



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029379

(51)⁷ C22B 26/20; C22B 7/0

(13) B

(21) 1-2014-02099

(22) 21/12/2012

(86) PCT/US2012/071238 21/12/2012

(87) WO/2013/096764 27/06/2013

(30) 61/578,676 21/12/2011 US

(45) 25/09/2021 402

(43) 25/11/2014 320A

(73) Corex Materials, Inc. (US)

4153 Lanark Lane Houston, Texas 77025, United States of America

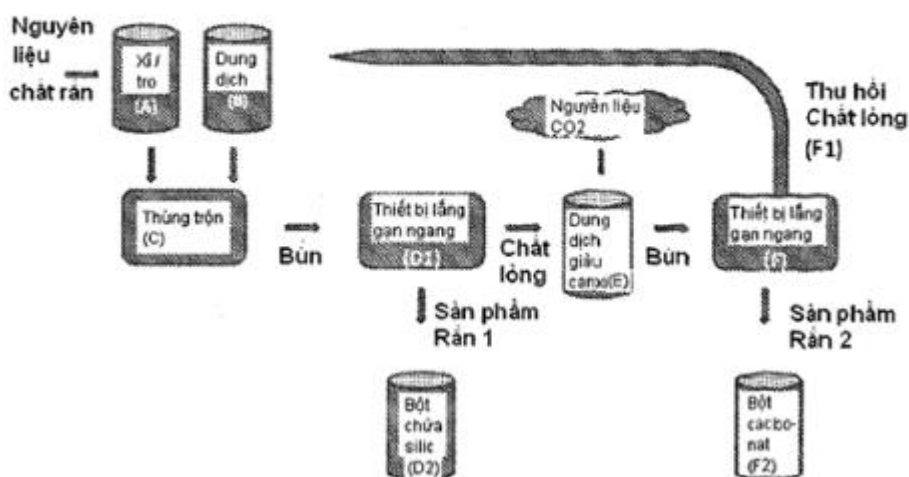
(72) Frank A. KARBARZ (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP KHOÁNG HÓA CANXI TỪ CHẤT THẢI CÔNG NGHIỆP VÀ PHƯƠNG PHÁP LÀM GIÀU HÀM LƯỢNG SẮT CỦA CHẤT THẢI CÔNG NGHIỆP GIÀU CANXI

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp bao gồm chiết tách ion canxi từ dung dịch huyền phù của các hạt giàu canxi dạng hạt và amoni nitrat có nước để tạo ra phần chiết thứ nhất giàu canxi và phần chiết thứ hai nặng. Phần chiết thứ hai nặng được tách khỏi phần chiết thứ nhất và phần chiết thứ nhất giàu canxi được cacbonat hóa bằng khí cacbon đioxit để tạo thành dung dịch huyền phù của canxi cacbonat kết tủa và amoni nitrat có nước. Chất kết tủa đó được tách khỏi amoni nitrat có nước bằng thiết bị ly tâm và phần chiết thứ hai nặng được tách ra có chứa tỷ lệ phần trăm trọng lượng sắt được làm giàu. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp làm giàu hàm lượng sắt của chất thải công nghiệp giàu canxi.

Phương pháp Thu hồi để chiết xuất Ca⁺ liên tục và phương pháp sản xuất canxi cacbonat



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi để chiết tách canxi liên tục có hiệu quả về mặt kinh tế và môi trường; phương pháp sản xuất canxi cacbonat kết tủa (PCC); và phương pháp làm giàu sắt đồng thời sử dụng chất thải công nghiệp và khí nhà kính làm nguyên liệu.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nồng độ CO₂ trong không khí đang ngày càng tăng do đốt nhiên liệu hóa thạch là một vấn đề nghiêm trọng, góp phần đáng kể vào hiện tượng ấm lên toàn cầu. Theo ước tính lượng phát thải khí CO₂ đến năm 2100 sẽ lớn hơn khoảng bốn lần so với năm 2000. Do đó, điều tối quan trọng là phải tìm ra một phương pháp thiết thực làm giảm lượng phát thải khí CO₂. Các phương pháp đã được đề xuất như thu và cô lập CO₂ (những phương pháp này bao gồm lưu trữ địa chất hoặc cô lập trong đại dương). Tuy nhiên, các quy trình thu và tách CO₂ được đề xuất hiện nay tiêu tốn nhiều năng lượng và là nguyên nhân chính khiến chi phí dùng cho quy trình cô lập cao.

Các ngành công nghiệp than và thép tạo ra một lượng lớn tro và xỉ dưới dạng chất thải rắn công nghiệp, và khí ống khói có nhiều cacbon đioxit. Xỉ là phụ phẩm dạng thủy tinh một phần của quá trình nung chảy quặng để tách phần kim loại (thường là sắt) ra từ phần không mong muốn (chứa silic). Xỉ thường được coi là hỗn hợp của các oxit kim loại và silic đioxit. Tuy nhiên, xỉ có thể chứa các muối sulfua kim loại và nguyên tử kim loại dạng nguyên tố, hơn nữa các thành phần cơ bản cấu tạo nên xỉ cũng khác nhau dựa vào vị trí địa lý nơi khai thác quặng. Xỉ từ các nhà máy thép luyện kim đen chủ yếu chứa canxi oxit, silic, magie oxit, và nhôm oxit. Bất kỳ thành phần cát hay thạch anh nào của quặng gốc đều tự động chuyển hóa thành silic đioxit qua quá trình nấu chảy.

Khi luyện xong, xỉ thường được dẫn ra khỏi lò và được làm nguội nhanh bằng nước. Quá trình làm nguội nhanh này thường có nhiệt độ khoảng 2.600°F (1.430°C), bao gồm bước khởi động quá trình tạo hạt xỉ. Sau đó nước đem xỉ, dưới dạng bùn, vào bể khuấy trộn. Sau đó, dàn lọc sẽ giữ lại các hạt xỉ, các hạt xỉ này có thể tiếp tục được nghiền. Thông thường, xỉ sẽ được tái chế cho đến khi rút hết sắt ra, nhưng nhược điểm của quy trình chiết tách là trong xỉ vẫn còn sót lại một lượng sắt (10%). Xỉ cũng chứa khoảng 40% canxi, thường ở dạng canxi silicat.

