



(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)



1-0032168

(51)⁷ B03B 5/04; C04B 18/14; C02F 1/66;
B03B 7/00; B03B 9/04

(13) B

(21) 1-2019-06417

(22) 18/11/2019

(45) 25/06/2022 411

(43) 25/08/2020 389ASC

(73) Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A 13, số 18, Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Văn Chiến (VN); Phạm Đức Long (VN); Lê Bá Thắng (VN); Nguyễn Thị Thanh Hương (VN); Nguyễn Anh Minh (VN); Phạm Thị Hải Đăng (VN); Nguyễn Mai Phong (VN); Thái Hoàng (VN); Nguyễn Vũ Giang (VN).

(54) QUY TRÌNH RỬA - TÁCH ĐỂ THU HỒI CÁC HỢP CHẤT CANXI SILICAT VÀ PHOSPHO KIM LOẠI TỪ XỈ PHOSPHO LÒ ĐIỆN

(57) Xỉ phospho lò điện là xỉ thải của quá trình sản xuất phospho vàng có thành phần chủ yếu bao gồm hợp chất canxi silicat (> 90% khối lượng), phospho kim loại và các tạp chất hòa tan chứa phospho, florua, SO_4^{2-} , mùn cực graphit. Sáng chế đề cập đến quy trình rửa - tách để thu hồi các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện bằng phương pháp trọng lực trong môi trường nước được bổ sung ngay từ đầu Ca(OH)_2 dạng sữa vôi hoặc hồ nhão vôi tôi hoặc CaO dạng bột. Bản chất quy trình này là rửa các tạp chất và tách các hợp chất phospho kim loại ra khỏi hợp chất canxi silicat bằng cách sử dụng sàng rung, bàn đãi trong điều kiện thường trong đó nước công nghệ được chuẩn bị sẵn có chứa Ca(OH)_2 . Nước công nghệ có chứa sẵn Ca(OH)_2 được sử dụng với ba mục đích: Rửa các tạp chất có thể hòa tan trong xỉ phospho; trung hòa axit sinh ra khi sàng rửa và kết tủa các ion PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} trong quá trình rửa, tách ở dạng muối của canxi. Quy trình theo sáng chế hoạt động ở điều kiện thường với kết quả kép (rửa - tách) không sử dụng hóa chất độc hại, nên mang lại lợi ích kinh tế kỹ thuật cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình rửa - tách các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện bằng phương pháp trọng lực trong môi trường nước được bổ sung ngay từ đầu Ca(OH)_2 dạng sữa vôi hoặc hồ nhão vôi tôi hay CaO dạng bột.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xỉ phospho là một chất thải rắn của ngành công nghiệp sản xuất phospho vàng có khối lượng rất lớn (khoảng 9 - 12 tấn xỉ/tấn phospho vàng). Xỉ phospho thường được sử dụng trực tiếp trong san lấp mặt bằng hoặc chế tạo một số sản phẩm vật liệu xây dựng sau khi đã tập trung ở bãi chứa trong một thời gian nhất định. Một trong những lý do chính làm mức độ sử dụng xỉ còn thấp là: thành phần phospho kim loại (chủ yếu là hợp chất Fe-P); P_2O_5 ở các dạng khác nhau; F^- và SO_3^{2-} ... gây cản trở về giới hạn hàm lượng dẫn đến làm hạn chế lĩnh vực sử dụng cũng như mức giá quá thấp của các sản phẩm chế tạo từ xỉ thô chưa qua chế biến.

Các sáng chế liên quan đến việc tách các hợp chất phospho kim loại và canxi silicat từ xỉ phospho vàng như: patent Đức số 1,804,172 trong đó hạt xỉ phospho được nung ở nhiệt độ 1.000°C đến 1.100°C trong một giờ và sản phẩm thu được là hợp chất của silicat chuyển dạng chảy mềm và các hợp chất phospho kim loại (ferro phospho) được tách chủ yếu trên sàng. Theo công bố khác, patent Đức số 2,211,505 mô tả một phương pháp tách lọc pha xỉ canxi silicat. Việc tách lọc này được thực hiện bằng cách nghiền mịn sau đó tuyển tách trọng lực sử dụng pha lỏng với hóa chất tetrabromoetan (là chất lỏng nặng ở nhiệt độ thường) để tập hợp các hợp chất phospho kim loại bằng phương pháp tuyển nổi chọn lọc. Patent Mỹ số 4,243,425 đã mô tả phương pháp chế biến xỉ phospho với hơi nước quá nhiệt ở nhiệt độ từ 600°C đến nhiệt độ chảy mềm của xỉ và tách các hợp chất phospho kim loại trên sàng. Như vậy, các phương pháp được nêu trên hoặc phải tiêu tốn năng lượng để nâng nhiệt và ủ ở nhiệt độ cao hoặc phải sử dụng hóa chất độc hại để tuyển các hợp chất phospho kim loại và các hợp chất khác của phospho sau nghiền dẫn đến phải xử lý thuốc tuyển

và nước công nghệ nên phức tạp và tốn kém và phải tốn năng lượng để sấy sản phẩm.

Thành phần khoáng của xỉ phospho vàng Lào Cai, mà là nguyên liệu ban đầu cho quy trình rửa - tách theo sáng chế, được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần khoáng của xỉ phospho vàng Lào Cai (% khối lượng khô)

SiO ₂	38-40	SrO	0,20-0,30
CaO	45-50	P ₂ O ₅	1,50-2,50
Al ₂ O ₃	2,0-6,0	K ₂ O	0,30-0,50
Fe ₂ O ₃	0,15-1,53	Na ₂ O	0,10-0,15
MgO	3,20-4,50	F ⁻	1,50-2,16
MnO	0,30-0,35	SO ₃ ²⁻	0,75 – 1,25
TiO ₂	0,15-0,35	Σkim loại khác	< 0,01

Thành phần xỉ phospho này bao gồm: các hợp chất canxi silicat là chính (tỷ trọng trung bình 2,6, dạng hạt đa giác và rất ít hạt xốp tròn); hạt kim loại Fe-P nóng chảy tách ra khỏi xỉ (tỷ trọng trung bình 4,16) và các hợp chất phospho khác (chủ yếu là P₂O₅ hòa tan và từ apatit còn dư).

