

PHƯƠNG PHÁP HOÀ TÁCH THU HỒI TRIỆT ĐỂ NIKEN TRONG BÃ THẢI CÔNG NGHIỆP MẠ ĐIỆN NIKEN

Đến Tòa soạn 10-6-2009

PHẠM ĐỨC THẮNG, NGÔ HUY KHOA, ĐỖ THỊ DUYÊN, NGUYỄN PHÚC HẢI,
NGUYỄN THỊ KIM CHI

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

The article describes the nickel recovery process by using dissolving method in order to dissolve alternately the hydroxide typed indissoluble ones from Nickel contained galvanization waste. The ICP-MS results show that, after some dissolving steps at room temperature the last one with boiling temperature at 100°C permits to recovery almost whole of nickel quantity. In this case the nickel recovery rate can reach up to 98.61%. Thus for better recovery efficiency the process should be rather conducted at 100°C than at room temperature.

I - GIỚI THIỆU

Hiện nay ở nước ta có nhiều cơ sở sản xuất có các dây chuyền mạ điện với công suất lớn, hàng năm phát sinh ra hàng ngàn tấn bã thải công nghiệp. Bã thải mạ điện là chất thải nguy hại do chứa rất nhiều các nguyên tố kim loại nặng như Ni, Cr, Cu, Zn... Theo quy định của nhà nước, các chất thải nguy hại đều phải được xử lý hoặc được lưu giữ trong các điều kiện quản lý chặt chẽ để tránh nguy cơ phát tán gây ô nhiễm môi trường, môi sinh [1]. Tuy nhiên, một số nguyên tố kim loại có trong chất thải mạ điện lại có giá trị kinh tế cao như niken, đồng, crôm cho nên việc xử lý tái chế để thu hồi các kim loại này có ý nghĩa thiết thực về nhiều mặt. Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi đề cập đến phương pháp hoà tách thu hồi kim loại niken từ bã thải mạ điện của Công ty Phụ tùng ô tô và xe máy Ghosi Thăng long với khối lượng bã thải mạ điện lên đến 500 tấn mỗi năm.

2. Thành phần và cấu tạo pha của bã thải mạ điện

Bã thải mạ điện của các cơ sở sản xuất được

thu hồi từ các dây chuyền khác nhau: mùn cặn được lọc tách từ dung dịch điện phân các loại, từ các công đoạn tẩy rửa và đánh bóng bề các phôi mạ trước và sau khi mạ; than hoạt tính và các loại bùn cát lọc đã hết tác dụng v.v.. Các loại mùn cặn này đa phần được tập trung vào một bể lắng, trung hoà bằng vôi tôi và được ép thành bánh cho ráo nước. Bã thải mạ điện của Công ty Ghosi Thăng long cũng được hình thành như vậy. Kết quả phân tích thành phần cho thấy bã thải của công ty này có các nguyên tố chủ yếu như: O₂, S, Ni, Fe, C, Cr, Si, Ca, Mg, Na... Trong đó các nguyên tố kim loại có thành phần dao động trong một khoảng nhất định (xem bảng 1).

Về cấu trúc pha, kết quả phân tích pha bằng phương pháp X—Ray đã cho thấy sự tồn tại của hình thái vô định hình trong cấu trúc pha của phần lớn các hợp chất trong bã thải (hình 1).

Từ đó có thể thấy rằng các hợp chất chứa các kim loại đa phần ở dạng hydroxyt, đây là tiền đề thuận lợi để tiến hành khâu hoà tách chúng bằng các axit vô cơ.

3. Hoá chất, thiết bị và thực nghiệm hoà tách thu hồi ion niken

Để hoà tách các hydroxyt Ni sử dụng dung dịch axit sulfuric công nghiệp H_2SO_4 có hàm lượng 30 g/lit. Ban đầu quá trình hoà tách được tiến hành một số lần ở nhiệt độ trong phòng (25 - 35°C), tỷ lệ giữa dung dịch axit và bã thải (Lỏng/rắn) là $L/R = 15 - 20$, khuấy trộn hỗn hợp trong bể có máy khuấy với tốc độ khoảng 200-300 vòng/phút, thời gian khuấy 6 h và thời gian ngâm sau khuấy hơn 12h [2, 3]. Sau mỗi lần hoà tách dịch lắng trong được chất riêng ra để phân tích và thu hồi. Bùn đã tách nước lại được hoà tách quay vòng cho đến lần cuối cùng. Ở lần hoà tách cuối cùng bùn được hoà tách với các điều kiện như trên nhưng hỗn hợp dung dịch bùn — axit được gia nhiệt đến 100°C.