Mặc dù lượng sắt dư này có giá trị đối với ngành thép, nhưng chi phí chiết tách chiết tách thêm và thu hồi là rất cao. Ví dụ, các phương pháp đã biết bao gồm bước nghiền xỉ để tạo ra các phần tử siêu mịn, qua đó giải phóng sắt liên kết, sắt này có thể lấy ra bằng phương pháp từ tính; tuy nhiên chi phí cho việc sử dụng điện năng để nghiền xỉ cơ học còn lớn hơn giá trị sắt thu hồi được. Do đó, hạt xỉ giàu canxi, hạt xỉ mịn giàu canxi hay hỗn hợp của chúng thường được chôn lấp trong đất.

Rõ ràng là chỉ riêng tại Mỹ, những ngành công nghiệp này tạo ra hàng triệu tấn chất thải rắn mỗi năm (với giá trị kinh tế rất thấp) và khí nhà kính gây ra tác động nghiêm trọng tới môi trường.

Do đó, trong lĩnh vực kỹ thuật này cần có phương pháp để giảm bớt lượng chất thải với tính khả thi cả về mặt kinh tế và môi trường. Do vậy, các phương án thực hiện trong sáng chế này sẽ giải quyết việc cần thiết phải cô lập cacbon dioxit có hại cho môi trường bằng cách kết hợp việc khoáng hóa cacbon với thu hồi sắt thông qua tinh luyện xỉ, trong đó quá trình khoáng hóa cacbon sẽ tạo ra PCC chất lượng cao.

Ngoài ra, quy trình này chuyển đổi được gần như 100% chất thải công nghiệp như vậy thành sản phẩm cuối cùng ổn định về mặt môi trường và có giá trị thương mại, bằng cách cô lập CO_2 . Hơn nữa, bản thân quy trình này cũng là “hệ thống tổng bằng 0” về mặt môi trường, trong đó tất cả những hóa chất đầu vào không được dùng trực tiếp để tạo ra sản phẩm phản ứng gần như có thể tái chế 100%, trong đó theo một vài phương án thực hiện các hao hụt hóa chất (% trọng lượng hay phân tử) là do các hạn chế trong việc kiểm soát quá trình cơ học, hoặc trượt đi, hay cuốn đi, chứ không phải là do tiêu hao về mặt phân tử do các phản ứng hóa học).

Các mục đích và ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả dưới đây.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Những nhu cầu này và nhu cầu khác trong lĩnh vực kỹ thuật này được đáp ứng theo một phương án của sáng chế nhờ phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp bao gồm các bước: chiết tách các ion canxi từ dung dịch huyền phù của các hạt giàu canxi và amoni nitrat có nước, tạo ra phần chiết thứ nhất giàu canxi và phần chiết thứ hai nặng; trong đó phần chiết thứ hai nặng được tách khỏi phần chiết thứ nhất bằng thiết bị ly tâm; cacbonat hóa phần chiết thứ nhất giàu canxi bằng khí chứa cacbon đioxit, tạo ra dung dịch huyền phù của canxi cacbonat kết tủa, và amoni nitrat có nước, phần kết tủa được tách ra khỏi amoni nitrat có nước bằng thiết bị ly tâm; và phần chiết thứ hai nặng có chứa tỷ lệ phần trăm trọng lượng sắt được làm giàu. Theo một phương án thực hiện khác của phương pháp theo sáng chế, khí bao gồm cacbon đioxit là khí ống khói công nghiệp; khí thải công nghiệp; khí CO₂ tinh khiết; CO₂ trong không khí hoặc hỗn hợp các loại khí trên.

Theo một phương án thực hiện khác của phương pháp được mô tả trên đây, các hạt giàu canxi ít nhất có thể là một loại tro, tro bay; bụi lò; chất thải lò thiêu; vôi phế thải; dòng canxi oxit thải; hoặc dòng canxi hydroxyt thải.

Theo một phương án thực hiện khác của phương pháp này, các hạt đã nêu có dạng hạt. Theo một phương án thực hiện khác, dung dịch ngâm chiết là amoni nitrat; và theo một phương án khác nữa dung dịch ngâm chiết là amoni clorua. Theo một phương án khác của phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp, tỷ lệ dung dịch ngâm chiết trên ion canxi là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 100:1, theo một phương án thực hiện khác tỷ lệ dung dịch ngâm chiết trên ion canxi là nằm trong khoảng từ 1:1 đến 2:1, và theo một phương án thực hiện khác nữa tỷ lệ dung dịch ngâm chiết trên ion canxi là 1,25 :1.

Theo một phương án thực hiện khác của phương pháp được mô tả trên đây, phương pháp được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ và áp suất môi trường như được thể hiện trên Fig.3b. Theo một số phương án thực hiện của sáng chế, phương pháp

khoáng hóa được tiến hành tại chỗ tại một cơ sở công nghiệp, theo một phương án thực hiện khác, phương pháp khoáng hóa được tiến hành gần một cơ sở công nghiệp, và theo một phương án thực hiện khác nữa, phương pháp này được thực hiện trên một đối tượng di động.

Theo một phương án thực hiện khác của phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp, canxi cacbonat có dạng tinh thể và bao gồm ít nhất một trong các tinh thể dạng khối mặt tam giác lệch, hình thoi và lăng trụ. Theo một phương án thực hiện khác độ tinh khiết canxi cacbonat tối thiểu là 95%; và chứa ít nhất 90% các tinh thể hình thoi, và theo một phương án thực hiện khác nữa các tinh thể có kích thước nằm trong khoảng từ 5mm đến khoảng 200 micrômet. Theo một phương án thực hiện khác tinh thể có kích thước từ 1 micrômet đến khoảng 5 micrômet. Theo một phương án thực hiện khác sự phát triển cỡ hạt được kiểm soát bởi lưu lượng CO₂ bổ sung vào dung dịch giàu canxi và sắt (phần chiết thứ nhất). Theo một phương án thực hiện của phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp, phương pháp này là phương pháp tổng năng lượng bằng 0.