Thành phần hóa học từ nước chiết xỉ theo phương pháp ngâm từ xỉ chứa ngoài bãi chứa và xỉ mới được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Thành phần hóa học trung bình trong mẫu nước từ xỉ phospho

Mẫu nước	Nước chiết theo phương pháp EPA 1311 (A)	Nước sạch/xỉ bãi (B)	Nước sạch/xỉ mới (C)
<i>Thành phần</i>	<i>Chỉ số, mg/l</i>	<i>Chỉ số, mg/l</i>	<i>Chỉ số, mg/l</i>
Ca ²⁺	789,0	0,0122	0,0031
Ba ²⁺	0,545	0,0075	0,0054
F ⁻	0,010	1,705	8,0
SO ₃ ²⁻	0,023	64,562	160
P ₂ O ₅	0,032	0,279	80

pH	7,8	6,5	4,5
TDS	80	300	500

Cho đến nay, vẫn chưa thấy có giải pháp nào hiệu quả để tách, làm sạch các hợp chất canxi silicat/phospho kim loại dạng hạt và bột từ xỉ phospho này, cũng như các hợp chất P_2O_5 ... để sử dụng một cách hiệu quả mà không (hoặc ít) sử dụng hóa chất độc hại kèm theo thiết bị cũng như yêu cầu điều kiện vận hành nghiêm ngặt. Do đó, việc tìm kiếm và xây dựng quy trình công nghệ rửa - tách các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện (ổn định cấu trúc, độ cứng cao, sạch các tạp chất, không tan trong nước, bền nhiệt) góp phần sử dụng hợp lý tài nguyên khoáng sản để thay thế dần bột đá và các khoáng tự nhiên khác vẫn được sử dụng hiện nay và xử lý chất thải rắn bảo vệ môi trường, là một nhu cầu cấp thiết trong lĩnh vực này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình để rửa, tách các hợp chất phospho kim loại, các hợp chất khác của phospho, florua và các chất khác dạng hòa tan ra khỏi hợp chất canxi silicat từ xỉ phospho lò điện bằng sàng rung, bàn đãi, trong đó nước công nghệ để sử dụng cho các công đoạn rửa, tách được bổ sung ngay từ đầu $Ca(OH)_2$ dạng sữa vôi hoặc hồ nhão vôi tôi hay CaO dạng bột. Các ion phosphat, florua và sulfat được kết tủa với Ca^{2+} trong môi trường động của quá trình rửa, tách sẽ hình thành dạng bùn mịn phân tán trong dòng nước công nghệ mà không thể lắng trên bề mặt các hạt rắn thô hay kết tủa dạng hạt thô.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình rửa – tách để thu hồi các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện bao gồm các công đoạn:

chuẩn bị nước công nghệ ngay từ đầu có chứa $Ca(OH)_2$ với lượng được lấy dư 5-10% so với lượng cần thiết theo tính toán để trung hòa axit sinh ra trong công đoạn sàng rửa sơ bộ và kết tủa các ion PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} trong quá trình rửa, tách ở dạng muối của canxi;

sàng rửa sơ bộ và phân loại xỉ phospho lò điện theo kích thước hạt thành ba loại chính là dưới 1 mm, từ 1 đến 3 mm và trên 3 mm bằng sàng rung và nước công nghệ

nêu trên, trong đó sau khi sàng rửa, phần rắn có kích thước hạt trên 3 mm được qua thiết bị đập sơ bộ để giảm kích thước hạt đến dưới 3 mm rồi đưa trở lại công đoạn sàng rửa ban đầu, trong đó trong công đoạn này lượng nước công nghệ được sử dụng trên mỗi tấn xỉ là 4-5m³;

tách trọng lực một cách song song phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm thu được ở trên bằng bàn đãi thô và phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm thu được ở trên bằng bàn đãi tinh, để tách và thu hồi sản phẩm tinh là các hạt phospho kim loại và sản phẩm đuôi là hợp chất canxi silicat sạch ra khỏi phần rắn tương ứng tại mỗi bàn đãi, trong đó tỷ lệ nước công nghệ được sử dụng đối với phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm là 4 m³/1 tấn và tỷ lệ nước công nghệ được sử dụng đối với phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm là 5 m³/1 tấn, và trong đó phần nước công nghệ thu hồi từ công đoạn sàng rửa sơ bộ, sau khi được lắng bùn trong thiết bị lắng đứng sơ bộ, được bơm sang công đoạn tách trọng lực để sử dụng cùng với nước công nghệ đầu vào; và

keo tụ, lắng, tách bùn khỏi nước công nghệ thu từ công đoạn tách trọng lực bằng phương pháp hoá lý thông thường, trong đó phần nước sau tách bùn được kiểm tra và bổ sung Ca(OH)₂ hoặc CaO cho đủ hàm lượng sau đó quay về đầu quy trình rửa – tách để tái sử dụng.

Quy trình theo sáng chế bao gồm các công đoạn sàng rửa, tách trọng lực (tuyển trọng lực) bằng sàng rung, bàn đãi kết hợp, khác biệt so với quy trình tuyển trọng lực thông thường ở chỗ: Ca(OH)₂ dạng sữa vôi hoặc hồ nhão vôi tôi hay CaO dạng bột với thành phần chính là Ca²⁺ được bổ sung ngay từ đầu vào nước công nghệ để: trung hòa pH (do P₂O₅ và F⁻ hòa tan tạo ra H₃PO₄ và HF từ nước tôi xỉ) và kết tủa chúng vào dạng CaHPO₄ (một lượng rất nhỏ là Ca₃(PO₄)₂) và CaF₂ không nguy hại dạng bùn. Khi đó, quá trình sàng rửa, tuyển tách hợp chất canxi silicat và các hợp chất phospho kim loại dạng hạt được tiến hành một cách hiệu quả và được cải thiện so với những giải pháp kỹ thuật đã biết được đề xuất, cụ thể quy trình theo sáng chế cho phép giảm tổng lượng nước trong quá trình chế biến thông thường 9 - 12 m³/tấn xuống còn 2/3 đến 1/2, đồng thời giảm tối thiểu hệ thống xử lý nước thải sau quá trình chế biến xỉ phospho.

