



(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)



1-0030796

(51)⁷ C01G 25/00

(13) B

(21) 1-2016-00968

(22) 20/12/2013

(86) PCT/CN2013/090121 20/12/2013

(87) WO/2015/089829 25/06/2015

(45) 25/01/2022 406

(43) 26/09/2016 342A

(73) 1. INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (CN)

No.1 Bei Er Tiao, Zhong Guan Cun, Haidian District Beijing 100190, China

2. JIANGXI KINGAN HI-TECH CO. LTD (CN)

Wanbu Town, Anyi Nanchang, Jiangxi 330508, China

(72) QU, Jingkui (CN); QI, Tao (CN); SONG, Jing (CN); XUE, Tianyan (CN); WU, Jiang (CN); SUN, Xiaolong (CN); CHEN, Zhongxi (CN).

(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên Danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ZIRICON OXYCLORUA TỪ CÁT ZIRICON

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất ziricon oxyclorua từ cát ziricon bao gồm các bước: (1) thực hiện nung chảy liên tục trong môi trường kiềm tính giữa cát ziricon và hydroxit kim loại kiềm; (2) rửa để thu được nguyên liệu; (3) bổ sung nước nóng và axit clohydric vào nguyên liệu và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi; (4) bổ sung dung dịch axit clohydric vào nguyên liệu biến đổi thu được, khuấy đồng nhất, gia nhiệt, rồi tiếp đó bổ sung chất lỏng rửa xỉ silic; (5) bổ sung chất keo tụ vào dung dịch ziricon, phân tách pha lỏng-rắn; và (6) cô đặc, kết tinh và rửa bằng axit.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất ziricon oxyclorua từ cát ziricon, cụ thể hơn là phương pháp sản xuất ziricon oxyclorua từ cát ziricon bằng cách thực hiện liên tục các bước phân tách nung chảy trong môi trường kiềm của cát ziricon trong lò quay, rửa, làm biến đổi dưới điều kiện axit, làm phân hủy dưới điều kiện axit ở nhiệt độ thấp và kết tinh.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ziricon oxyclorua là nguyên liệu hóa học cơ bản quan trọng để sản xuất các hợp chất ziricon. Ziricon oxyclorua là nguyên liệu thô chính để sản xuất ziricon dioxit, ziricon carbonat, ziricon sunfat, hợp chất ziricon và sản xuất ziricon kim loại và hafni bằng cách phân tách ziricon và hafni. Ziricon oxyclorua cũng được ứng dụng trong các sản phẩm dệt, da, phụ gia cao su, chất xử lý bề mặt kim loại, thành phần làm khô sơn, vật liệu chịu lửa, gốm sứ, chất xúc tác và chất làm chậm cháy.

Phương pháp điều chế ziricon oxyclorua hiện nay gồm phương pháp sử dụng hai axit và hai kiềm, phương pháp sử dụng một axit và một kiềm, phương pháp sử dụng clo hóa, v.v., trong đó phương pháp sử dụng một axit và một kiềm là phương pháp phổ biến nhất. Phương pháp sử dụng một axit và một kiềm thông thường chủ yếu bao gồm công đoạn dung hợp nung chảy kiềm, rửa, làm biến đổi, làm phân hủy dưới điều kiện axit, keo tụ, kết tinh bằng cách bay hơi, rửa bằng axit, vv., phương pháp này tồn tại một số hạn chế như: (1) quá trình dung hợp nung chảy kiềm chủ yếu được thực hiện trong nồi nung liên tục với hiệu suất nhiệt thấp, năng lượng tiêu thụ cao trong quá trình sản xuất, tự động hóa ở mức độ thấp, quá trình hoạt động mở và tạo lượng lớn sương mù kiềm trong môi trường; (2) trong quá trình biến đổi, axit clohydric thường được thêm vào để điều chỉnh môi trường về pH axit, và sau đó dung dịch kiềm được thêm vào để trung hòa dung dịch, dẫn đến chi phí sản xuất cao; (3) trong quá trình làm phân hủy dưới điều kiện axit và keo tụ, dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit được đun sôi bằng cách sử dụng hơi nước làm nguồn nhiệt, dung dịch thu được sau quá trình làm phân hủy dưới điều kiện axit được làm mát và kết tinh, trong đó thời gian làm mát dài, tiếp đó các tinh

