



(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)



1-0035725

(51)^{2020.01} C22B 19/08; C22B 9/02; C22B 19/34

(13) B

(21) 1-2020-07395

(22) 21/12/2020

(30) 1-2020-04706 17/08/2020 VN

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/05/2021 398

(73) Trịnh Hồng Tú (VN)

Số 401 nhà A, Tập thể Bưu điện Láng Thượng, ngõ 84 Chùa Láng, phường Láng Thượng, quận Đống Đa, thành phố Hà Nội

(72) Trịnh Hồng Tú (VN); Trịnh Đức Anh (VN); Lê Ngọc Diệp (VN); Nguyễn Xuân Long (VN); Lê Thị Ngọc Anh (VN); Trần Kim Tuyền (VN); Trịnh Tuấn Linh (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT KẼM DƯỚI DẠNG KẼM OXIT HOẶC KẼM KIM LOẠI TRỰC TIẾP TỪ QUẶNG SULFUA

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm kim loại trực tiếp từ quặng sulfua, trong đó quy trình này bao gồm các bước: (i) chuẩn bị quặng kẽm sulfua; (ii) chuẩn bị quặng mangan; (iii) phối trộn và nghiền quặng kẽm sulfua với hỗn hợp quặng mangan và vật liệu cacbon trong máy nghiền bi; (iv) thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc dưới dạng kẽm kim loại. Ngoài ra, quy trình theo sáng chế có thể còn có một hoặc nhiều bước sau: (v) thu hồi sắt từ bã đã được tách kẽm ở bước (iv) bằng quy trình tuyển từ; (vi) thu hồi lưu huỳnh từ bã đã được tách sắt ở bước (v) bằng H_2SO_4 ; (vii) tách hỗn hợp rắn/lỏng ở bước (vi) bằng máy lọc khung bản; (viii) tuyển và làm giàu các kim loại quý, nguyên tố hiếm từ bã rắn thu được ở bước (vii); (ix) làm sạch phần dung dịch lỏng thu được ở bước (vii), thu được mangan sulfat $MnSO_4$; và (x) thu hồi Mn_2O_3 từ dung dịch $MnSO_4$ thu được, để tái sử dụng trong bước (ii).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực luyện kim màu, cụ thể hơn sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm kim loại, và lưu huỳnh nguyên tố trực tiếp từ quặng sulfua, như nguồn tinh quặng kẽm sulfua (ZnS) nói chung hoặc quặng kẽm sulfua cộng sinh với chì sulfua (PbS), đồng sulfua (CuS), cadimi sulfua (CdS), sắt sulfua (FeS), asen sulfua (AsS), v.v., đồng thời làm giàu tổ hợp các kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, v.v., và nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge, v.v. có trong quặng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

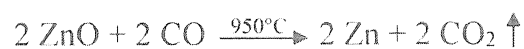
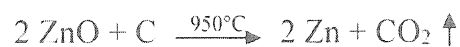
Kẽm kim loại được sản xuất bằng luyện kim khai khoáng. Sau khi nghiền quặng, phương pháp tuyển nổi bột được sử dụng để tách các khoáng dựa vào tính dính ướt khác nhau của chúng. Ở bước cuối cùng này thì kẽm chiếm khoảng 50%, phần còn lại là lưu huỳnh (khoảng 32%), sắt (khoảng 13%), và SiO₂ (khoảng 5%).

Công đoạn thiêu kết sẽ chuyển kẽm sulfua thành kẽm oxit:



Sau đó, có thể dùng hai phương pháp cơ bản trong luyện kim là nhiệt luyện (*pyrometallurgy*) hoặc điện chiết (*electrowinning*) để thu hồi kẽm kim loại.

Quá trình nhiệt luyện khử kẽm oxit với cacbon hoặc cacbon monoxit ở 950°C thành kẽm kim loại ở dạng hơi. Hơi kẽm được thu hồi trong bình ngưng. Quá trình này được biểu diễn theo các phương trình dưới đây:



Quá trình điện chiết tách kẽm từ kẽm oxit bằng axit sulfuric:



Sau đó, có thể dùng phương pháp điện phân để sản xuất kẽm kim loại.



