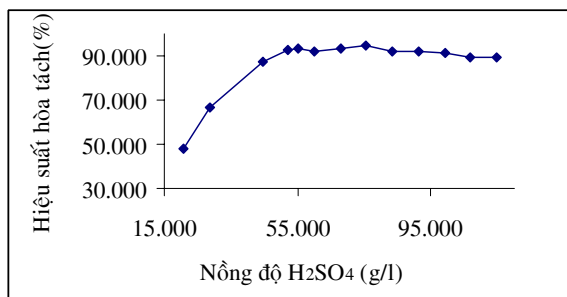
3.2. Khả năng hòa tan bột cao chì theo nồng độ H₂SO₄ ở tỉ lệ mol Amin /H₂SO₄ không đổi.

Tỉ lệ mol amin/H₂SO₄ được dùng là 1,2865. Mỗi thí nghiệm dùng 200ml dung dịch. Nồng độ H₂SO₄ thay đổi từ 20,870 g/l đến 114,785 g/l. Các thông số thí nghiệm được cho ở Bảng 2.

Bảng 2: Các thông số thí nghiệm khảo sát quá trình hòa tan của cao chì theo nồng độ H₂SO₄ ở tỉ lệ mol amin /H₂SO₄ không đổi.

Nồng độ Amin hữu cơ (g/l)	Nồng độ H ₂ SO ₄ (g/l)	Hiệu suất hòa tách (%)	pH		Độ dẫn (mS)
			trước hòa tách	sau hòa tách	
40,0	20,9	48,00	9,13	9,68	12,13
55,0	28,7	66,80	9,16	9,54	15,09
85,0	44,4	87,56	9,23	9,32	20,93
100,0	52,2	92,75	9,25	9,33	22,75
105,4	55,0	93,65	9,27	9,33	23,96
115,0	60,0	91,99	9,29	9,34	24,29
130,0	67,8	93,35	9,36	9,44	24,86
145,0	75,7	94,51	9,34	9,37	26,30
160,0	83,5	92,29	9,35	9,40	26,98
175,0	91,3	91,94	9,37	9,40	27,36
190,0	99,1	91,18	9,41	9,43	27,55
205,0	107,0	89,12	9,48	9,45	27,36
220,0	114,8	89,12	9,44	9,47	27,17

Hình 2: Hiệu suất hòa tách cao chì theo nồng độ H₂SO₄ ở tỉ lệ mol amin /H₂SO₄ không đổi.



Hình 2 cho thấy ở tỉ lệ mol amin /H₂SO₄ = 1,2865 khi tăng nồng độ H₂SO₄, độ hòa tan của cao chì tăng dần, đến nồng độ H₂SO₄ trên 52g/l, độ hòa tan của cao chì hầu như không tăng mà có xu hướng giảm dần. Từ các kết quả trên, chúng tôi chọn nồng độ H₂SO₄ 55 g/l cho các thí nghiệm tiếp theo.

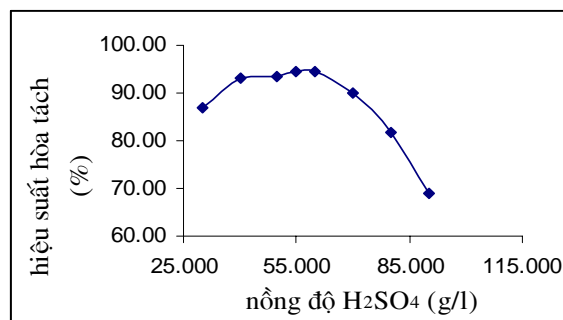
3.3. Khả năng hòa tan bột cao chì theo nồng độ H₂SO₄ ở nồng độ amin không đổi.

Mỗi thí nghiệm dùng 200ml dung dịch với nồng độ amin không đổi 115 g/l, nồng độ H₂SO₄ thay đổi từ 30 g/l đến 90 g/l. Hình 2 biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất hòa tách cao chì theo nồng độ amin hữu cơ.

Bảng 3: Các thông số thí nghiệm khảo sát quá trình hòa tan của cao chì theo nồng độ H₂SO₄ ở nồng độ amin không đổi.