Các ưu điểm của quy trình theo sáng chế bao gồm:

a) Không cần qua bước gia công nghiền mịn toàn bộ xỉ về kích thước hạt đồng đều $<75\mu\text{m}$. Xỉ nguyên liệu từ bãi chứa hoặc trực tiếp ngay sau quá trình tôi xỉ của nhà máy được đưa thẳng vào sàng rung, bàn đãi. Không cần sử dụng các nguồn năng lượng và các thiết bị phức tạp để gia nhiệt.

b) Các hợp chất phospho và florua và các chất khác dạng hòa tan hoặc được rửa hoặc được kết tủa với Ca^{2+} từ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hoặc CaO bổ sung trong nước công nghệ dưới dạng huyền phù. Nước chứa huyền phù được qua hệ keo tụ, lắng, tách bùn liên tục hoặc gián đoạn (tùy yêu cầu và công suất thiết kế) rồi được quay lại sử dụng trong các công đoạn sàng rửa, tách trọng lực. Bùn hoặc được sử dụng để thu hồi phospho cho sản xuất axit phosphoric hoặc làm nguyên liệu cho sản xuất phân bón.

c) Các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại dạng hạt được rửa sạch và tách riêng ra dễ dàng bằng bàn đãi. Hợp chất canxi silicat này đáp ứng yêu cầu sử dụng làm nguyên liệu, phụ gia cho các lĩnh vực vật liệu xây dựng, sơn, nhựa, cao su chất dẻo hoặc là nguyên liệu đầu vào cho sản xuất SiO_2 dạng “bồ hóng trắng” và CaCO_3 dạng “bột nhẹ” ở điều kiện và nhiệt độ thường mà không cần sử dụng thuốc tẩy hay các loại hóa chất khác. Hợp chất phospho kim loại thu được sau tách trọng lực được sử dụng cho công nghiệp luyện kim.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sau đây quy trình theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết có dựa vào các hình vẽ, trong đó:

Hình 1 là sơ đồ tổng quát về công nghệ chế biến xỉ phospho và xử lý nước công nghệ theo quy trình theo sáng chế.

Hình 2 là sơ đồ công nghệ chế biến sạch xỉ phospho vàng bằng sàng rung – bàn đãi theo quy trình theo sáng chế.

Hình 3 là lưu trình chuẩn bị và xử lý nước công nghệ chế biến xỉ phospho theo một phương án thực hiện của quy trình theo sáng chế.

Hình 4 là sơ đồ cân bằng vật chất pha rắn của vật liệu xỉ theo một ví dụ thực hiện của quy trình theo sáng chế.

Hình 5 là phổ XRD thành phần cấu trúc khoáng của xỉ phospho trước và sau rửa – tách theo một ví dụ thực hiện của quy trình theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được xây dựng dựa trên các phương pháp không sử dụng hóa chất độc hại hay bay hơi để đảm bảo độ sạch cao và chất lượng của sản phẩm mục tiêu, và do đó việc điều chỉnh các thông số của quá trình để tách và làm sạch sản phẩm dễ dàng.

Như được minh họa trên Hình 1 - Hình 3, quy trình rửa – tách để thu hồi các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện theo sáng chế bao gồm các công đoạn:

(Công đoạn thứ nhất)

Chuẩn bị nước công nghệ ngay từ đầu có chứa Ca(OH)_2 với lượng được lấy dư 5-10% so với lượng cần thiết theo tính toán để trung hòa axit sinh ra trong công đoạn sàng rửa sơ bộ và kết tủa các ion PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} trong quá trình rửa, tách ở dạng muối của canxi. Theo một phương án thực hiện, trong đó nước công nghệ được chuẩn bị bằng cách hoà lượng Ca(OH)_2 dạng sữa vôi hoặc hồ nhão vôi tôi hay CaO dạng bột đã tính toán vào trong nước sạch trong bể chứa nước công nghệ đầu vào (Hình 1). Theo sáng chế, lượng Ca(OH)_2 cần thiết có thể được tính toán dựa trên việc phân tích các thành phần của mẫu nước chiết từ xỉ nguyên liệu (tham khảo Bảng 2 được đề cập trong phần "Tình trạng kỹ thuật của sáng chế").

Theo sáng chế, lượng nước được sử dụng/xỉ 4 – 5 $\text{m}^3/1$ tấn thay vì lượng nước nước/xỉ (hay quặng) thông thường là 9 – 12 $\text{m}^3/1$ tấn. Vai trò của Ca(OH)_2 trong nước công nghệ ban đầu là để: i) trung hòa axit dư hình thành trong quá trình hòa tan tạo điều kiện hình thành kết tủa không tan hoặc ít tan; ii) kết tủa muối hình thành bùn mịn do ở trạng thái động của quá trình sàng - đãi mà không thể kết tủa dạng rắn thô dễ lắng được.

(Công đoạn thứ hai, xem Hình 1-2)

Sàng rửa sơ bộ và phân loại xỉ phospho lò điện theo kích thước hạt thành ba loại chính là dưới 1 mm (-1 mm), từ 1 đến 3 mm và trên 3 mm (+3 mm) bằng sàng rung và nước công nghệ nêu trên, trong đó sau khi sàng rửa, phần rắn có kích thước hạt trên 3 mm được qua thiết bị đập sơ bộ để giảm kích thước hạt đến dưới 3 mm (-3 mm) rồi đưa trở lại công đoạn sàng rửa ban đầu, trong khi các phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm và dưới 1 mm được tách ra và đưa sang công đoạn thứ ba để tách các hạt

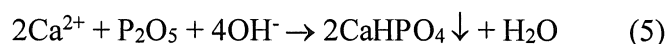
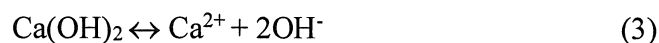
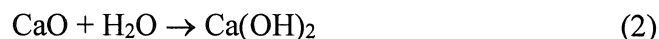
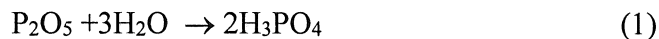
phospho kim loại ra khỏi hợp chất canxi silicat trong mỗi phần rắn, trong đó trong công đoạn sàng rửa, lượng nước công nghệ được sử dụng trên mỗi tấn xỉ là 4-5m³.