Quy trình sản xuất kẽm theo quy trình nêu trên chỉ thu hồi được kẽm, nhưng không thu hồi được trực tiếp từ quặng sulfua, mà phải trải qua các công đoạn trung gian. Đối với công đoạn thiêu kết chuyển kẽm sulfua thành bột kẽm oxit, thường áp dụng hai kiểu lò: lò tầng sôi kiểu cũ và lò ống ngang kiểu mới, tuy nhiên cả hai công nghệ này đều cho hàm

lượng bột kẽm oxit thấp, dao động từ 55 đến 90%. Qua mỗi công đoạn tiếp theo, thành phần kẽm cũng bị thất thoát một phần, nên nhìn chung hiệu suất thu hồi kẽm của quy trình nêu trên là không cao.

Quy trình nêu trên còn gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, cụ thể là:

- Quy trình sản xuất kẽm từ quặng kẽm sulfua thải ra một lượng lớn lưu huỳnh đioxit và cả hơi cadimi, asen dẫn đến ô nhiễm không khí.

- Xi nóng chảy và các chất cặn khác trong quá trình sản xuất cũng chứa một lượng đáng kể kim loại nặng (khoảng 20%) không thu hồi được, nếu đem chôn lấp sẽ gây ô nhiễm nguồn nước, ô nhiễm đất và mạch nước ngầm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục thiếu sót của những công nghệ đã biết nêu trên, không những thu hồi triệt để thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc dưới dạng kẽm kim loại một cách trực tiếp từ nguồn quặng sulfua, mà còn có thể thu hồi lưu huỳnh-là các tác nhân gây ô nhiễm không khí, làm giàu và thu hồi các kim loại quý hoặc có giá trị và các nguyên tố hiếm khác chứa trong quặng-là các tác nhân gây ô nhiễm môi trường đất.

Để đạt được các mục đích nêu trên, tác giả sáng chế đã nghiên cứu đặc tính của quặng kẽm sulfua, từ đó tìm ra điều kiện, quy trình tối ưu để hoàn thành sáng chế này.

Cụ thể, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm kim loại trực tiếp từ quặng sulfua bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị quặng kẽm sulfua;

(ii) chuẩn bị quặng mangan được chọn từ nhóm bao gồm quặng mangan chứa thành phần chính là MnO_2 , quặng Mn_2O_3 hoặc Mn_3O_4 , trong đó nếu quặng mangan chứa thành phần chính là MnO_2 được sử dụng, thì tiến hành thiêu kết quặng này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 530 đến 550°C để chuyển hóa hoàn toàn MnO_2 trong quặng thành Mn_2O_3 ;

(iii) phối trộn và nghiền quặng kẽm sulfua với hỗn hợp quặng mangan và vật liệu cacbon trong máy nghiền bi theo tỷ lệ sao cho hàm lượng lưu huỳnh S nguyên tố, hàm lượng kim loại Mn và cacbon S:Mn:C là:

$$(0,5 - 1,5) : \left[\left(\frac{3}{1,7} - y \right) - \left(\frac{3}{1,5} - Y \right) \right] : \left[\left(\frac{1}{1,4} + 0,15.x \right) - \left(\frac{1}{0,6} + 0,15.x \right) \right]$$

trong đó:

x là phần trăm ZnO, mà bao gồm cả $ZnCO_3$ đã được quy ra ZnO lẫn trong quặng kẽm sulfua, thì hàm lượng cacbon sẽ được tăng thêm trong quy trình là 0,15.x,

y là hàm lượng kim loại Mn có trong quặng sulfua; và

(iv) thu hồi thành phần kẽm theo một trong số các lựa chọn sau:

(iv.1) thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit bằng cách chưng cất trong môi trường hở: cho hỗn hợp sau nghiền bi ở bước (iii) vào thiết bị chưng cất hở, nâng nhiệt của thiết bị chưng cất hở này từ từ với vận tốc $7-9^{\circ}\text{C/phút}$ đến nhiệt độ chưng cất $750-900^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là 900°C để thu hồi hỗn hợp asen oxit (As_2O_3) và cadimi oxit (CdO) trước, và sau đó là $910-1050^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là 1030°C để thu hồi kẽm oxit (ZnO), khi đạt đến các nhiệt độ chưng cất tương ứng nêu trên, thì duy trì tại nhiệt độ đó, cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa, và dùng hệ thống quạt hút để thu hồi lần lượt hỗn hợp hơi của asen oxit và cadimi oxit trước và sau đó là hơi kẽm oxit bay lên tại mỗi nhiệt độ chưng cất tương ứng, cuối cùng khi quan sát thấy hơi kẽm oxit không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt và lấy bã đưa sang bước (v),

(iv.2) và/hoặc thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố và các kim loại nguyên tố khác có nhiệt độ thăng hoa $<1000^{\circ}\text{C}$ bằng cách chưng cất trong môi trường kín: cho hỗn hợp sau khi nghiền bi ở bước (iii) vào thiết bị chưng cất kín, nâng nhiệt thiết bị chưng cất này từ từ với vận tốc $3-5^{\circ}\text{C/phút}$ cho đến khi đạt $910-1050^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là 1030°C , duy trì tại nhiệt độ đó cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa, ngưng tụ phân đoạn hỗn hợp hơi bay lên mà chứa kẽm nguyên tố, cadimi nguyên tố và asen nguyên tố lần lượt ở các nhiệt độ ngưng tụ $800-900^{\circ}\text{C}$, $650-720^{\circ}\text{C}$ và $520-570^{\circ}\text{C}$ trong ba phân đoạn nối tiếp nhau để tách lần lượt kẽm nguyên tố, cadimi nguyên tố và cuối cùng là asen nguyên tố, khi quan sát thấy hơi từ thiết bị chưng cất không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt và lấy bã đưa sang bước (v).

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(v) thu hồi sắt từ bã đã được tách kẽm ở bước (iv) bằng quy trình tuyển từ.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(vi) thu hồi lưu huỳnh từ bã đã được tách sắt ở bước (v) bằng cách cho bã này phản ứng với H_2SO_4 35-40%, H_2S bay lên được thu hồi và cho phản ứng với chất hấp phụ Fe_2O_3 ẩm ở nhiệt độ phòng, và thổi hơi nóng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 115 đến 125°C , tốt hơn là 119°C vào chất hấp phụ đã bão hòa lưu huỳnh, thu được lưu huỳnh nguyên tố.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(vii) tách hỗn hợp rắn/lỏng ở bước (vi) bằng máy lọc, tốt hơn là máy lọc khung bản, thu được phần bã rắn và phần dung dịch lỏng chứa các thành phần chính là MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 .

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(viii) tuyển và làm giàu các kim loại quý, nguyên tố hiếm từ bã rắn thu được ở bước (vii): hòa bã thu được trong nước sau đó bơm lên máng, các kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, và nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge nặng hơn so với các thành phần khác trong bã và có hàm lượng đã được làm giàu (được tăng lên so với hàm lượng ban đầu trong quặng) sẽ nằm lại gần vòi bơm và được thu lại.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(ix) làm sạch phần dung dịch lỏng thu được ở bước (vii), thu được mangan sulfat $MnSO_4$: bơm dung dịch này mà chứa các thành phần chính là $MnSO_4, FeSO_4, ZnSO_4$ sang bể chứa, loại sắt bằng cách cho từ từ từng lượng nhỏ MnO_2 vào bể sau đó khuấy đều đến khi pH = 5,5-6, sau đó nâng pH dung dịch đến 6,5-7 bằng dung dịch NaOH có nồng độ từ 15 đến 20% để kết tủa $Fe(OH)_3$, lọc tách kết tủa $Fe(OH)_3$, bổ sung dung dịch Na_2CO_3 để trung hòa dung dịch đến pH=7,5 nhằm chỉ kết tủa kẽm, theo đó thu hồi được thành phần kẽm trong quặng còn sót lại dưới dạng $ZnCO_3$ và lọc hỗn hợp dung dịch thu được nhằm loại bỏ các chất kết tủa, thu được dung dịch $MnSO_4$.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(x) thu hồi Mn_2O_3 từ dung dịch $MnSO_4$ thu được để tái sử dụng trong bước (ii): bổ sung dung dịch Na_2CO_3 30% - 40%, tốt hơn là 30% vào dung dịch $MnSO_4$ thu được cho đến khi độ PH dung dịch bằng 8 để thu được kết tủa $MnCO_3$, rửa kết tủa sau đó sấy khô và nung trong không khí đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 230°C, thu được Mn_2O_3 , và tái sử dụng Mn_2O_3 trong bước (ii) để giảm lượng quặng mangan cần sử dụng.