thể chứa lượng lớn silic được hòa tan bằng cách bổ sung chất lỏng rửa xỉ silic, quá trình khử silic được thực hiện bằng cách thêm vào chất keo tụ, và quá trình bốc hơi và cô đặc được lặp lại đối với dung dịch zircon đã khử silic để thực hiện kết tinh lần thứ hai, dẫn đến toàn bộ quy trình có hai lần kết tinh với thời gian sản xuất dài và năng lượng tiêu thụ cao.

Ngoài phương pháp phổ biến nêu trên, các phương pháp khác để điều chế zircon oxyclozua từ cát zircon đã được báo cáo trong các tài liệu tại Trung Quốc và quốc tế. Cụ thể là, phương pháp sản xuất tinh thể zircon oxyclozua được trình bày trong Jpn. Kokai Koho JP61-215.217, thực hiện phản ứng giữa cát zircon và natri hydroxit để thu được nguyên liệu nung; rửa nguyên liệu nung để loại bỏ silic tan trong nước; thêm axit clohydric vào nguyên liệu đã rửa để thu được dung dịch zircon oxyclozua; thêm pyridin và amoniac trong nước để keo tụ thành phần zircon; đun nóng để hòa tan một lượng lớn keo tụ zircon trong axit clohydric; và sau đó làm mát để có được zircon oxyclozua. Phương pháp này có nhược điểm là lượng tạp chất trong sản phẩm cao và sản lượng sản phẩm thu được thấp. Bằng cách sử dụng natri hydroxit làm chất phân hủy trong quá trình thực hiện dung hợp nung chảy kiềm, quy trình kỹ thuật sản xuất liên tục không thể thực hiện được theo phương pháp này. Bằng cách sử dụng cát zircon và natri hydroxit, kỹ thuật thực hiện dung hợp bằng cách nung chảy liên tục trong môi trường kiềm tính được đề cập trong sáng chế Mỹ số US2962346 và US2952347, trong đó nguyên liệu được nung kết được trộn với nguyên liệu chưa nung; thực hiện phân hủy liên tục bằng cách sử dụng lò quay; sấy sơ bộ cát zircon ở 500-550°C, và thực hiện quy trình phản ứng liên tục bằng cách thêm trở lại nguyên liệu trong mỗi bước phản ứng. Phương pháp này có tỉ lệ tách thấp. Kỹ thuật thực hiện dung hợp bằng cách nung chảy liên tục trong môi trường kiềm tính trực tiếp bằng cách sử dụng lò quay được đề cập trong sáng chế số ZL201010553198.8. Nguyên liệu được làm nóng chảy và nhót ở nhiệt độ cao và dễ dàng liên kết với thành trong của lò quay để tạo ra vòng lò nung do hàm lượng kiềm cao trong nguyên liệu. Vì vậy phương pháp này không thuận lợi cho sản xuất công nghiệp quy mô lớn. Kỹ thuật phân hủy cát zircon trực tiếp bằng cách sử dụng lò quay được đề cập trong sáng chế Mỹ số US3107143, thêm cát zircon vào lò quay ở một tốc độ nhất định sau khi sấy sơ bộ cát zircon; phun dung dịch kiềm 10-75% natri hydroxit thành vòi dọc trục của lò quay; và sau đó thực hiện phản ứng. Phương pháp này còn hạn chế bởi ống sẽ bị tắc nếu chất lỏng kiềm đậm đặc và thực tế khó có thể được làm sạch.