(Công đoạn thứ ba, xem Hình 1-2)

Tách trọng lực (là quá trình rửa tách bằng hệ bàn đãi) một cách song song phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm thu được ở trên bằng bàn đãi thô và phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm thu được ở trên bằng bàn đãi tinh, để tách và thu hồi sản phẩm tinh là các hạt phospho kim loại và sản phẩm đuôi là hợp chất canxi silicat sạch ra khỏi phần rắn tương ứng tại mỗi bàn đãi, trong đó tỷ lệ nước công nghệ được sử dụng đối với phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm là 4 m³/1 tấn và tỷ lệ nước công nghệ được sử dụng đối với phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm là 5 m³/1 tấn, và trong đó phần nước công nghệ thu hồi từ công đoạn sàng rửa sơ bộ, sau khi được lắng bùn trong thiết bị lắng đứng sơ bộ, được bơm sang công đoạn tách trọng lực để sử dụng cùng với nước công nghệ đầu vào.

Như được thể hiện trên Hình 1 và Hình 2, công đoạn thứ ba sử dụng hệ bàn đãi gồm hai hệ rửa tách song song, cụ thể là bàn đãi thô (tuyển thô) cho phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm và bàn đãi tinh (tuyển tinh) cho phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm. Mỗi hệ hoạt động đều cho ra sản phẩm tinh và sản phẩm đuôi tương ứng đầu vào của hệ. Sản phẩm tinh của mỗi hệ rửa tách trong công đoạn thứ ba này chính là các hạt phospho kim loại. Sản phẩm đuôi của mỗi hệ rửa tách trong công đoạn thứ ba này chính là hợp chất canxi silicat sạch.

Các phản ứng hóa học có thể xảy ra khi thực hiện quá trình rửa - tách trong các công đoạn thứ hai và thứ ba là như sau:



Nước công nghệ sau khi ra khỏi công đoạn tách trọng lực (nước thải chứa bùn) chứa các kết tủa CaHPO_4 , CaF_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, và graphit và cặn dư dạng bùn. Theo đó, quy trình theo sáng chế còn bao gồm công đoạn:

Keo tụ, lắng, tách bùn khỏi nước công nghệ thu từ công đoạn tách trọng lực bằng phương pháp hoá lý thông thường, trong đó phần nước sau tách bùn được kiểm tra và bổ sung Ca(OH)_2 hoặc CaO cho đủ hàm lượng sau đó quay về đầu quy trình rửa – tách để tái sử dụng.

Theo một phương án thực hiện, như được thể hiện trên Hình 1, nước công nghệ từ công đoạn tách trọng lực (nước thải chứa bùn) được chứa trong bể chứa nước công nghệ ra, từ đây nước được bơm sang hệ thiết bị lắng đứng xử lý trung tâm. Bùn tách ra từ thiết bị lắng đứng sơ bộ nêu trên cũng được đưa sang hệ thiết bị lắng đứng trung tâm để xử lý. Nước sau lắng được dẫn sang bể nước sau xử lý, nước từ đây được kiểm tra và bổ sung Ca(OH)_2 hoặc CaO cho đủ hàm lượng sau đó quay về đầu quy trình rửa – tách (bể chứa nước công nghệ đầu vào) để tái sử dụng. Phần bùn từ hệ thiết bị lắng đứng xử lý trung tâm được bơm sang bể cô đặc tách bùn, phần nước tràn ra được đưa sang bể chứa nước công nghệ ra, còn phần bùn hoặc được sử dụng để thu hồi phospho cho sản xuất axit phosphoric hoặc làm nguyên liệu cho sản xuất phân bón.

Trong quá trình xử lý nước công nghệ tại hệ thiết bị lắng đứng xử lý trung tâm, nước được kiểm soát pH nằm khoảng từ lớn hơn 7 và nhỏ hơn hoặc bằng 8,5 bằng cách bổ sung bột CaO hoặc Ca(OH)_2 dư ngay từ đầu vào của hệ thiết bị lắng. Tại đây, nước cũng được bổ sung chất keo tụ, như PAC, phèn nhôm, kết hợp trợ lắng, như bentonit, bột đá CaCO_3 .

Theo một phương án thực hiện, như được thể hiện trên Hình 3, nước công nghệ từ công đoạn tách trọng lực (nước thải chứa bùn) được chứa trong bể chứa nước công nghệ ra, từ đây nước được bơm sang hệ lắng sơ bộ 5 ngăn. Nước sau lắng được bơm sang bể trung hòa, rồi qua thiết bị cô đặc, bể lắng lần 2. Phần bùn từ hệ lắng sơ bộ 5 ngăn và bể lắng lần 2 được bơm sang máy lọc ép khung bản. Phần nước từ thiết bị cô đặc và máy lọc ép khung bản được đưa sang bể tuần hoàn nước công nghệ. Tại đây, nước có thể được bổ sung nước sạch và Ca(OH)_2 hoặc CaO cho đủ hàm lượng thành nước công nghệ (nước sản xuất), sau đó được bơm quay về đầu quy trình rửa – tách để tái sử dụng. Phần bã bùn từ máy lọc ép khung bản được sử dụng để thu hồi

phospho cho sản xuất axit phosphoric hoặc làm nguyên liệu cho sản xuất phân bón. Tại bể trung hòa, nước cũng được bổ sung bột CaO hoặc Ca(OH)_2 , chất trợ lắng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nguyên liệu được sử dụng trong phần ví dụ thực hiện sáng chế là xỉ phospho vàng của khu công nghiệp Tăng Loỏng – Lào Cai. Thành phần khoáng của xỉ phospho vàng này được thể hiện trong Bảng 1 ở phần "Tình trạng kỹ thuật của sáng chế".