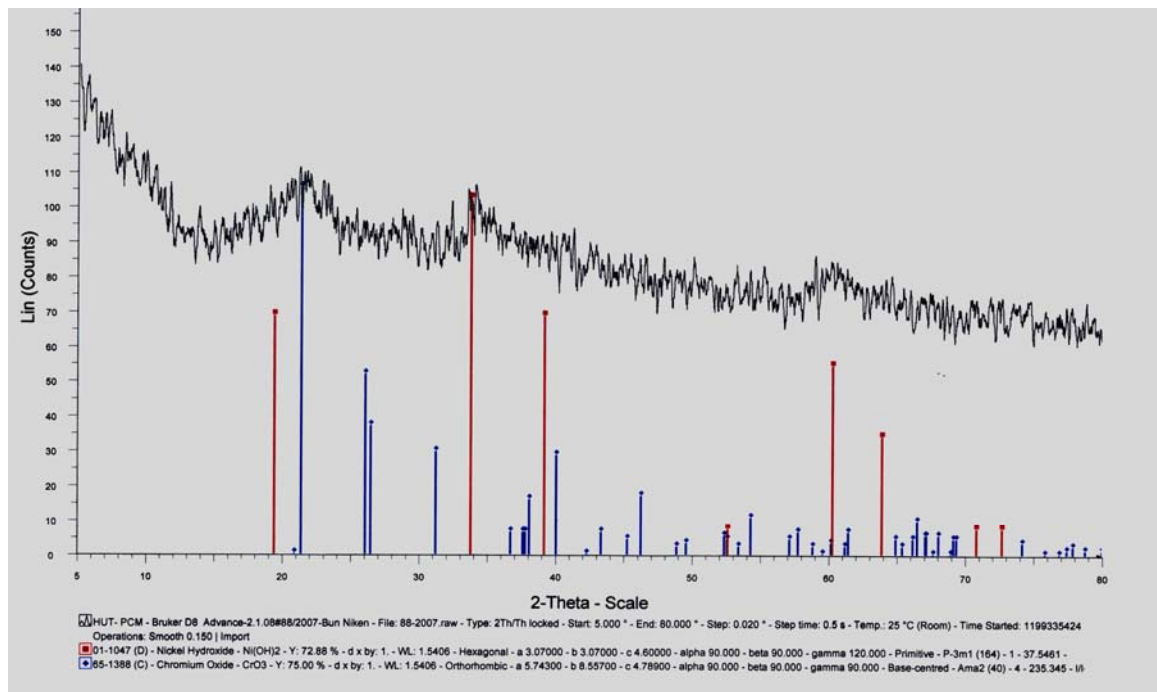
4. Kết quả phân tích và thảo luận

Tất cả các dịch thu hồi đều được đem đi

phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma ghép nối cảm ứng (ICP — MS) hoặc quang phổ hấp phụ AAS. Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 2.

Bảng 1: Khoảng dao động thành phần của một số nguyên tố chính trong bã thải Goshi [2]

Nguyên tố	Trọng lượng, %
Ni	10 - 20
C	4 - 15
Fe	3 - 6
Cr	3 - 20
Si	2 - 4
Ca	2 - 5
S	1 — 3
Na	1 - 2

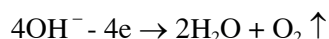


Hình 1: Kết quả phân tích pha của bã thải của công ty Goshi Thang Long bằng phương pháp X-Ray [1]