Theo phương pháp điều chế zircon oxycolorua được đề cập trong sáng chế Trung Quốc số CN96103606.0, canxi zirconat thu được từ phản ứng nhiệt phân canxi carbonat và cát zircon được lọc bằng axit clohydric, thêm canxi zirconat trong axit clohydric nói trên vào dung dịch axit sulfuric hoặc dung dịch kiềm để thu được kết tủa chủ yếu là zircon sunfat, lọc lấy kết tủa; tạo huyền phù zircon sunfat nói trên trong nước có thêm amoniac để thu được kết tủa hydroxyl zircon, lọc, hòa tan kết tủa trong axit clohydric để thu được dung dịch nước của zircon oxycolorua, và sau đó việc sản xuất zircon oxycolorua được thực hiện qua nhiều bước, như bay hơi và cô đặc, bổ sung axit clohydric đậm đặc, làm mát đến nhiệt độ phòng và lọc. Nhiệt độ phản ứng cao hơn 1200°C bởi việc nung cát zircon với canxi carbonat theo phương pháp này tiêu thụ năng lượng cao, trong thời gian dài và hiệu quả kinh tế thấp.

Nói chung, trong quy trình sản xuất zircon oxycolorua hiện nay, việc tách liên tục trong lò nung chủ yếu vẫn được thực hiện bằng cách dung hợp bằng cách nung chảy liên tục trong môi trường kiềm tính cát zircon và sử dụng natri hydroxit làm chất phân hủy, dẫn đến tự động hóa mức độ thấp, không tái sử dụng được hơi kiềm, ảnh hưởng xấu đến môi trường. Trong quá trình biến đổi tiếp theo, cách xử lý truyền thống là kiềm được thêm vào sau khi thêm axit, do đó việc loại bỏ hoàn toàn natri không thể thực hiện được, quy trình có nhược điểm là thời gian sản xuất dài trong quá trình làm phân hủy dưới điều kiện axit và khử silic keo tụ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục những vấn đề còn tồn tại nêu trên và loại bỏ nhược điểm của quy trình sản xuất zircon oxycolorua truyền thống, sáng chế đề xuất quy trình mới để sản xuất zircon oxycolorua từ cát zircon. Bằng cách áp dụng quy trình mới, việc tách cát zircon trong quá trình dung hợp nung chảy kiềm được thực hiện liên tục và ổn định; quá trình kết tinh zircon oxycolorua được thực hiện một lần thay vì hai lần như trước, vì thế thời gian sản xuất được rút ngắn, và chi phí được giảm thiểu.

Phương pháp sản xuất zircon oxycolorua từ cát zircon theo sáng chế gồm các bước sau:

1) nung chảy liên tục trong môi trường kiềm tính: thực hiện bước nung chảy trong môi trường kiềm tính trong lò quay đối với hỗn hợp cát ziricon và hydroxit kim loại kiềm có tỉ lệ 1:0,3-0,8 theo khối lượng để thu được nguyên liệu nung bán thành phẩm; tiếp đó thực hiện bước nung chảy trong môi trường kiềm tính trong lò quay khác đối với hỗn hợp vật liệu nung bán thành phẩm và hydroxit kim loại kiềm có tỉ lệ 1:0,3-1 theo khối lượng để thu được nguyên liệu nung;

2) rửa: thực hiện phân tách pha lỏng-rắn bằng nước nóng, trong đó nước nóng ở 40-80°C và nguyên liệu nung được trộn đều với tỉ lệ lỏng-rắn là 4-6:1 để thu được nguyên liệu được rửa sạch;

3) làm biến đổi: bổ sung nước ở 40-70°C vào nguyên liệu đã rửa sạch với tỉ lệ lỏng-rắn là 1-2:1 và trộn đều chúng, bổ sung axit clohydric cho đến nồng độ 3-6 mol/l, sau khi ổn định thì bổ sung nước đến tỉ lệ lỏng-rắn là 4-10:1, trộn đều hỗn hợp và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi sau khi loại bỏ kim loại kiềm;

4) làm phân hủy dưới điều kiện axit: bổ sung dung dịch axit clohydric nồng độ 5-8 mol/l vào nguyên liệu biến đổi thu được, khuấy đồng nhất, gia nhiệt đến 50-90°C, giữ nhiệt trong 1-10 giờ rồi tiếp đó bổ sung chất lỏng rửa xỉ silic để thu được dung dịch ziricon;