Nồng độ H ₂ SO ₄ (g/l)	Hiệu suất hòa tách (%)	pH		Độ dẫn (mS)
		trước hòa tách	sau hòa tách	
30	86,75	10,00	11,43	14,69
40	93,80	9,79	10,43	18,53
50	93,60	9,59	9,86	22,18
55	94,48	9,48	9,61	23,90
60	94,40	9,34	9,68	25,07
70	89,87	9,02	8,68	27,78
80	81,81	8,49	7,84	29,09
90	69,01	7,89	7,45	29,28

Hình 3: Hiệu suất hòa tách cao chì theo nồng độ H₂SO₄ ở nồng độ amin không đổi 115 g/l.



Từ Hình 3, ở nồng độ amin không đổi 115 g/l, khả năng hòa tan của cao chì đạt giá trị cực đại trong khoảng nồng độ H₂SO₄ từ 50 g/l đến 60 g/l. Do đó, chúng tôi chọn nồng độ H₂SO₄ 55 g/l cho các thí nghiệm về sau.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian điện phân

Dung dịch sau hòa tách được điện phân từ 1 giờ đến 8 giờ ở nồng độ Pb²⁺ ban đầu khoảng 0,5 mol/l, hàm lượng phụ gia 45g/l, mật độ dòng i_c = 25mA/cm², khuấy với tốc độ 1100 vòng/phút. Các thông số điện phân được trình bày tại Bảng 4.

Bảng 4: Các thông số điện phân khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Thời gian (h)	Hiệu suất dòng (%)	pH	Độ dẫn (mS)	Chất lượng lớp kết tủa
1	97,00	9,63	27,1	Bóng, mịn
2	98,30	9,62	27,2	Bóng, mịn
3	97,30	9,68	26,6	Bóng, mịn
4	97,20	9,69	28,1	Bóng, mịn
8	60,00	9,59	29,4	Thô

Bảng 4 cho thấy, khi điện phân thời gian quá lâu (trên 5 giờ), hiệu suất dòng có xu hướng giảm dần. Mặt khác, lớp chì kết tủa rất thô, hình nhánh cây. Đối với phức hợp polyamine, động học khuếch tán đóng vai trò chủ yếu [3], do đó, khi điện phân quá lâu, nồng độ Pb²⁺ giảm, tại catốt quá trình điện phân nước trở nên cạnh tranh làm ảnh hưởng xấu đến lớp chì kết tủa và hao phí điện năng. Từ kết quả này, chúng tôi chọn thời gian điện phân 4 giờ để nghiên cứu các thông số tiếp theo của quá trình điện phân.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+}

Chọn thời gian điện phân 4 giờ, chúng tôi tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} trong khoảng từ 0,2 đến 0,5 mol/l, mật độ dòng catốt $i_c = 25A/cm^2$, khuấy với tốc độ 1100 vòng/phút, phụ gia 45g/l. Chúng tôi đã khảo sát nồng độ dưới 0,2 mol/l, tuy nhiên, lớp kết tủa chì rất xấu, nhiều râu, ngấm nước mạnh, rất khó sấy khô. Với những nồng độ trên 0,5 mol/l, chúng tôi không khảo sát do dung dịch trở nên quá bão hòa.

Bảng 5: Ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} đến quá trình điện phân

Nồng độ Pb^{2+} (mol/l)	Hiệu suất dòng (%)	pH	Độ dẫn (mS)
0,2	91,8	9,46	13,69
0,3	97,2	9,58	21,7
0,4	97,2	9,63	25,1
0,5	97,2	9,69	28,1

Như vậy, khi tăng nồng độ Pb^{2+} , độ dẫn của dung dịch tăng với hiệu suất dòng đạt giá trị rất cao. Từ kết quả này, chúng tôi chọn dung dịch có nồng độ $Pb^{2+} = 0,5$ mol/l để làm dung dịch điện phân thu hồi.

3.6. Ảnh hưởng của mật độ dòng

Bảng 6 : Ảnh hưởng của mật độ dòng catốt đến quá trình điện phân

Mật độ dòng catốt i_c (mA/cm ²)	Hiệu suất dòng (%)	pH	Độ dẫn (mS)	Chất lượng lớp kết tủa
15	98,83	9,69	26,8	Bóng, mịn
20	96,93	9,69	27,3	Bóng, mịn
25	98,07	9,74	25,6	Bóng, mịn
30	97,22	9,64	27,5	Thô

Ảnh hưởng của mật độ dòng catốt đến quá trình điện kết tủa chì từ dung dịch sau hòa tách được khảo sát trong khoảng mật độ dòng từ 15mA/cm² đến 30mA/cm². Từ Bảng 6, khi i_c tăng đến 30mA/cm², lớp chì kết tủa mọc râu, thô (dù có mặt phụ gia). Khi mật độ dòng tăng, phản ứng khử ion Pb^{2+} xảy ra trên bề mặt rất nhanh, chính sự kết tinh kim loại quá nhanh

làm cho bề mặt lớp kết tủa thô, mọc râu. Từ đó, mật độ dòng tối ưu nhất được chọn là 25mA/cm².