Từ bảng 2 thấy rằng ở nhiệt độ thường hiệu quả của các hoà tách lặp lại càng về sau càng kém dần đi. Điều này cho thấy lượng hợp chất ở

dạng hydroxyt dễ tan trong axit đã bị cạn kiệt. Còn lần cuối hoà tách ở 100°C lại thu được gần hết lượng niken còn sót lại (xem kết quả các

thực nghiệm 1,2,3 ở bảng 2). Từ đó một câu hỏi đặt ra là ngoài các hợp chất của niken trong bã thải ở dạng hydroxyt dễ bị hoà tách còn có hợp chất nào của nó khó hoà tan ở nhiệt độ thường? Điều này có thể được hé mở khi ta xem xét các khả năng kết tủa hợp chất của niken trong bã thải dựa vào biểu đồ Pourbaix về thế điện cực φ -pH cân bằng của hệ Niken-Nước ở nhiệt độ 25°C (xem hình 2). Theo [4] Trong quá trình điện phân, nồng độ ion niken Ni^{2+} trong lớp dung dịch sát anốt thường tích tụ khá lớn, dễ lắng kết lên bề mặt anốt thành màng xốp. Màng này che khuất một phần bề mặt anốt, phần hoạt động còn lại bị thu hẹp, nên mật độ dòng điện cục bộ tại đó tăng vọt lên, điện thế anốt cũng tăng theo và đạt đến điện thế đủ cho ion OH^- phóng điện và giải phóng ra oxy:



Phản ứng tạo và thoát oxy xảy ra liên tục ở khu vực quanh điện cực anốt, làm oxy hoá một lượng cation Ni^{2+} nằm sát dương cực. Đồng thời anion OH^- cũng tiến đến sát dương cực và một phần từ đó kết hợp với cation Ni^{2+} tạo ra niken hydroxit. Các hợp chất phát sinh này ở dạng hạt nằm lơ lửng trong dung dịch điện ly tạo thành cặn bùn. Người ta đã dùng hệ thống lọc tuần hoàn để lọc các loại cặn bùn trong dung dịch. Số lượng mùn cặn này đã kéo theo một lượng dịch điện phân nhất định chứa niken sunfat dính bám theo trong quá trình lọc tách cặn bùn, để rồi sau đó muối niken sunfat bị kết tủa ở giai đoạn trung hoà các dịch bùn thải.

Bảng 2: Kết quả phân tích các mẫu nước dung dịch thu hồi theo phương pháp ICP-AES trên máy của Hãng Agilent model 7500a tại Trung tâm phân tích thuộc Viện công nghệ xạ hiếm

TT thực nghiệm	Hàm lượng các nguyên tố trong dung dịch thu hồi theo thứ tự hoà tách lặp lại, mg/lit				Tổng lượng Ni thu hồi, (μmg)xN	Tỷ lệ thu hồi, %
	1	2	3	4		
1	12.525	3.436	947	3.218	20.126	98,61
2	- nt -	- nt -	4.132		20.093	98,45
3	- nt -	7.088			19.631	96,17
4	14.158				14.158	69,36

Ghi chú:

* Những ô màu xám là kết quả những lần hoà tách cuối cùng ở nhiệt độ $t^0 = 100^\circ\text{C}$