Theo một phương án thực hiện khác, phương pháp làm giàu hàm lượng sắt của chất thải công nghiệp giàu canxi được đề xuất, phương pháp này bao gồm các bước: chiết tách các ion canxi từ dung dịch huyền phù của nguyên liệu là chất thải công nghiệp giàu canxi và amoni nitrat có nước, tạo ra phần chiết thứ nhất giàu canxi và phần chiết thứ hai nặng; trong đó phần chiết thứ hai nặng được tách khỏi phần chiết thứ nhất nêu trên bằng thiết bị ly tâm (như thiết bị lắng gạn ngang); và phần chiết thứ hai nặng có chứa tỷ lệ phần trăm trọng lượng sắt được làm giàu; và trong đó phần chiết thứ hai đã tăng (ví dụ xem tài liệu Vilciu, I., U.P.B. Sci. Bull., Bộ B, Tập 73, Số phát hành tháng 2/ 2011, ISSN 1454-2331; toàn bộ nội dung được đưa vào đây bằng cách viện dẫn) so với nguyên liệu nêu trên, và tăng tính ổn định so với nguyên liệu này do trung hòa việc thay đổi tỷ trọng do không có sự tham gia của quá trình hydrat hóa canxi oxit. Hơn nữa canxi không phản ứng bị đông đặc được tạo ra bởi nguyên liệu từ xỉ điển hình ban đầu không phản ứng nhưng sẽ phản ứng sau góp phần tạo ra sự nứt

vỡ, với sản phẩm chứa silic của sáng chế được sử dụng trong điều kiện đó sẽ không thấy hiện tượng này.

Theo một phương án thực hiện khác, phương pháp làm giàu hàm lượng sắt của chất thải công nghiệp giàu canxi còn bao gồm bước cacbonat hóa phần chiết thứ nhất giàu canxi bằng khí bao gồm cacbon đioxit, tạo thành dung dịch huyền phù của canxi cacbonat kết tủa (PCC), trong đó PCC nêu trên được tách khỏi chất amoni nitrat có nước nêu trên bằng thiết bị ly tâm.

Theo một phương án thực hiện khác, phương pháp sản xuất canxi cacbonat được đề xuất bao gồm các bước: a) chiết tách chất thải và các phụ phẩm công nghiệp có tính kiềm bằng cách sử dụng dung môi chiết tách thứ nhất làm dung dịch nước của muối do một axit mạnh và một bazơ yếu tạo ra, qua đó hình thành chất rắn thứ nhất và dung dịch giàu canxi thứ nhất, b) tách, trong đó bước tách này được thực hiện bằng thiết bị lắng gạn ngang, qua đó dung dịch thứ nhất được tách khỏi chất rắn thứ nhất, c) cacbonat hóa dung dịch giàu canxi thứ nhất bằng khí cacbonat hóa, qua đó tạo ra canxi cacbonat kết tủa và dung dịch thứ hai, và d) tách, trong đó bước tách này được thực hiện bằng thiết bị lắng gạn ngang, qua đó tách canxi cacbonat ra khỏi dung dịch thứ hai.

Như vậy, các phương án thực hiện được mô tả trong sáng chế này bao gồm tổ hợp của các dấu hiệu đặc trưng và các ưu điểm nhằm khắc phục một số nhược điểm liên quan đến các phương pháp đã biết về khoáng hóa canxi và cô lập cacbon đioxit, như phương pháp của Ondrey (“Xỉ thải: nguồn canxi cacbonat kết tủa mới”, Ondrey, G. Công nghệ Hóa học [Chem. Eng.]. Tập 118, số 1, trang 14-14. (2011)) và phương pháp khác là của Kodama và cộng sự, Năng lượng, 33, (2008), 779-784; tài liệu JP51109281A2; tài liệu WO 2009/144382; tài liệu U.S. 2011/0139628; Teir và cộng sự, Năng lượng, 32, (2007), 528-539; và JP2005097072 (A), toàn bộ nội dung của chúng được đưa vào sáng chế bằng cách viện dẫn. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này khi đọc phần mô tả chi tiết dưới đây, và tham khảo các hình vẽ kèm theo sẽ hiểu rõ những dấu hiệu được mô tả trên đây, cũng như các dấu hiệu đặc trưng khác.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Phần mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế sẽ được mô tả có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là biểu đồ minh họa phương pháp chiết tách canxi liên tục và phương pháp sản xuất PCC từ chất thải công nghiệp theo các nguyên tắc được mô tả trong sáng chế;

Fig.2 là sơ đồ minh họa trình tự sản xuất và tách PPC từ xỉ, được thể hiện theo độ pH phản ứng theo thời gian; theo các nguyên tắc được mô tả trong sáng chế;

Fig.3a là sơ đồ minh họa các thay đổi của độ pH phản ứng theo thời gian (tính bằng giây) trong quá trình phản ứng của nguyên liệu giàu canxi để sản xuất theo các nguyên tắc được mô tả trong sáng chế; và

Fig.3b là sơ đồ minh họa nhiệt độ phản ứng (tính bằng độ Fahrenheit) theo thời gian (tính bằng giây) trong quá trình sản xuất PCC từ nguyên liệu giàu canxi; theo các nguyên tắc được mô tả trong sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần dưới đây sẽ đề cập nhiều đến các phương án điển hình thực hiện sáng chế. Tuy nhiên, không được diễn giải, hay sử dụng các phương án thực hiện này để giới hạn phạm vi của sáng chế, bao gồm cả bộ yêu cầu bảo hộ. Ngoài ra, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng phần mô tả dưới đây có thể áp dụng rộng rãi, và việc trình bày bất kỳ phương án thực hiện nào cũng chỉ mang tính chất minh họa cho phương án thực hiện đó, và phạm vi của sáng chế, bao gồm cả bộ yêu cầu bảo hộ, không bị giới hạn ở phương án thực hiện đó.

Các thuật ngữ nhất định được sử dụng xuyên suốt phần mô tả dưới đây và bộ yêu cầu bảo hộ đề cập đến các dấu hiệu đặc trưng hoặc các thành phần cụ thể. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng những người khác có thể đề cập đến cùng một dấu hiệu đặc trưng hoặc thành phần bằng những tên gọi khác nhau. Tài liệu này không dự định phân biệt các thành phần hay các dấu hiệu có tên gọi khác nhau mà không phải là có chức năng khác nhau. Các hình vẽ không nhất thiết phải cùng tỷ lệ. Các dấu hiệu đặc trưng và thành phần nhất định trong tài liệu này có

thể được phóng đại về kích thước hoặc ở dạng biểu đồ và một vài chi tiết thông thường có thể được lược bỏ nhằm minh họa rõ ràng và đơn giản.

Trong phần mô tả và trong bộ yêu cầu bảo hộ dưới đây, thuật ngữ “bao gồm” và “có chứa” được sử dụng ở dạng kết mở, và do đó được hiểu là “bao gồm nhưng không giới hạn ...”. Đồng thời, thuật ngữ “kết nối” có nghĩa là kết nối gián tiếp hoặc trực tiếp. Do đó, nếu một thiết bị thứ nhất kết nối với một thiết bị thứ hai, thì kết nối đó có thể thông qua kết nối trực tiếp giữa hai thiết bị, hoặc thông qua kết nối gián tiếp nhờ các thiết bị và kết nối trung gian. Trong bản mô tả này, thuật ngữ “khoảng” khi được sử dụng cùng một tỷ lệ phần trăm hoặc một con số nào đó, có nghĩa là cộng hoặc trừ 10% của con số phần trăm đó hoặc số lượng khác. Ví dụ, thuật ngữ “khoảng 80%” có nghĩa là 80% cộng hoặc trừ 8%.