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, quặng mangan được sử dụng là pyrolusit chứa thành phần chủ yếu là MnO_2 .

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, hàm lượng kim loại Mn trong quặng mangan lớn hơn 30%.

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, vật liệu cacbon là than antraxit.

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp arsen oxit và cadimi oxit thu được ở bước (iv.1) được chưng cất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 130 đến 140°C, tốt hơn là tại 135°C để làm thăng hoa arsen oxit và phần còn lại là CdO , theo đó thu hồi riêng được riêng từ oxit.

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, hỗn hợp arsen oxit và cadimi oxit thu được ở bước (iv.1) được trộn với vật liệu cacbon và được gia nhiệt lần lượt tại nhiệt độ 300-630°C và 650-800°C, để lần lượt thu hồi arsen nguyên tố và cadimi nguyên tố.

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, ZnCO_3 thu được ở bước (ix) được phân hủy thành ZnO trong nước 100°C.

Theo một khía cạnh của quy trình theo sáng chế, ZnO thu được được bổ sung vào hỗn hợp trong bước (iii) trong trường hợp thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố theo bước (iv.2).

Quy trình theo sáng chế, ít nhất là khác biệt so với các quy trình đã biết ở chỗ, dùng quặng mangan và cacbon để liên kết lưu huỳnh trong quặng sulfua, như nguồn tinh quặng kẽm sulfua (ZnS) nói chung hoặc quặng kẽm sulfua cộng sinh với chì sulfua (PbS), đồng sulfua (CuS), cadimi sulfua (CdS), sắt sulfua (FeS), arsen sulfua (AsS), v.v., và đẩy các kim loại như kẽm, cadimi, arsen, chì, đồng, sắt, v.v., ra khỏi gốc sulfua của chúng. Nhờ đó, quá trình thu hồi các kim loại kẽm, cadimi, arsen có nhiệt độ thăng hoa <1000°C được dễ dàng, và quá trình tuyển và làm giàu các kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, v.v., và nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge, v.v., được thuận lợi.

Điểm khác biệt và hiệu quả nêu trên đây và các điểm khác biệt, các hiệu quả khác nữa của sáng chế sẽ được chỉ ra rõ hơn trong phần mô tả chi tiết dưới đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là thiết bị chưng cất thu hồi kẽm oxit dạng hờ.

Hình 2 là thiết bị chưng cất dạng kín để thu hồi kẽm kim loại trực tiếp từ quặng kẽm sulfua và có xả khí phát sinh trong quá trình chưng cất.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn theo từng công đoạn và điều kiện thực hiện, cũng như theo các phương án được ưu tiên.

Theo sáng chế, quy trình sản xuất kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm kim loại trực tiếp từ quặng sulfua bao gồm các bước:

(i) Chuẩn bị quặng kẽm sulfua.

Quặng kẽm sulfua được sử dụng là nguồn quặng đã được tuyển để loại bỏ đất đá, như nguồn tinh quặng kẽm sulfua (ZnS) nói chung hoặc quặng kẽm sulfua cộng sinh với

chì sulfua (PbS), đồng sulfua (CuS), cadimi sulfua (CdS), sắt sulfua (FeS), asen sulfua (AsS), v.v...

Trong bước này, tổng hàm lượng lưu huỳnh có trong quặng có thể được xác định thông qua phân tích.