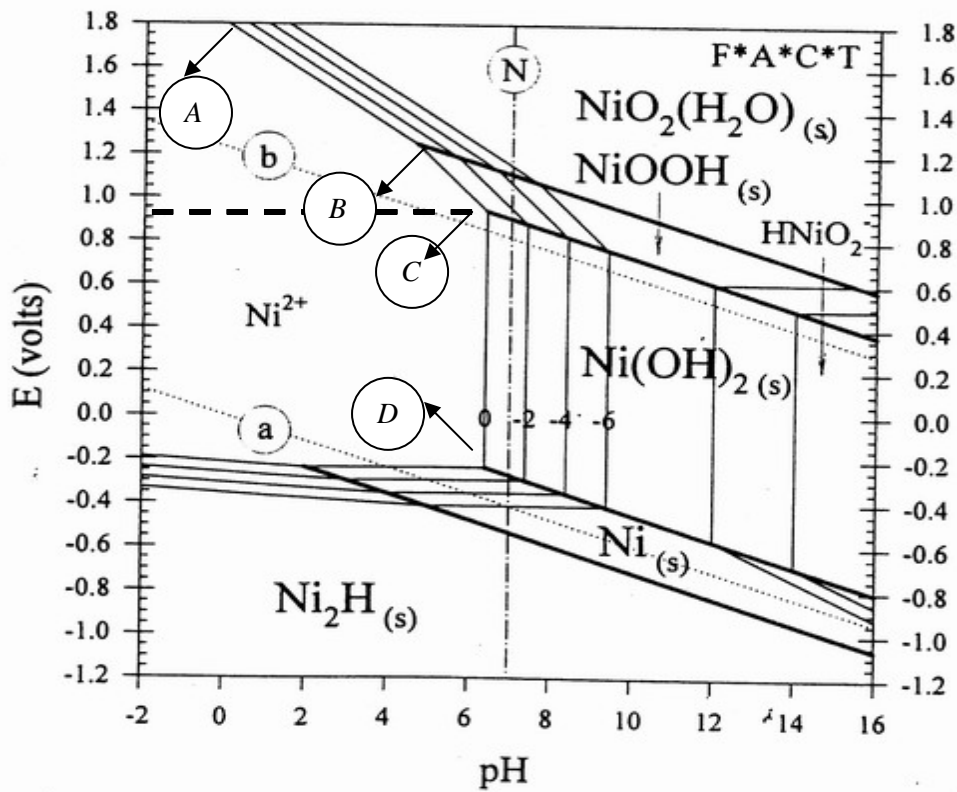
** N-Lượng dung dịch trung bình thu được sau mỗi lần hoà tách (ở đây, N = 1 lit).

Trong quá trình trung hoà dịch bùn thải, với sự có mặt của các chất kiềm NaOH hoặc $Ca(OH)_2$ thế điện cực của niken đang từ 1,8V bị giảm dần và bắt đầu trượt theo đoạn thẳng nối các điểm A—B—C (xem hình 2) do phản ứng kết tủa hợp chất của niken gây ra mà sản phẩm kết tủa của nó là các phức chất oxy-hydroxyt niken hoá trị 3 $[NiOOH]$ hoặc hydrat-dioxit

niken hoá trị 4 $[NiO_2(H_2O)]$. Khi trượt đến điểm C, thế điện cực của ion niken giảm đột ngột theo chiều thẳng đứng trên đoạn thẳng CD do phản ứng kết tủa mạnh mẽ hơn gây ra mà sản phẩm của nó là hydroxyt niken hoá trị 2 $[Ni(OH)_2]$. Như vậy có khả năng tồn tại 3 loại hợp chất chứa niken trong bã thải là hydroxyt, oxy-hydroxyt và hydrat-dioxyt. Tất cả các hợp

chất này đều ở dạng vô định hình và hiện nay kết quả phân tích pha bằng phương pháp X-Ray chưa phân biệt được rõ nét các hợp chất này khi

chúng bị trộn lẫn với nhau và với nhiều hợp chất vô định hình khác.



Hình 2: Biểu đồ thế điện cực φ -pH cân bằng của hệ Niken-Nước ở nhiệt độ 25°C với các nồng độ niken khác nhau [5]

Cũng căn cứ vào biểu đồ ở hình 2, việc hoà tan các hợp chất niken để tạo ra dung dịch chứa ion Ni^{2+} luôn luôn được bắt đầu với hydroxyt niken. Khi lượng hợp chất này chưa bị cạn kiệt thì các quá trình hoà tách bằng axit ở nhiệt độ thường hầu như chỉ xảy ra với nó. Còn các hợp chất NiOOH và $\text{NiO}_2(\text{H}_2\text{O})$ chắc chắn khó bị hoà tách hơn ở nhiệt độ thường và nó sẽ chỉ dễ dàng bị hoà tách khi quá trình này được tăng cường bằng cách gia nhiệt đến 100°C. Như vậy có thể cho rằng chính các hợp chất NiOOH và $\text{NiO}_2(\text{H}_2\text{O})$ có mặt trong bã thải khiến cho việc hoà tách ở nhiệt độ thường không thể triệt để. Tuy nhiên ở đợt thực nghiệm thứ 4, việc hoà tách bã thải được tiến hành ở nhiệt độ 100°C ngay từ ban đầu lại có kết quả không cao hơn so với hoà tách ở nhiệt độ thường. Điều này có thể