Theo một vài phương án thực hiện, sáng chế đưa ra phương pháp cô lập cacbon đioxit có hại cho môi trường bằng cách kết hợp quá trình khoáng hóa cacbon và thu hồi sắt thông qua tinh luyện xỉ. Do đó, theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, phương pháp được mô tả ở đây đưa ra phương pháp chiết tách Ca^{+} liên tục và sản xuất PCC sử dụng chất thải cacbon đioxit, đồng thời làm giàu hàm lượng kim loại (sắt) trong thành phần bột có chứa silic. Do đó nó cho phép chiết tách được sắt với tính khả thi về mặt kinh tế, điều này có ý nghĩa lớn đối với ngành công nghiệp thu hồi thép và sắt.

Theo một phương án thực hiện của sáng chế, khí gồm có cacbon đioxit có thể là khí ống khói, khí thải từ bất kỳ quy trình công nghiệp phù hợp nào, khí CO_2 tinh khiết, khí CO_2 trong không khí hoặc không khí. Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, khoảng 100% chất thải công nghiệp hoặc nguyên liệu được dùng trong phương pháp này.

Theo một phương án thực hiện của sáng chế, phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp gồm có chiết tách các ion canxi từ dung dịch huyền phù của các phần tử hạt giàu canxi và amoni nitrat có nước, và tạo ra phần chiết thứ nhất giàu canxi phần chiết thứ hai nặng. Phần chiết thứ hai nặng được tách khỏi phần chiết thứ nhất bằng thiết bị ly tâm, qua đó phần chiết thứ hai nặng có chứa tỷ lệ phần trăm trọng

lượng sắt được làm giàu. Phần chiết thứ nhất giàu canxi khi đó được cacbonat hóa bằng khí gồm có cacbon đioxit, tạo ra dung dịch huyền phù của canxi cacbonat kết tủa (PCC), và amoni nitrat có nước. Phần kết tủa sau đó được tách từ amoni nitrat có nước bằng thiết bị ly tâm (như thiết bị lắng gạn ngang).

Bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả ở đây và được minh họa thêm trên Fig.1, có thể tận dụng và loại bỏ cacbon đioxit có hại dưới dạng chất góp phần gây ô nhiễm khí nhà kính. Hơn nữa, có thể xử lý xỉ thải có giá trị thương mại không đáng kể, ngoài việc dùng cho bê tông chất lượng thấp và để làm đường giao thông, để tạo ra canxi cacbonat kết tủa có giá trị hơn bằng cách khoáng hóa. Ngoài ra, quy trình xử lý xỉ đầu vào trong phương pháp khoáng hóa sẽ giúp làm giàu khối lượng của các thành phần tồn dư trong một số lượng xỉ đối với mỗi chu trình khoáng hóa, do đó theo một phương án thực hiện, hàm lượng phần trăm sắt trong mẫu tăng được khoảng 70% với mỗi chu trình chiết tách/thu hồi, khi xỉ đầu vào chứa khoảng 40% trọng lượng là canxi và khoảng 10% trọng lượng là sắt.

Những dấu hiệu đặc trưng này đem lại một số tác động có lợi; như đã nêu ở phần trên, đối với ngành thép, để chiết tách ra kim loại, sắt phải chiếm hơn 10% trọng lượng trong vật liệu chứa silic thì mới đạt điểm hòa vốn về mặt kinh tế. Do đó, trong các phương án thực hiện của phương pháp được mô tả trong tài liệu này, việc chiết tách kim loại sẽ có tính khả thi về mặt kinh tế do hàm lượng sắt trong bất kỳ mẫu xỉ ứng cử nào cũng được tăng gấp đôi một cách hiệu quả qua mỗi chu kỳ, sản lượng sắt hiệu dụng của bất kỳ quy trình chiết tách sắt bằng cơ học tiếp theo nào thực tế cũng đều được tăng gấp đôi. Ngoài ra, liên kết hóa học cũng bị yếu đi nhờ quá trình thu hồi này và nhờ đó sẽ trợ giúp thêm cho công đoạn nghiền cơ học ở giai đoạn cuối và tách sắt ra; ví dụ bằng phương pháp điện phân hoặc từ hóa, do đó cũng làm giảm chi phí năng lượng. Các kim loại khác cũng có thể được làm giàu bằng phương pháp này, và được chiết tách ra cùng với sắt.

Tham chiếu Fig.1, theo một phương án thực hiện theo phương pháp của sáng chế, có thể dùng chất thải rắn công nghiệp (A) dưới dạng xỉ để đưa vào phương pháp này. Theo một phương án thực hiện khác thì chất thải rắn công nghiệp có thể ở dạng

tro. Theo một phương án thực hiện khác nữa, chất thải rắn công nghiệp có thể ở dạng tro bay, trong các phương án thực hiện khác chất thải rắn công nghiệp có thể bao gồm chất thải lò thiêu, vôi thải, dòng canxi oxit thải loại, bụi lò, dòng canxi hydroxyt thải loại và hỗn hợp các loại trên.

Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, có thể xử lý sơ bộ và nghiền xỉ để tạo ra các phần tử dạng hạt. Chất thải công nghiệp có thể được xay sơ bộ hoặc qua một số chu trình thu hồi sắt, qua đó có thể lấy ra lượng sắt tồn dư bằng cách nghiền xỉ dạng hạt. Quy trình thu hồi lần hai hoặc lần ba đó sẽ làm rút hàm lượng sắt xuống còn khoảng 10%, và khi làm như vậy sẽ tạo ra các hạt xỉ thô hoặc mịn đã được nghiền được phân loại theo cỡ nhờ sàng rung loại 100 mắt lưới. Theo một vài phương án thực hiện xỉ có thể có cỡ hạt dao động nằm trong khoảng từ 1 μ m đến khoảng 500 μ m, và trong phương án thực hiện khác cỡ xỉ có thể nằm trong khoảng từ 1 μ m đến khoảng 250 μ m, và theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, việc nghiền xỉ có thể làm tăng diện tích bề mặt phản ứng và làm gia tăng hiệu quả lọc.

Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, nếu các hạt xỉ siêu mịn đã được xử lý sơ bộ (A) được sử dụng để đưa vào trong phương pháp được mô tả trong tài liệu này và được minh họa trên Fig.1, có thể chiết tách được 90-99% canxi trong khoảng 30 phút. Theo một vài phương án thực hiện xỉ có thể được xay hay không xay; có dạng hạt, được tôi (làm giảm/làm gãy cỡ hạt); mịn; có cỡ hạt siêu mịn hoặc hỗn hợp các loại trên.

Theo một vài phương án thực hiện của phương pháp được mô tả ở đây, chất thải rắn công nghiệp (A) được xử lý bằng dung dịch ngâm chiết (B). Dung dịch ngâm lọc là muối có nước của một axit mạnh và một bazơ yếu. Theo một phương án thực hiện dung dịch ngâm chiết là amoni nitrat; theo một phương án thực hiện khác dung dịch ngâm chiết là amoni clorua. Theo một phương án thực hiện axit mạnh được hiểu là axit được ion hóa (phân ly) hoàn toàn trong nước; nói cách khác, hòa tan một mol axit mạnh HA trong nước sẽ thu được một mol H⁺ và một mol bazơ liên kết A⁻. Theo một phương án thực hiện khác axit mạnh được hiểu là axit được ion hóa ít nhất là

khoảng 90% trong nước. Theo một phương án thực hiện khác bazơ yếu được hiểu là bazơ hóa học không được ion hóa hoàn toàn trong dung dịch nước.

Theo một vài phương án thực hiện, xỉ khô dạng hạt được bổ sung vào dung dịch nước amoni nitrat. Amoni nitrat (NH_4NO_3) phản ứng với thành phần canxi có trong xỉ, điển hình là canxi silicat như $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, tạo ra, ví dụ, canxi nitrat (CaNO_3)₂; amoniac (NH_3); và các vật liệu chứa silic dưới dạng phụ phẩm thể rắn.

Canxi nitrat phản ứng với CO_2 , tạo ra canxi cacbonat (CaCO_3) và NH_3 được dùng để tái sinh ra amoni nitrat có nước.

Theo một vài phương án thực hiện, có thể thu hồi khoảng 95% dung dịch ngâm chiết. Trong các phương án thực hiện khác, có thể thu hồi khoảng 99% dung dịch ngâm chiết. Do đó dung dịch ngâm chiết có tính xúc tác hiệu quả, theo nghĩa là không bị tiêu hao trong phản ứng mà được tái sinh trong suốt quá trình phản ứng. Theo dõi hàm lượng nitrat của dung dịch để duy trì đúng các thành phần của dung dịch ngâm chiết. Có thể thêm nước hoặc nitrat nếu cần để duy trì đúng tỷ lệ phân tử.

Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, tỷ lệ [dung dịch ngâm chiết] trên [ion canxi] là 1:1; theo một phương án thực hiện khác tỷ lệ này là 2:1; theo một phương án thực hiện khác tỷ lệ [dung dịch ngâm chiết] trên [ion canxi] nằm trong khoảng từ 1:1 đến 100:1. Trong phương án thực hiện ưu tiên tỷ lệ [dung dịch ngâm chiết] trên [ion canxi] là 1,25:1.

Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, độ pH của dung dịch huyền phù có nước của dung dịch ngâm chiết nằm trong khoảng từ pH 5 đến pH 9, theo một vài phương án thực hiện khác, độ pH nằm trong khoảng từ pH 6 đến pH 7; và theo một vài phương án thực hiện khác nữa, độ pH nằm trong khoảng từ pH 6,5 đến pH 7. Theo một vài phương án thực hiện, phạm vi độ pH dao động tuân theo chiết tách ion canxi mang tính chọn lọc.

Theo một phương án thực hiện (như được thể hiện trên Fig.1 và Fig.2), quy trình phản ứng này về cơ bản là một hệ thống bao gồm hai bước, trong đó xỉ (A) và dung dịch ngâm chiết có nước (B) được trộn trong thùng trộn (C) qua đó tạo ra bùn có

nước. Cho bùn vào thiết bị lắng gạn ngang (D1) và nhờ lực ly tâm cho phép tách phần chiết thứ hai nặng (bột có chứa silic) (D2), từ phần chiết thứ nhất giàu canxi. Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, hỗn hợp phản ứng đầu vào gồm dung dịch ngâm chiết và xỉ có độ pH khoảng 11 (xem Fig.2 và Fig.3a). Do phản ứng hóa học xảy ra và canxi được chiết tách nhờ dung dịch ngâm chiết, nên độ pH giảm xuống còn khoảng pH 9, thay đổi quanh biên độ dao động pH và duy trì ở khoảng pH 9, và do đó có thể được sử dụng theo một vài phương án thực hiện để đánh giá mức độ hoàn tất của phản ứng, hoặc còn có thể được sử dụng để kiểm soát quy trình phản ứng.

Phần chiết thứ hai bao gồm vật liệu/bột chứa silic được làm giàu bằng phương pháp hóa học (D2) có thể thấy được đó là các đốm đen hoặc hạt rắn, và sau đó được loại bỏ ra khỏi hệ thống bằng phương pháp lắng gạn. Việc tách hoặc loại bỏ xảy ra ở tốc độ rất cao, như thấy trong công đoạn phá và khoan trong quy trình thu hồi nước. Theo một vài phương án thực hiện tốc độ thiết bị lắng gạn có thể loại bỏ chất lỏng với lưu lượng nằm trong khoảng từ 250 đến 400 gallon mỗi phút đến nằm trong khoảng từ 250 đến 400 gallon mỗi phút (như thiết bị lắng gạn ly tâm ngang Hutchison Hayes, Kiểu HH.5500). Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, thành phần lắng gạn giờ được làm giàu thêm 50% các thành phần còn lại như sắt, và theo một vài phương án thực hiện có thể tiếp tục được tái chế thêm. Như đã trình bày ở phần trên đây, đối với các nhà sản xuất công nghiệp, thành phần có chứa 60% hàm lượng sắt trở lên là có tính khả thi về mặt kinh tế. Hơn nữa, theo một vài phương án thực hiện có thể sử dụng vật liệu chứa silic làm một thành phần của bê tông, giúp làm tăng sức bền của bê tông so với một số loại bê tông thông thường. Các loại bê tông thông thường sử dụng xỉ nghiền để thay thế cho cát. Tuy nhiên, xỉ thải thường chứa canxi oxit mang tính háo nước. Nên loại bê tông này sẽ bị nở ra khi ngâm nước, làm thay đổi tỷ trọng và khiến bê tông bị nứt và làm yếu bê tông. Do đó việc loại bỏ canxi làm tăng sức bền của bê tông. Do đó bê tông được tạo ra từ các vật liệu chứa silic thu được bằng phương pháp mô tả ở đây, có thể làm tăng tính ổn định về hình dạng và sức bền so với một số loại bê tông thông thường và hơn nữa có thể đông cứng, rất quan trọng trong đất đã ổn định.