5) khử silic keo tụ: bổ sung chất keo tụ vào dung dịch ziricon, giữ 5-15 giờ sau khi khuấy đồng nhất, và tiếp đó thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được dung dịch ziricon đã khử silic; và

6) cô đặc, kết tinh và rửa bằng axit: gia nhiệt dung dịch ziricon đã khử silic, cô đặc dung dịch đến độ axit 5-6,5 mol/l và nồng độ ziricon đến 160-240 g/l, làm mát, thực hiện phân tách pha lỏng-rắn sau khi kết tinh để thu được tinh thể ziricon oxyclorea, và tiếp đó rửa tinh thể ziricon oxyclorea bằng dung dịch axit clohydric 5-6,5 mol/l để thu được sản phẩm ziricon oxyclorea đáp ứng yêu cầu chất lượng.

Theo phương pháp sản xuất ziricon oxyclorea từ cát ziricon của sáng chế, lò quay trong bước 1) được gia nhiệt theo ba giai đoạn, trong đó nhiệt độ của giai đoạn sấy sơ bộ là 500-650°C, nhiệt độ của giai đoạn nhiệt cao là 600-800°C, nhiệt độ của giai đoạn giữ

nhệt là 600-800°C, và thời gian phản ứng của nguyên liệu trong từng bước là 10-40 phút.

Theo phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon của sáng chế, hydroxit kim loại kiềm trong bước 1) tốt nhất là natri hydroxit hoặc kali hydroxit.

Theo phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon của sáng chế, công đoạn rửa trong bước 2 được lặp lại 2-3 lần để tối ưu hiệu quả rửa.

Theo phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon của sáng chế, lượng bổ sung axit clohydric trong bước 3) là để duy trì pH của dung dịch nằm trong phạm vi 2-4. Độ axit của dung dịch zircon trong bước 3) là 4-6 mol/l và nồng độ zircon của dung dịch zircon trong bước 3) là 80-120 g/l.

Theo phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon của sáng chế, lượng bổ sung axit clohydric trong bước 4) là để duy trì độ axit trong dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit nằm trong phạm vi 5-6,5 mol/l, trong đó công đoạn làm phân hủy dưới điều kiện axit trong bước 4) được gia nhiệt bằng hơi nước để duy trì dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit không bị sôi.

Theo phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon của sáng chế, nồng độ của chất keo tụ trong bước 5) là 1-10% theo khối lượng, và lượng bổ sung chất keo tụ là 0,15-0,5% so với thể tích dung dịch zircon. Chất keo tụ trong bước 5) tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm: polyacrylamit, cation NH_4^+ hoặc ankylphenol etoxylat (OP-10), và tốt nhất là polyacrylamit.

Phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon theo sáng chế có thể đảm bảo rằng không xảy ra sự kết tinh zircon oxyclorea trong suốt quá trình làm phân hủy dưới điều kiện axit nhiệt độ thấp và keo tụ.

So với kỹ thuật hiện nay, bằng cách áp dụng phương pháp bổ sung kiềm từng bước, sự phân hủy liên tục cát zircon có thể được thực hiện; bằng cách sử dụng thiết bị lò quay, việc thu hồi hơi kiềm ở dạng sương mù có thể thực hiện được để đạt được mục đích sản xuất sạch hơn; kim loại kiềm được loại bỏ triệt để bằng cách điều chỉnh độ axit trong suốt quá trình biến đổi, do đó bước bổ sung kiềm được tiết kiệm, và chi phí được

làm giảm đáng kể; và bằng cách áp dụng làm phân hủy dưới điều kiện axit nhiệt độ thấp và keo tụ, năng lượng tiêu thụ được làm giảm; quá trình kết tinh zircon oxyclorea được thực hiện một lần thay vì hai lần, từ đó thời gian sản xuất được rút ngắn, và chi phí được giảm thiểu.