Sau đây, quy trình rửa - tách các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện theo sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ 1-2.

Ví dụ 1: tiến hành đối với xỉ phospho đã lưu ngoài bãi chứa 02 năm

Công đoạn thứ nhất: Nước công nghệ được chuẩn bị theo tỷ lệ nước/xỉ là 5/1 $\text{m}^3/\text{tấn}$ gồm: 146,4 L (lấy tròn 150 L) nước sạch cho quá trình rửa - tách 29.280 g xỉ ban đầu. Từ Bảng 2 (cột B) và các phương trình phản ứng từ (1) đến (6) được đề cập trong phần "Mô tả chi tiết sáng chế" trên đây; tính được lượng Ca^{2+} cần thiết cho P_2O_5 , F^- , SO_3^{2-} , theo đó tính được lượng Ca(OH)_2 cần thiết cho 150 L nước công nghệ là $0,063 \text{ g/L} \times 150 \text{ L} = 9,45 \text{ g}$ tương ứng với khoảng 47,250 g Ca(OH)_2 20% hoặc 7,152g CaO. Lấy dư lượng Ca^{2+} (50 g Ca(OH)_2 20% hoặc 7,5 g CaO), bổ sung và khuấy hòa tan đều ngay từ đầu vào 150 L nước công nghệ. Giá trị pH nước công nghệ đạt khoảng 10.

(Ca(OH)_2 có tích số tan là $5,4 \cdot 10^{-6}$ ở 20°C , ứng với độ hòa tan $\approx 0,011 \text{ mol/L}$).

Công đoạn thứ hai: 29.280 g xỉ ban đầu từ bãi chứa (có thành phần trong Bảng 1) được đưa qua sàng rung rửa trong thời gian 30 phút (tỷ lệ nước/xỉ là 5/1 $\text{m}^3/\text{tấn}$). Sau đó pha rắn được chia thành ba loại kích thước hạt: dưới 1 mm, từ 1 đến 3 mm và trên 3 mm. Phần rắn có kích thước hạt trên 3 mm được qua thiết bị đập sơ bộ xuống dưới 3 mm rồi đưa quay về sàng rửa ban đầu. Pha lỏng (nước rửa) được chuyển về bể trung gian (thiết bị lắng đứng sơ bộ) để tách bùn, phần nước rửa từ đây được bơm qua hệ rửa tách bằng bàn đãi.

Công đoạn thứ ba: Toàn bộ pha rắn thu được từ công đoạn thứ hai gồm hai loại kích thước hạt là dưới 1 mm (5.906 g) và từ 1 đến 3 mm (16.274 g) được chuyển qua

bàn đãi của công đoạn thứ ba, trong đó tỷ lệ nước/xi là 4/1 m³/tấn cho kích thước hạt từ 1 đến 3 mm và 5/1 m³/tấn cho kích thước hạt nhỏ hơn 1mm. Trong công đoạn này, mỗi pha rắn được phân tách thành hai sản phẩm riêng biệt trong hệ tách trọng lực bằng bàn đãi trong môi trường nước do chúng có tỷ trọng khác nhau và tách rời nhau. Pha lỏng (nước rửa – tuyển tách) được chuyển về bể trung gian (bể chứa nước công nghệ ra) để lắng lọc, tách bùn.

Sản phẩm thu được là các hợp chất canxi silicat sạch – sản phẩm đuôi và các hạt kim loại là hợp chất phospho kim loại sạch – sản phẩm tinh. Cân bằng vật chất pha rắn của quá trình này và hiệu suất thu hoạch được thể hiện trên Hình 4 và các Bảng 3 và 4 dưới đây:

Bảng 3. Kết quả công đoạn thứ hai – công đoạn sàng rửa sơ bộ

Tên sản phẩm	Khối lượng, g	Thu hoạch, %
trên 3 mm	7.100	24,25
1-3 mm	16.274	55,58
dưới 1 mm	5.906	20,17
Tổng	29.280	100

- Cấp hạt từ 1 đến 3 mm được rửa và tuyển tách trên bàn đãi thô thu được hai sản phẩm gồm: sản phẩm tinh 1 (kim loại – FeP) và sản phẩm đuôi 1 (xi sạch thô 1).

- Cấp hạt dưới 1 mm được rửa và tuyển tách trên bàn đãi tinh thu được hai sản phẩm gồm: sản phẩm tinh 2 (kim loại mịn – FeP) và sản phẩm đuôi 2 (xi sạch tinh 2).

Các sản phẩm rắn thu được được sấy khô, cân xác định khối lượng thu được kết quả được thể hiện trong Bảng 4 dưới đây:

Bảng 4. Kết quả công đoạn ba – công đoạn tách trọng lực

Tên sản phẩm	Khối lượng, g	Thu hoạch, %
Sản phẩm tinh 1	480	2,95
Sản phẩm đuôi 1	15.794	97,05
Tổng 1	16.274	100

Sản phẩm tinh 2	99	1,68
Sản phẩm đuôi 2	5.807	98,32
Tổng 2	5.906	100

Thành phần và hàm lượng nguyên tố trong sản phẩm đuôi (sản phẩm đuôi 1 và 2) là: SiO₂: 38- 45%; CaO: 48-54%; Al₂O₃: lớn nhất 3,0%; Fe₂O₃: lớn nhất 0,2 %; MgO: lớn nhất 4,0 %; MnO: lớn nhất 3,0 %; P₂O₅: lớn nhất 0,2 %; S%: lớn nhất 0,25%; F%: lớn nhất 0,15%.