Phần chiết thứ nhất giàu canxi (E) có độ pH nằm trong khoảng từ 8,5 đến khoảng pH 9, phản ứng với khí CO₂. Ion Ca⁺² hấp thụ CO₂ và tạo thành canxi cacbonat. Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, trong khoảng thời gian từ 10 đến 15 phút hàm lượng canxi cacbonat kết tủa [PCC] đủ lớn để khiến dung dịch trong trở nên trắng như sữa. Thêm khoảng từ 5 đến 15 phút nữa thì dung dịch vẫn đục có độ pH khoảng 8.

Lượng canxi cacbonat kết tủa trong dung dịch phụ thuộc vào: lưu lượng và hàm lượng CO₂ trong dung dịch; nhiệt độ phản ứng và áp suất phản ứng; và độ pH của dung dịch. Theo dõi độ pH cho thấy khi độ pH giảm xuống pH7, thì tại điểm đó không thấy có thêm kết tủa, và tương ứng với sự chấm dứt của phản ứng, mà theo một vài phương án thực hiện là do phương pháp đã dùng hết toàn bộ CO₂ sẵn có.

Có thể tiến hành toàn bộ phương pháp ở áp suất môi trường và nhiệt độ môi trường. Trong các phương án thực hiện khác, có thể thực hiện bất kỳ một bước hay kết hợp các bước nào ở mức áp suất lớn hơn áp suất môi trường; trong các phương án thực hiện khác có thể tiến hành bất kỳ bước hay kết hợp các bước nào ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ môi trường; trong các phương án thực hiện khác, có thể thực hiện bất kỳ một bước hay kết hợp các bước nào ở mức áp suất nhỏ hơn áp suất môi trường; trong các phương án thực hiện khác có thể tiến hành bất kỳ bước hay kết hợp các bước nào ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ môi trường; hoặc kết hợp các điều kiện với nhau.

Có thể thay đổi mỗi thông số riêng lẻ hoặc kết hợp để kiểm soát tốc độ kết tủa và do đó kiểm soát thuộc tính của tinh thể canxi cacbonat được tạo thành. Ví dụ, trong điều kiện môi trường và có CO₂ trong không khí sẽ tạo thành tinh thể có dạng hình thoi. Trong các phương án thực hiện khác, có thể kiểm soát thông số phản ứng để tạo ra một hoặc hỗn hợp nhiều chất đa hình canxi cacbonat vaterit; canxit; và aragonit. Hình dạng của tinh thể có tác động đến việc sử dụng thành phẩm cho canxi cacbonat; tinh thể hình thoi sẽ có cấu kết đặc nhất, tương đối mịn và do đó giúp tạo ra dòng chảy vật liệu tốt hơn trong ngành đúc nhựa. Sản phẩm này cũng có ích trong ngành sản xuất giấy, tạo mật độ giấy tốt và bề mặt bóng. Nếu tinh thể là những mảnh vụn thì giấy thành phẩm sẽ bị mờ xỉn.

PCC được tạo ra theo các phương án thực hiện được mô tả ở đây có thể có chất lượng cao hơn canxi cacbonat nghiền. Canxi cacbonat nghiền không có hình dạng có thể tái tạo và phân bố cỡ đồng nhất.

PCC chất lượng cao cũng được dùng trong ngành dược trong đó PCC dạng đa diện có cỡ hạt trung bình là 1,6-2,6 micrômet ví dụ được dùng làm chất giảm axit, PCC lập phương có cỡ hạt trung bình là 3-5 micrômet ví dụ được dùng trong các loại bánh để nướng, và PCC dạng lăng trụ có cỡ hạt trung bình là 0,6 micrômet ví dụ được dùng trong thực phẩm dạng lỏng. Do đó khả năng kiểm soát tỷ lệ tinh thể sẽ cho phép tối ưu hóa phương pháp này khi sản xuất sản phẩm PCC chuyên dụng phù hợp để sử dụng từ ngành xây dựng cho đến ngành dược phẩm và thực phẩm.

PCC được tách khỏi amoni nitrat (F1) được trùng chỉnh và tái chế (như mô tả trên đây) nhờ thiết bị lắng gạn ngang (F); phương pháp lắng gạn càng hiệu quả thì PCC rắn (F2) càng khô, nước càng dễ bị thất thoát và phương pháp này càng hiệu quả. Do đó, theo một vài phương án thực hiện được trình bày tại đây, việc tách ly tâm sẽ có hiệu quả hơn việc lọc thông thường. Qua đó phương pháp này cho phép tối đa hóa lượng PCC rắn và tách được tối đa chất lỏng, qua đó tạo ra sản phẩm chất lượng cao sạch hơn, nhờ đó sản phẩm tinh khiết hơn do loại bỏ được nhiều hơn các chất rắn lơ lửng từ phần chiết thứ hai nặng.

Theo một vài phương án thực hiện của sáng chế, phương pháp được mô tả ở đây có thể bố trí thực hiện trên một bộ phận sản xuất có thể đặt tự do tại bất kỳ đâu; hoặc một bộ phận có thể di chuyển được (di động), được lắp ví dụ trên xe ro-moóc. Phương pháp này có thể vận hành được khi bố trí tại nhà máy thép có khuôn viên nhỏ, hoặc đặt sát phía bên ngoài các cơ sở công nghiệp khác và nhờ đó có thể thu được khí thải cho phương pháp. Do đó một phương án thực hiện của các phương pháp được mô tả trong sáng chế có thể là một bộ phận của các ngành công nghiệp cơ bản (như chế tạo sắt và/hoặc thép), trong đó phương pháp khoáng hóa diễn ra ngay tại cơ sở sản xuất chính, theo một phương án thực hiện khác được mô tả trên đây, phương pháp này có thể được thực hiện gần cơ sở sản xuất chính; hoặc theo một phương án thực hiện khác phương pháp khoáng hóa có thể được thực hiện cách xa cơ sở sản xuất chính.