So với quy trình sản xuất một axit một kiềm hiện nay, sáng chế có ưu điểm là: bằng cách thực hiện dung hợp nung chảy kiềm từng bước trong lò quay, sự phân hủy liên tục cát zircon có thể đạt được; kim loại kiềm biến đổi được loại bỏ dưới điều kiện axit, vì vậy lượng kiềm bổ sung để trung hòa được tiết kiệm, và chi phí được làm giảm; bằng cách áp dụng làm phân hủy dưới điều kiện axit nhiệt độ thấp, sự tiêu thụ năng lượng được làm giảm, và thuận lợi cho quá trình keo tụ và khử silic sau đó; việc tái chế và tái sử dụng chất lỏng rửa xỉ silic dẫn đến quá trình sản xuất sạch hơn; zircon oxyclorea có thể được kết tinh bằng bước kết tinh thứ nhất, bước kết tinh làm mát thứ hai của quy trình một axit một kiềm được loại bỏ, vì vậy thời gian sản xuất được rút ngắn, chi phí được làm giảm, và năng suất tăng lên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon theo sáng chế sẽ được minh họa và mô tả chi tiết trong các phương án thực hiện dưới đây:

Phương án thực hiện 1

Cát zircon và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỷ lệ 1:0,8 theo khối lượng và được chuyển đến lò quay nhờ vít tải. Nguyên liệu trong lò quay được nung nóng lần lượt qua các công đoạn sấy sơ bộ, giai đoạn nhiệt cao và giai đoạn giữ nhiệt nhiệt, trong đó thời gian làm nóng nguyên liệu trong giai đoạn sấy sơ bộ ở 500°C là 40 phút, tiếp đến giai đoạn nhiệt cao ở 800°C trong 40 phút, sau đó nguyên liệu được giữ nhiệt ở 700°C trong 10 phút để thu được nguyên liệu nung bán thành phẩm. Và sau đó nguyên liệu nung bán thành phẩm và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỷ lệ 1:0,5 theo khối lượng rồi được chuyển đến lò quay khác bằng vít tải, trong đó thời gian nguyên liệu trong giai đoạn sấy sơ bộ ở 500°C là 10 phút, tiếp đến giai đoạn nhiệt cao ở 800°C trong 10 phút, sau đó nguyên liệu được giữ nhiệt ở 700°C trong 10 phút để thu được nguyên liệu nung.

Rửa nguyên liệu nung với nước nóng ở 80°C với tỉ lệ lỏng-rắn là 6:1, và rửa hai lần để thu được nguyên liệu sạch.

Thêm nước nóng ở 40°C vào nguyên liệu đã được rửa sạch với tỷ lệ lỏng-rắn là 2:1, tiếp đó bổ sung axit clohydric 6 mol/l để điều chỉnh giá trị pH đến 2, sau khi pH ổn định, thêm nước đến khi tỉ lệ lỏng-rắn là 10:1, và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi.

Axit clohydric 8 mol/l được thêm vào nguyên liệu biến đổi thu được để điều chỉnh độ axit của dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit đến 6,5 mol/l, làm nóng tới 90°C, giữ nhiệt trong 1 giờ, và sau đó bổ sung chất lỏng rửa xỉ để điều chỉnh độ axit của dung dịch đến 6 mol/l và nồng độ zircon đến 120 g/l, bổ sung polyacrylamit với nồng độ 10% theo khối lượng ở tỉ lệ thể tích 0,15%, khuấy đều và để trong 15 giờ, và sau đó thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được dung dịch zircon đã khử silic.

Gia nhiệt dung dịch zircon đã khử silic bằng hơi nước nóng, cô đặc dung dịch đến độ axit 6 mol/l và nồng độ zircon đến 200 g/l, làm mát tự nhiên để thu được tinh thể zircon oxyclorea, thực hiện phân tách pha lỏng-rắn và sau đó rửa bằng dung dịch axit clohydric 6 mol/l để thu được sản phẩm zircon oxyclorea đáp ứng yêu cầu chất lượng.