3.7. Ảnh hưởng của một số loại phụ gia

Lớp kết tủa chì từ dung dịch phức nếu không có phụ gia sẽ mọc râu rất nhiều. Lớp râu này ngày càng dày làm cho lớp chì kết tủa trở nên ngấm nước, gây khó khăn rất lớn cho quá trình sấy khô. Đặc biệt, lớp kết tủa nhanh chóng bị chuyển thành lớp oxit PbO có màu vàng. Để khắc phục hiện tượng mọc râu, dung dịch cần phải được cho thêm phụ gia. Một số hệ phụ gia xi mạ quen thuộc đã được khảo sát như: gelatin, butadiol 1,4, cumarin ... Tuy nhiên, chỉ có một loại phụ gia có khả năng san bằng lớp kết tủa tốt nhất ở nồng độ 45g/l. Điều này có thể giải thích do Pb^{2+} có khả năng tạo phức rất tốt với phụ gia đã được chọn, làm giảm quá trình kết tủa ở ạt của Pb trên bề mặt catốt.

KẾT LUẬN

- Hỗn hợp dung dịch amin và H_2SO_4 có thể được sử dụng như một dung dịch hòa tách hữu hiệu bột cao chì ac quy phế thải.
- Đã khảo sát quá trình hòa tan bột cao acquy chì phế thải trong hỗn hợp chứa 20 – 245 g/l amin và 30 – 120 g/l H_2SO_4 .
- Hiệu suất hòa tan tốt nhất bột cao chì đạt khoảng 95% trong hỗn hợp dung dịch chứa 55 g/l H_2SO_4 , 115 g/l amin với độ tan khoảng 95g cao chì/ 1 lít dung dịch.
- Dung dịch sau hòa tách có pH dao động nhỏ trong khoảng 9,5 và hoàn toàn thích hợp cho quá trình điện phân thu hồi chì.
- Dung dịch sau hòa tách có thể được dùng trực tiếp làm dung dịch điện phân thu hồi chì .
- Chất lượng Pb kết tủa tốt nhất nhận được trong điện phân dung dịch sau hòa tách có nồng độ Pb^{2+} 0,5 mol/l, phụ gia 45g/l, ở mật độ dòng catốt 25mA/cm². Thời gian điện phân tối ưu trong khoảng 4 giờ.
- Có thể dùng hệ phức AMIN – H_2SO_4 để thu hồi chì từ ắc quy chì axit phế thải.

MỤC LỤC THAM KHẢO

- Linda Gaines, Margaret Singh, Impact of EV battery production and recycling, Technical Women's Symposium, 1996.

2. Hà Văn Hồng, Vũ Xuân Biết, Nguyễn Hoài Nam, Nguyễn Ánh Mai, Tái sinh hợp kim Pb-Sb và bột hoạt từ phế liệu acquy bằng phương pháp thủy luyện, Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu, Sở KH-CN và MT Tp HCM, 2001.
3. Trần Văn Mẫn, Nguyễn Thị Phương Thoa, Nguyễn Hoàng Duy, Quá trình phóng điện của ion chì trong dung dịch phức cacbonat -DETA, Tập 41, Số 3, trang 36-42, 2003.
4. Nguyễn Thị Phương Thoa, Trần Văn Mẫn, Khả năng điện phân thu hồi chì bằng dung dịch phức carbonat – diethylenetriamine, Tạp chí Hóa Học Việt Nam, Tập 41, Số 2, trang 84-88, 2003.
5. S. Kelebek, C. Tukul, The effect of sodium metabisulfite and triethylenetetramine system on pentlandite – pyrrhotite separation, Department of Mining Engineering, Queen's University, Canada.
6. Hasine Kasgoz, Saadet Ozgumus, Murat Orbay, Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Instabul University, Avcilar Campus, Turkey.
7. Cù Thành Long, Phân Tích Định Lượng, ĐH KHTN TpHCM 1999.