Phương pháp này có thể thực hiện ở nhiệt độ môi trường, hoặc sử dụng xỉ được làm ấm trước được cung cấp trực tiếp từ các cơ sở sản xuất công nghiệp bên ngoài. Theo một vài phương án thực hiện, có thể thực hiện phương án này song song cùng với nhiều bộ phận của phương pháp.

Mặc dù các phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế được trình bày và mô tả, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật vẫn có thể tạo ra các biến thể của sáng chế mà vẫn thuộc phạm vi của sáng chế. Các phương án thực hiện được mô tả ở đây chỉ mang tính chất minh họa và không bị giới hạn. Có thể có nhiều thay đổi và điều chỉnh đối với các phương pháp và thiết bị và thuộc phạm vi của sáng chế. Do đó, phạm vi bảo hộ không bị giới hạn ở các phương án thực hiện được mô tả ở đây, mà chỉ bị giới hạn bởi yêu cầu bảo hộ kèm theo, do đó phạm vi yêu cầu bảo hộ sẽ bao gồm tất cả các phương án tương đương của đối tượng chính của yêu cầu bảo hộ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Theo phương pháp thu hồi PCC (phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp) được mô tả ở đây và được thể hiện trên Fig.1, chất thải công nghiệp phản ứng với dung dịch ngâm chiết, được trộn lẫn để tạo ra dung dịch huyền phù giàu canxi (phần chiết thứ nhất) và phần chiết thứ hai nặng. Bây giờ tham chiếu bảng 1, phân tích thành phần đối với nguyên liệu là chất thải công nghiệp (ví dụ xỉ), sẽ cho biết phần trăm trọng lượng của kim loại và các hợp chất của chúng. Ví dụ, có thể thấy nguyên liệu gồm có 23,90 phần trăm trọng lượng sắt ở dạng FeO_2 . Phần chiết thứ hai nặng hoặc bột chứa silic (D2) được chiết tách bằng cách lắng gạn, và được phân tích thành phần. Rõ ràng là trong phương án thực hiện này, sau một chu trình thu hồi (như được thể hiện trên Fig.1) hàm lượng sắt trong thành phần chứa silic đã tăng từ 23,90% trọng lượng lên 32,33% trọng lượng, do đó nó cho thấy rằng phương pháp được mô tả ở đây tạo ra sản phẩm thứ nhất (Fig.1, D2) đã được làm giàu sắt đáng kể, và qua đó tạo ra được một nguyên liệu có tính khả thi về mặt kinh tế để tiếp tục tiến hành tinh luyện công nghiệp và cả sản phẩm có sức bền cao hơn so với nguyên liệu công nghiệp khác.

Có thể thấy thêm rằng (Bảng 1) PCC (canxi cacbonat kết quả bằng cách cô lập CO₂ theo phương pháp được mô tả ở đây (Fig.1, (F2)) chỉ chứa một lượng kim loại rất nhỏ, và đưa ra một phương pháp sản xuất PCC với độ tinh khiết 98%, bao gồm các tinh thể dạng khối mặt tam giác lệch có kích thước nằm trong khoảng từ 4 micrômet đến 200 micrômet được xác định bởi phương pháp nhiễu xạ tia X.

Do đó, các phương pháp được mô tả ở đây đưa ra một số bước hữu ích; (1) canxi được khoáng hóa nhờ quy trình môi trường nhờ đó cô lập và tận dụng khí thải CO₂; (2) phương pháp cho phép tái chế dung môi phản ứng và phụ phẩm của phản ứng (như amoniac) và qua đó không tạo ra chất thải; nhờ đó (3) tạo ra bột chứa silic được làm giàu sắt là nguyên liệu khả thi để tiếp tục tinh luyện hoặc để sử dụng trong ngành sản xuất bê tông/xi măng, và vật liệu xây dựng như gạch và tấm lợp được có chứng nhận LEED; và (4) sản xuất PCC chất lượng cao có độ tinh khiết và chất lượng tinh thể có thể kiểm soát được.

BẢNG 1

HỢP CHẤT THÀNH PHẦN	NGUYÊN LIỆU % trọng lượng	SẢN PHẨM CHIẾT TÁCH NẶNG % trọng lượng	PCC % trọng lượng
SiO ₂	13,13	10,29	<0,01
Al ₂ O ₃	4,60	5,37	<0,01
Fe ₂ O ₃	23,90	32,33	<0,01
CaO	36,24	31,47	54,24
MgO	10,68	9,42	0,12
SO ₃	0,39	0,22	0,29
Na ₂ O	0,06	0,03	0,01
K ₂ O	0,04	0,03	0,01
TiO ₂	0,37	0,47	0,10
P ₂ O ₅	0,53	0,62	<0,01
Mn ₂ O ₃	4,13	3,41	<0,01
SrO	0,02	0,020	0,02
CR ₂ O ₃	0,20	0,17	0,01
ZnO	0,04	<0,01	0,01
BaO	0,04	0,04	0,01
L.O.I (950 °C) ²	5,04	6,39	45,29
Tổng cộng	99,41	100,30	100,12

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp khoáng hóa canxi từ chất thải công nghiệp bao gồm các bước:
 - a. chiết tách ion canxi từ dung dịch huyền phù của các hạt giàu canxi và amoni nitrat có nước, tạo thành phần chiết thứ nhất giàu canxi và phần chiết thứ hai nặng; trong đó phần chiết thứ hai nặng được tách khỏi phần chiết thứ nhất bằng thiết bị ly tâm;
 - b. cacbonat hóa phần chiết thứ nhất giàu canxi bằng khí cacbon đioxit, tạo thành dung dịch huyền phù của canxi cacbonat kết tủa, và amoni nitrat có nước, trong đó chất kết tủa nêu trên được tách khỏi amoni nitrat có nước nêu trên bằng thiết bị ly tâm; và

trong đó phần chiết thứ hai nặng nêu trên có chứa tỷ lệ phần trăm trọng lượng sắt được làm giàu.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó khí có chứa cacbon đioxit là khí ống khói công nghiệp; khí thải công nghiệp; khí CO₂ tinh khiết; CO₂ trong không khí hoặc các kết hợp của các loại khí trên.
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các hạt giàu canxi nêu trên ít nhất có thể là một trong số tro, tro bay, bụi lò, chất thải lò thiêu, vôi phế thải, dòng canxi oxit thải hoặc dòng canxi hydroxyt thải.
4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các hạt nêu trên có dạng hạt.
5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thiết bị ly tâm nêu trên là thiết bị lắng gạn ngang.
6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp nêu trên diễn ra dưới nhiệt độ môi trường và áp suất môi trường.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó quy trình khoáng hóa nêu trên diễn ra tại một cơ sở công nghiệp.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó quy trình khoáng hóa nêu trên diễn ra cạnh một cơ sở công nghiệp.