Phương án thực hiện 2

Cát zircon và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỷ lệ khối lượng 1:0,3 và được chuyển đến lò quay nhờ vít tải. Nguyên liệu trong lò quay được nung nóng lần lượt qua các công đoạn sấy sơ bộ, giai đoạn nhiệt cao, giai đoạn giữ nhiệt, trong đó thời gian nguyên liệu trong giai đoạn sấy sơ bộ ở 650°C là 10 phút, tiếp đến là giai đoạn nhiệt cao ở 800°C trong 40 phút, sau đó nguyên liệu được giữ nhiệt ở 600°C trong 40 phút để thu được nguyên liệu nung bán thành phẩm. Và sau đó nguyên liệu nung bán thành phẩm và kiềm natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỉ lệ khối lượng 1:1 và được chuyển đến lò quay khác nhờ vít tải, trong đó nhiệt độ và thời gian lưu trữ nguyên liệu trong mỗi giai đoạn giống như trong lò quay trước để thu được nguyên liệu nung.

Rửa nguyên liệu nung với nước nóng ở 40°C theo tỉ lệ lỏng-rắn là 4:1, và rửa ba lần để thu được nguyên liệu sạch.

Thêm nước nóng ở 70°C vào nguyên liệu đã được rửa sạch với tỉ lệ lỏng-rắn là 1:1, axit clohydric 4 mol/l được thêm vào để điều chỉnh giá trị pH đến 3, sau khi pH ổn định, bổ sung nước đến tỉ lệ lỏng-rắn là 6:1 và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi.

Thêm axit clohydric 5 mol/l vào nguyên liệu biến đổi thu được để điều chỉnh độ axit của dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit đến 5 mol/l, gia nhiệt đến 60°C, giữ nhiệt trong 10 giờ, và sau đó thêm dung dịch rửa xỉ vào để điều chỉnh độ axit của dung dịch đến 5 mol/l và nồng độ ziricon đến 80 g/l, thêm polyacrylamit với nồng độ 10% theo khối lượng ở tỉ lệ thể tích 0,5% trong 5 giờ sau khi khuấy đều, sau đó thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được dung dịch ziricon đã khử silic.

Gia nhiệt dung dịch ziricon đã khử silic bằng hơi nước nóng, cô đặc dung dịch đến độ axit 5 mol/l và nồng độ ziricon đến 160 g/l, làm mát tự nhiên để thu được tinh thể ziricon oxyclozua, thực hiện phân tách pha lỏng-rắn và rửa bằng axit clohydric 5 mol/l để thu được sản phẩm ziricon oxyclozua đạt chất lượng theo yêu cầu.

Phương án thực hiện 3

Cát ziricon và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỉ lệ 1:0,6 theo khối lượng và được chuyển đến lò quay nhờ vít tải. Nguyên liệu trong lò quay được nung nóng lần lượt qua các công đoạn sấy sơ bộ, giai đoạn nhiệt cao và giai đoạn giữ nhiệt, trong đó thời gian làm nóng nguyên liệu trong giai đoạn sấy sơ bộ ở 550°C là 20 phút, tiếp đến giai đoạn nhiệt cao ở 750°C trong 20 phút, sau đó nguyên liệu được giữ nhiệt ở 600°C trong 40 phút để thu được nguyên liệu nung bán thành phẩm. Và sau đó nguyên liệu nung bán thành phẩm và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỉ lệ 1:0,7 theo khối lượng rồi được chuyển đến lò quay khác bằng vít tải, trong đó nhiệt độ và thời gian lưu trữ nguyên liệu trong mỗi giai đoạn giống như trong lò quay trước để thu được nguyên liệu nung.

Rửa nguyên liệu nung với nước nóng ở 60°C với tỉ lệ lỏng-rắn là 5:1, và rửa hai lần để thu được nguyên liệu sạch.

Thêm nước nóng ở 60°C vào nguyên liệu đã được rửa sạch với tỉ lệ lỏng-rắn là 2:1, tiếp đó bổ sung axit clohydric 5 mol/l để điều chỉnh giá trị pH đến 4, sau khi pH ổn

định, thêm nước đến khi tỉ lệ lỏng-rắn là 4:1, và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi.