Thành phần và hàm lượng nguyên tố trong sản phẩm tinh (sản phẩm tinh 1 và 2) là: P: 17%; Si: 5,5%; Mn: 6,7%; Ti: 1,7%; C: 14,1%; Mg: 0,46%; La: 0,1%; Al: 0,4%; Ca: 5,6%; Fe: % còn lại (thuộc loại Fe-P thường).

Kết quả thành phần tạp chất nguy hại trên sản phẩm sau chế biến đều thỏa mãn các quy định hiện hành của Việt Nam như: QCVN 07:2009-BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại và QCVN 16:2017/BXD, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về sản phẩm, hàng hóa, vật liệu xây dựng.

Sản phẩm xỉ sau tách trọng lực được kiểm tra thành phần cấu trúc khoáng bằng phương pháp XRD. Kết quả kiểm tra được thể hiện trên Hình 5 cho thấy thành phần cấu trúc của sản phẩm xỉ sau chế biến sạch bằng quy trình theo ví dụ 1 có dạng cấu trúc chủ yếu là trạng thái vô định hình rộng một phần của canxi silicat (CaO.xSiO₂).

Ví dụ 2: tiến hành đối với xỉ phospho vừa mới qua tôi xỉ

Công đoạn thứ nhất: Nước công nghệ được chuẩn bị theo tỷ lệ nước/xỉ là 5/1 m³/tấn gồm: lấy tròn 120 L nước sạch cho quá trình rửa - tách 22.000 g xỉ vừa tôi (độ ẩm ≈ 2%). Từ bảng 2 (cột C) và các phương trình phản ứng từ (1) đến (6) được đề cập trong phần "Mô tả chi tiết sáng chế" trên đây; tính được lượng Ca²⁺ cần thiết cho P₂O₅, F⁻, SO₄²⁻, theo đó tính được lượng Ca(OH)₂ cần thiết cho 120 L nước công nghệ là 0,247 g/L × 120 L = 29,640g, tương ứng với 148,200 g Ca(OH)₂ 20% hoặc 22,433 g CaO. Lấy dư lượng Ca²⁺ (150 g Ca(OH)₂ 20% hoặc 23 g CaO), bổ sung và khuấy hòa tan đều ngay từ đầu vào 120 L nước công nghệ. Giá trị pH nước công nghệ đạt khoảng 10 -11. Quy trình chế biến xỉ phospho ở các công đoạn thứ hai và thứ ba được thực hiện tương tự như ví dụ 1.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình theo sáng chế khi áp dụng sẽ giảm được từ 1/3 đến 1/2 tổng lượng nước trong quá trình chế biến đồng thời giảm tối đa hệ thống và hóa chất xử lý nước thải sau quá trình chế biến xỉ phospho.

Quy trình theo sáng chế rửa, tách được các hợp chất kim loại của phospho ra khỏi canxi silicat một cách dễ dàng ở điều kiện thường, trong khi nếu nghiền chúng về cùng kích thước hạt mịn để tách bằng tuyển nổi sẽ không khả thi và rất tốn kém.

Trên nền tảng công nghệ của hóa học và chế biến sâu khoáng sản, đã kết hợp việc rửa và tách các hợp chất trên cùng quy trình mà không sử dụng nhiệt độ; không sử dụng hóa chất bay hơi, độc hại; điều kiện vận hành đơn giản và thuận tiện trong quá trình chế biến.

Quy trình theo sáng chế dễ dàng áp dụng bởi trong quy trình công nghệ, các thiết bị hoạt động ở điều kiện thường, nước công nghệ được tuần hoàn, đáp ứng được với thiết kế cho các công suất khác nhau, sữa vôi hoặc hồ nhão vôi tôi hay vôi bột là nguyên liệu rẻ tiền và phổ biến tại mọi miền của Việt Nam.

YÊU CẦU BẢO HỘ

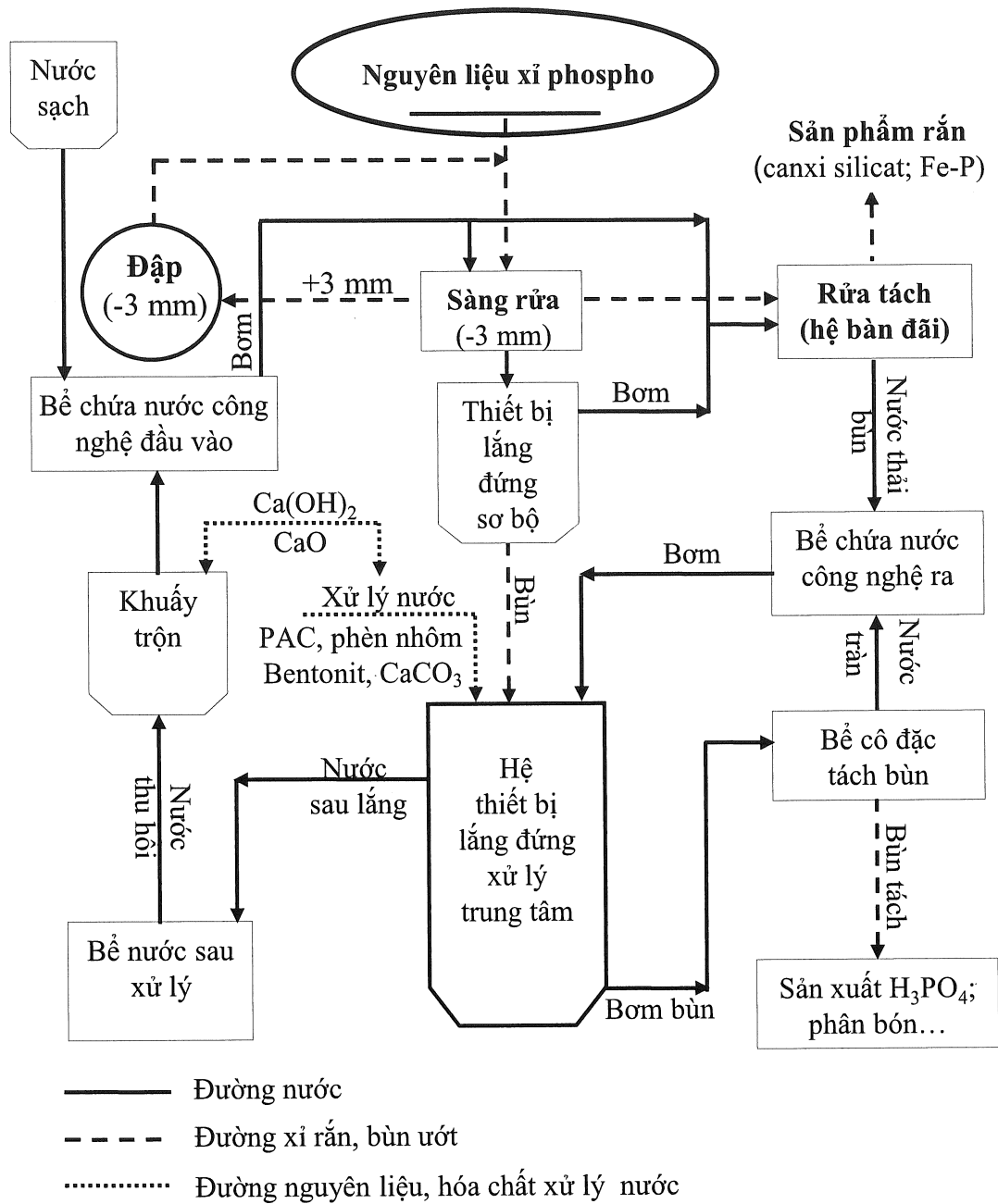
1. Quy trình rửa – tách để thu hồi các hợp chất canxi silicat và phospho kim loại từ xỉ phospho lò điện bao gồm các công đoạn:

chuẩn bị nước công nghệ ngay từ đầu có chứa Ca(OH)_2 với lượng được lấy dư 5-10% so với lượng cần thiết theo tính toán để trung hòa axit sinh ra trong công đoạn sàng rửa sơ bộ và kết tủa các ion PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} trong quá trình rửa, tách ở dạng muối của canxi;

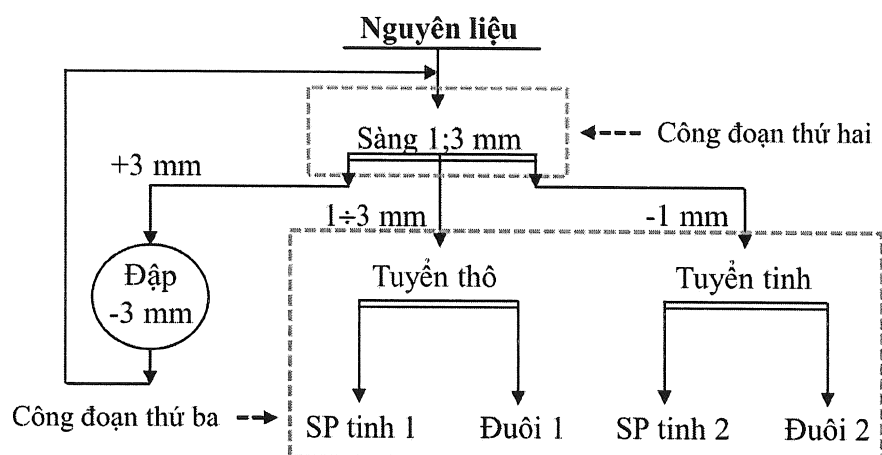
sàng rửa sơ bộ và phân loại xỉ phospho lò điện theo kích thước hạt thành ba loại chính là dưới 1 mm, từ 1 đến 3 mm và trên 3 mm bằng sàng rung và nước công nghệ nêu trên, trong đó sau khi sàng rửa, phần rắn có kích thước hạt trên 3 mm được qua thiết bị đập sơ bộ để giảm kích thước hạt đến dưới 3 mm rồi đưa trở lại công đoạn sàng rửa ban đầu, trong đó trong công đoạn này lượng nước công nghệ được sử dụng trên mỗi tấn xỉ là 4-5 m^3 ;

tách trọng lực một cách song song phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm thu được ở trên bằng bàn đãi thô và phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm thu được ở trên bằng bàn đãi tinh, để tách và thu hồi sản phẩm tinh là các hạt phospho kim loại và sản phẩm đuôi là hợp chất canxi silicat sạch ra khỏi phần rắn tương ứng tại mỗi bàn đãi, trong đó tỷ lệ nước công nghệ được sử dụng đối với phần rắn có kích thước hạt từ 1 đến 3 mm là 4 m^3 /1 tấn và tỷ lệ nước công nghệ được sử dụng đối với phần rắn có kích thước hạt dưới 1 mm là 5 m^3 /1 tấn, và trong đó phần nước công nghệ thu hồi từ công đoạn sàng rửa sơ bộ, sau khi được lắng bùn trong thiết bị lắng đứng sơ bộ, được bơm sang công đoạn tách trọng lực để sử dụng cùng với nước công nghệ đầu vào; và

keo tụ, lắng, tách bùn khỏi nước công nghệ thu từ công đoạn tách trọng lực bằng phương pháp hoá lý thông thường, trong đó phần nước sau tách bùn được kiểm tra và bổ sung Ca(OH)_2 hoặc CaO cho đủ hàm lượng sau đó quay về đầu quy trình rửa – tách để tái sử dụng.