9. Phương pháp theo điểm 1 trong đó phương pháp nêu trên được thực hiện trên một đối tượng di động.
10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó canxi cacbonat nêu trên kết tinh và trong đó tinh thể nêu trên gồm có ít nhất một trong các loại tinh thể dạng khối mặt tam giác lệch, tinh thể hình thoi và tinh thể lăng trụ.
11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó canxi cacbonat nêu trên tối thiểu có độ tinh khiết 95%; và có chứa tối thiểu 90% tinh thể hình thoi.
12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó các tinh thể nêu trên có kích thước nằm trong khoảng từ 5mm đến 200 micrômet.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp nêu trên là phương pháp tổng năng lượng bằng 0.
14. Phương pháp làm giàu hàm lượng sắt của chất thải công nghiệp giàu canxi bao gồm bước:
chiết tách ion canxi từ dung dịch huyền phù của nguyên liệu là chất thải công nghiệp giàu canxi và amoni nitrat có nước, tạo ra phần chiết thứ nhất giàu canxi và phần chiết thứ hai nặng; trong đó phần chiết thứ hai nặng được tách khỏi phần chiết thứ nhất nêu trên bằng thiết bị ly tâm; trong đó phần chiết thứ hai nặng chứa tỷ lệ phần trăm trọng lượng sắt được làm giàu.
15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước cacbonat hóa phần chiết thứ nhất giàu canxi bằng khí cacbon đioxit, tạo ra dung dịch huyền phù của canxi cacbonat kết tủa (PCC), trong đó PCC nêu trên được tách khỏi amoni nitrat có nước bằng thiết bị ly tâm.

Tách & Cô lập Liên tiếp

- Biến đổi độ pH
- Tách chất lỏng/chất rắn hai lần
- Công suất cao, không lọc
- Dung môi có thể tái sử dụng
- Nhiệt độ Môi trường
- Áp suất Môi trường

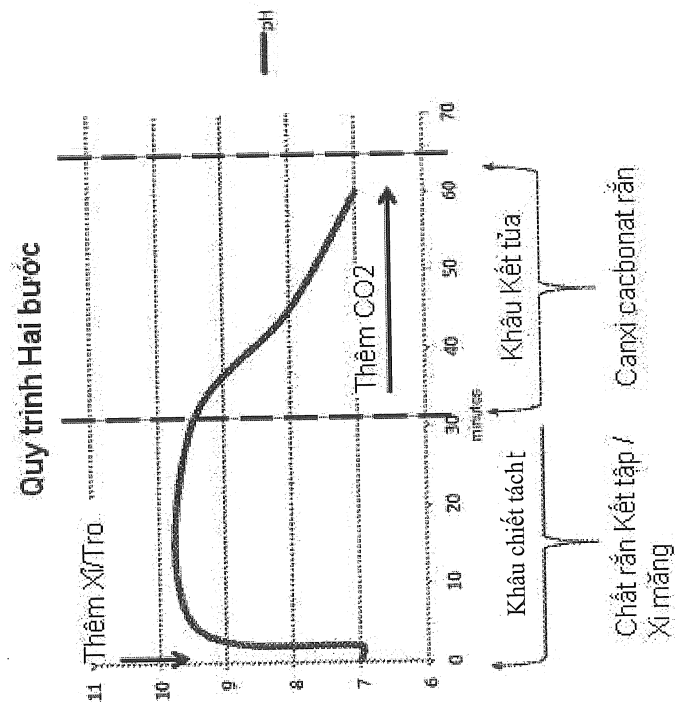


Fig.2

Fig.3a

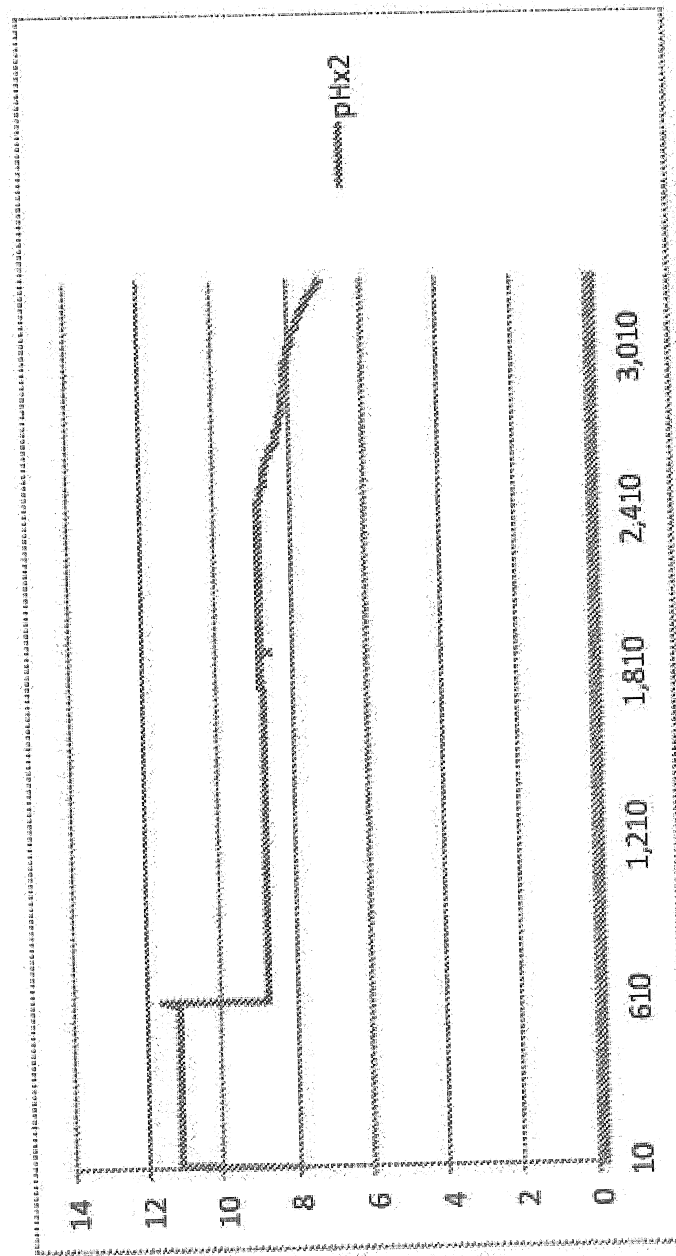


Fig.3b