Axit clohydric 6,5 mol/l được thêm vào nguyên liệu biến đổi thu được để điều chỉnh độ axit của dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit đến 6 mol/l, làm nóng dung dịch tới 50°C rồi giữ nhiệt trong 1 giờ, và sau đó bổ sung chất lỏng rửa xỉ để điều chỉnh độ axit của dung dịch đến 4 mol/l và nồng độ zircon đến 80 g/l, bổ sung OP-10 với nồng độ 5% theo khối lượng ở tỉ lệ thể tích 0,3%, khuấy đều và để trong 10 giờ, và sau đó thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được dung dịch zircon đã khử silic.

Gia nhiệt dung dịch zircon đã khử silic bằng hơi nước nóng, cô đặc dung dịch đến độ axit 5,8 mol/l và nồng độ zircon đến 180 g/l, làm mát tự nhiên để thu được tinh thể zircon oxyclorua, thực hiện phân tách pha lỏng-rắn và sau đó rửa bằng dung dịch axit clohydric 5,8 mol/l để thu được sản phẩm zircon oxyclorua đạt chất lượng.

Phương án thực hiện 4:

Cát zircon và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỉ lệ 1:0,8 theo khối lượng và được chuyển đến lò quay nhờ vít tải. Nguyên liệu trong lò quay được nung nóng lần lượt qua các công đoạn sấy sơ bộ, giai đoạn nhiệt cao và giai đoạn giữ nhiệt, trong đó thời gian làm nóng nguyên liệu trong giai đoạn sấy sơ bộ ở 550°C là 20 phút, tiếp đến giai đoạn nhiệt cao ở 600°C trong 20 phút, sau đó nguyên liệu được giữ nhiệt ở 600°C trong 40 phút để thu được nguyên liệu nung bán thành phẩm. Và sau đó nguyên liệu nung bán thành phẩm và natri hydroxit được trộn đều với nhau theo tỉ lệ 1:0,3 theo khối lượng rồi được chuyển đến lò quay khác bằng vít tải, trong đó nhiệt độ và thời gian lưu trữ nguyên liệu trong mỗi giai đoạn giống như trong lò quay trước để thu được nguyên liệu nung.

Rửa nguyên liệu nung với nước nóng ở 60°C với tỉ lệ lỏng-rắn là 5:1, và rửa hai lần để thu được nguyên liệu sạch.

Thêm nước nóng ở 60°C vào nguyên liệu đã được rửa sạch với tỉ lệ lỏng-rắn là 5:1, tiếp đó bổ sung axit clohydric 3 mol/l để điều chỉnh giá trị pH đến 4, sau khi pH ổn định, thêm nước đến khi tỉ lệ lỏng-rắn là 4:1, và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi.

Axit clohydric 6 mol/l được thêm vào nguyên liệu biến đổi thu được để điều chỉnh độ axit của dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit đến 6 mol/l, làm nóng tới 50°C, giữ nhiệt trong 1 giờ, và sau đó bổ sung chất lỏng rửa xỉ để điều chỉnh độ axit của dung dịch đến 4 mol/l và nồng độ zircon đến 80 g/l, bổ sung polyacrylamit với nồng độ 1% theo khối lượng ở tỉ lệ thể tích 0,3%, khuấy đều và để trong 10 giờ, và sau đó thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được dung dịch zircon đã khử silic.

Gia nhiệt dung dịch zircon đã khử silic bằng hơi nước nóng, cô đặc dung dịch đến độ axit 5,8 mol/l và nồng độ zircon đến 180 g/l, làm mát tự nhiên để thu được tinh thể zircon oxyclorea, thực hiện phân tách pha lỏng-rắn và sau đó rửa bằng dung dịch axit clohydric 6,5 mol/l để thu được sản phẩm zircon oxyclorea đạt chất lượng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất zircon oxyclorea từ cát zircon, gồm các bước:

(1) nung chảy liên tục trong môi trường kiềm tính: thực hiện nung chảy trong môi trường kiềm tính trong lò quay đối với hỗn hợp cát zircon và hydroxit kim loại kiềm có tỉ lệ 1:0,3-0,8 theo khối lượng để thu được nguyên liệu nung bán thành phẩm; tiếp đó thực hiện bước nung chảy trong môi trường kiềm tính trong lò quay khác đối với hỗn hợp vật liệu nung bán thành phẩm và hydroxit kim loại kiềm có tỉ lệ 1:0,3-1 theo khối lượng để thu được nguyên liệu nung;

(2) rửa: thực hiện phân tách pha lỏng-rắn bằng nước nóng ở 40-80°C và nguyên liệu nung được trộn đều với tỉ lệ lỏng-rắn là 4-6:1 để thu được nguyên liệu được rửa sạch;

(3) làm biến đổi: bổ sung nước nóng ở 40-70°C vào nguyên liệu đã rửa sạch với tỉ lệ lỏng-rắn là 1-2:1 và trộn đều chúng, bổ sung axit clohydric nồng độ 3-6 mol/l, sau khi ổn định thì bổ sung nước đến tỉ lệ lỏng-rắn là 4-10:1, trộn đều hỗn hợp và thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được nguyên liệu biến đổi sau khi loại bỏ kim loại kiềm;

(4) làm phân hủy dưới điều kiện axit: bổ sung dung dịch axit clohydric nồng độ 5-8 mol/l vào nguyên liệu biến đổi thu được, khuấy đồng nhất, gia nhiệt đến 50-90°C, giữ nhiệt trong 1-10 giờ rồi tiếp đó bổ sung chất lỏng rửa xỉ silic để thu được dung dịch zircon;

(5) khử silic keo tụ: bổ sung chất keo tụ vào dung dịch zircon, giữ 5-15 giờ sau khi khuấy đồng nhất, và tiếp đó thực hiện phân tách pha lỏng-rắn để thu được dung dịch zircon đã khử silic; và

(6) cô đặc, kết tinh và rửa bằng axit: gia nhiệt dung dịch zircon đã khử silic, cô đặc dung dịch đến độ axit 5-6,5 mol/l và nồng độ zircon đến 160-240 g/l, làm mát, thực hiện phân tách pha lỏng-rắn sau khi kết tinh để thu được tinh thể zircon oxyclorea, và tiếp đó rửa tinh thể zircon oxyclorea bằng dung dịch axit clohydric 5-6,5 mol/l để thu được sản phẩm zircon oxyclorea đáp ứng yêu cầu chất lượng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lò quay trong bước (1) được gia nhiệt theo ba giai đoạn, trong đó nhiệt độ của giai đoạn sấy sơ bộ là 500-650°C, nhiệt độ của giai đoạn nhiệt cao là 600-800°C, nhiệt độ của giai đoạn giữ nhiệt là 600-800°C, và thời gian phản ứng của nguyên liệu trong từng bước là 10-40 phút.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hydroxit kim loại kiềm trong bước (1) tốt nhất là natri hydroxit hoặc kali hydroxit.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó công đoạn rửa trong bước (2) được lặp lại 2-3 lần.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng bổ sung axit clohydric trong bước (3) là để duy trì pH của dung dịch nằm trong khoảng 2-4.

6. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 5, trong đó độ axit của dung dịch zircon trong bước (4) là 4-6 mol/l và nồng độ zircon của dung dịch zircon trong bước (4) là 80-120 g/l.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng bổ sung axit clohydric trong bước (4) là để duy trì độ axit của dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit nằm trong phạm vi 5-6,5 mol/l.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó công đoạn làm phân hủy dưới điều kiện axit trong bước (4) được gia nhiệt bằng hơi nước để duy trì dung dịch làm phân hủy dưới điều kiện axit không bị sôi.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nồng độ của chất keo tụ trong bước (5) là 1-10% theo khối lượng, và lượng bổ sung chất keo tụ là 0,15-0,5% so với thể tích dung dịch zircon.

10. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 9, trong đó chất keo tụ trong bước (5) được chọn từ nhóm gồm: polyacrylamit, cation NH_4^+ hoặc ankylphenol etoxylat (OP-10).