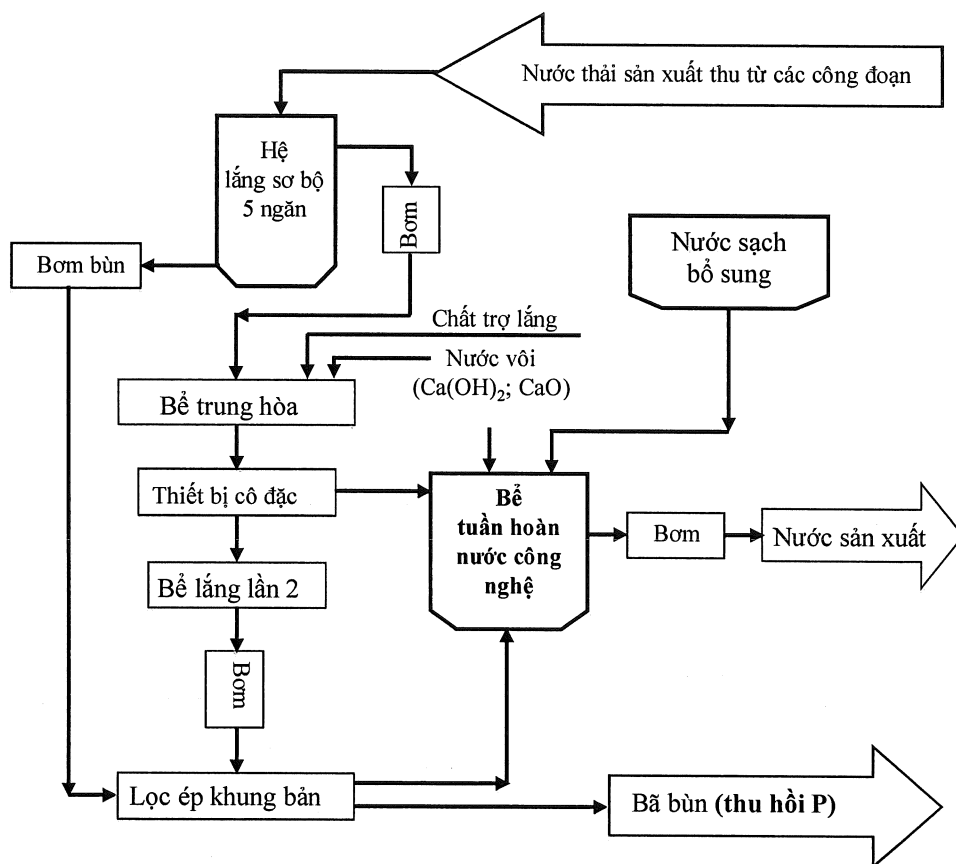


Hình 1

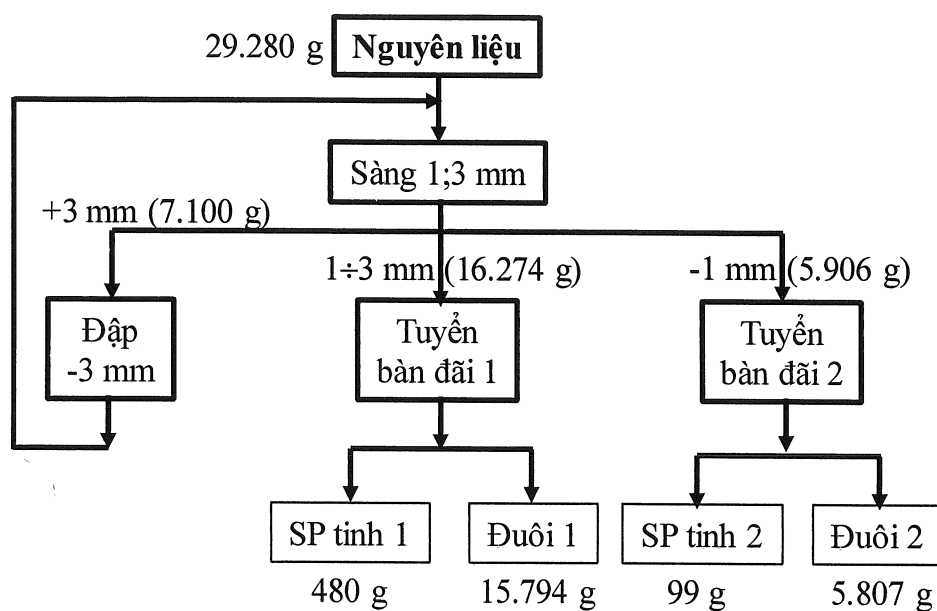


Ghi chú: SP nghĩa là "sản phẩm"

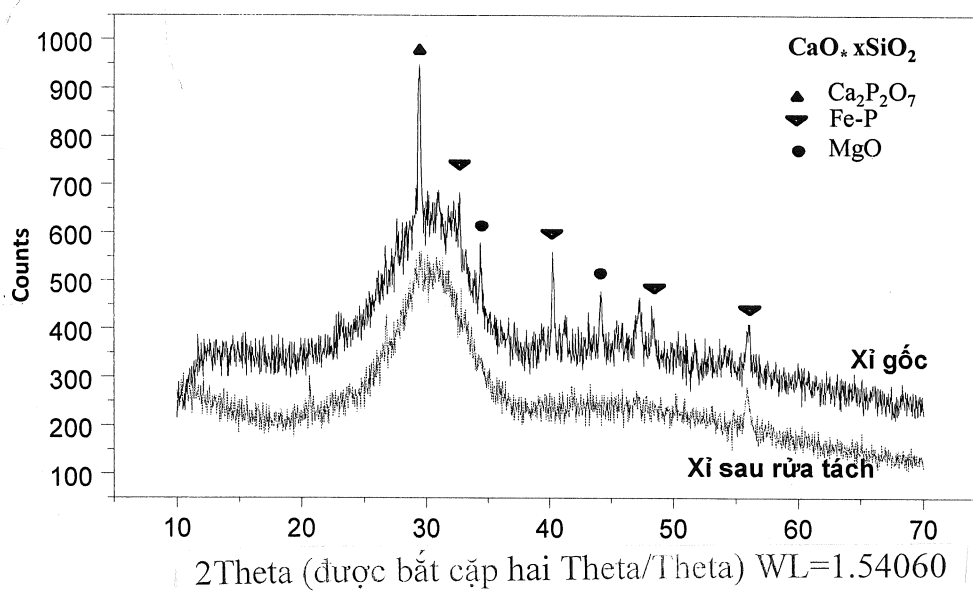
Hình 2



Hình 3



Hình 4 (cho ví dụ 1)



Hình 5