giải thích rằng khi được đun nóng, niken hydroxyt được hoà tan trước tiên và hoàn toàn khiến nồng độ ion Ni^{2+} tăng cao, với mức độ đủ lớn để ức chế sự hoà tan các hợp chất oxyhydroxyt và hydrat-dioxyt niken khiến cho nồng độ của ion Ni^{2+} trong dung dịch không thể tăng lên được nữa. Các kết quả ở bảng 2 cũng cho thấy, việc áp dụng biện pháp gia nhiệt đến 100°C chỉ có tác dụng triệt để ở lần hoà tách lặp lại thứ 2 trở đi, khi mà nồng độ Ni^{2+} phát sinh từ sự hoà tan hợp chất $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bị sụt giảm tương ứng với sự cạn kiệt của hợp chất này thì sự hoà tan các hợp chất còn lại của niken mới được phát huy tác dụng. Kết quả các lần thử nghiệm 1-2-3 (bảng 2) cho thấy để phát huy tác dụng của việc gia nhiệt thì cần tiến hành hoà tách lặp

lại ít nhất 2 lần, trong đó việc gia nhiệt cần được áp dụng cho lần hoà tách cuối cùng.

IV - KẾT LUẬN

- Trong bã thải mạ điện niken, tuân theo biểu đồ Pourbaix về thế điện cực φ -pH cân bằng của hệ niken-nước ở nhiệt độ 25°C có thể tồn tại ít nhất 3 dạng hợp chất chứa niken là hydroxyt Ni(OH)₂, oxy-hydroxyt NiOOH và hydrat-dioxyt NiO₂(H₂O). Trong đó chỉ có hydroxyt niken là dễ dàng bị hoà tách bởi axit sunfuric ở nhiệt độ thường. Hai hợp chất sau chỉ dễ dàng bị hoà tách ở nhiệt độ cao (100°C).

- Khi hoà tách bã thải, trước tiên cần hoà tách lặp lại một vài lần ở nhiệt độ thường để hoà tan hết các hợp chất ở dạng hydroxyt niken Ni(OH)₂. Sau đó tiến hành hoà tách lặp lại lần cuối cùng ở nhiệt độ 100°C để hoà tan hết các hợp chất chứa niken còn lại (ở dạng oxy-hydroxyt NiOOH và hydrat-dioxyt NiO₂(H₂O)). Nhờ đó có thể thu hồi triệt để niken từ bã thải.

- Phương pháp hoà tách thu hồi niken từ bã thải nêu trên đã và đang được áp dụng cho dây chuyền công nghệ tại xưởng sản xuất thực nghiệm của Công ty cổ phần vật liệu và môi trường để xử lý bã thải mạ điện crôm, niken của

Công ty phụ tùng ô tô — xe máy Goshi Thăng Long.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Tài nguyên và Môi trường. Hệ thống tiêu chuẩn về môi trường và các quy định mới nhất về bảo vệ môi trường, Nxb. Lao động — Xã hội, Hà Nội (2008).
2. Phạm Đức Thắng. Báo cáo tổng kết đề tài KHCN cấp VKHCNVN: Nghiên cứu công nghệ xử lý và tái sử dụng bã thải rắn trong công nghiệp mạ crôm, niken, Hà Nội (2008).
3. J. E. Silva, D. Soares et al. Journal of Hazardous material B121 (2005)
4. Đinh Phạm Thái, Nguyễn Kim Thiết. Lý thuyết các quá trình điện phân. Điện phân, Nxb. Giáo dục (1997).
5. W. T. Thompson and ets. Pourbaix diagrams for multielement systems Uhlig's corrosion Handbook. Electrochemical society, Newjersey (2000).

Liên hệ: **Phạm Đức Thắng**

Viện Khoa học Vật liệu

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.