(ii) Chuẩn bị quặng mangan được chọn từ nhóm bao gồm quặng mangan chứa thành phần chính là MnO_2 , quặng Mn_2O_3 hoặc Mn_3O_4 , trong đó nếu quặng mangan chứa thành phần chính là MnO_2 được sử dụng, thì tiến hành thiêu kết quặng này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 530 đến 550°C để chuyển hóa hoàn toàn MnO_2 trong quặng thành Mn_2O_3 .

Quặng mangan chủ yếu chứa MnO_2 nêu trên là quặng pyrolusit. Trong trường hợp, quặng Mn_2O_3 hoặc Mn_3O_4 được sử dụng, sự thiêu kết là không cần thiết.

Theo sáng chế, hàm lượng kim loại Mn trong quặng mangan lớn hơn 30%. Nếu hàm lượng này nhỏ hơn 30%, thì thể tích khối nguyên liệu khi nung ở bước thu hồi thành phần kẽm dưới đây lớn, sẽ tốn nhiệt và cản trở các kim loại trong quặng kẽm sulfua thăng hoa.

(iii) Phôi trộn và nghiền quặng kẽm sulfua với hỗn hợp quặng mangan và vật liệu cacbon trong máy nghiền bi theo tỷ lệ sao cho hàm lượng lưu huỳnh S nguyên tố, hàm lượng kim loại Mn và cacbon S:Mn:C là:

$$(0,5 - 1,5) : \left[\left(\frac{3}{1,7} - y \right) - \left(\frac{3}{1,5} - y \right) \right] : \left[\left(\frac{1}{1,4} + 0,15.x \right) - \left(\frac{1}{0,6} + 0,15.x \right) \right]$$

trong đó:

x là phần trăm ZnO, mà bao gồm cả ZnCO_3 đã được quy ra ZnO lẫn trong quặng kẽm sulfua, thì hàm lượng cacbon sẽ được tăng thêm trong quy trình là 0,15.x,

y là hàm lượng kim loại Mn có trong quặng sulfua.

Nếu hàm lượng Mn thấp hơn $\left(\frac{3}{1,7} - y \right)$ phần khối lượng, thì ảnh hưởng tới độ phủ của quặng mangan trên hạt quặng kẽm sulfua, hoặc sẽ giải phóng SO_2 khi tiến hành thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit trong môi trường hở ở bước (iv.1) dưới đây hoặc làm chảy dẻo các thành phần sulfua khác lẫn trong quặng như CdS, ZnS, AsS khi tiến hành thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm kim loại trong môi trường kín ở bước (iv.2) dưới đây. Nếu hàm lượng Mn cao hơn $\left(\frac{3}{1,5} - y \right)$ phần khối lượng, thì thể tích khối nguyên liệu tăng, vừa tốn nguyên liệu, vừa tốn nhiệt khi nung ở bước thu hồi thành phần kẽm (ivi) dưới đây.

Nếu hàm lượng C thấp hơn $\left(\frac{1}{1,4} + 0,15.x \right)$ phần khối lượng, thì độ xốp của khối nguyên liệu khi nung ở nhiệt độ cao giảm, cản trở các kim loại dễ thăng hoa trong quặng

kẽm sulfua. Nếu hàm lượng C cao hơn $(\frac{1}{0,6} + 0,15.x)$ phần khối lượng, thì tổn thất, thể tích khối nguyên liệu để nung sẽ lớn dẫn đến tổn thất nhiệt.

Theo sáng chế, vật liệu cacbon là than antraxit. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở đó, các vật liệu chứa cacbon khác cũng có thể được sử dụng, ví dụ như than gỗ, than cám.

Tốt hơn là, tỷ lệ S:Mn:C là $1: (\frac{3}{1,7} - \frac{3}{1,5}): (\frac{1}{1,4} - \frac{1}{0,6})$

Tốt hơn nữa là, tỷ lệ S:Mn:C là $1: \frac{3}{1,6}: \frac{1}{0,8}$.

Hỗn hợp sau đó được phối trộn và được nghiền mịn trong máy nghiền bi đến cỡ hạt nằm trong khoảng từ 80 đến 100 μm . Nếu cỡ hạt nhỏ 80 μm , thì khi nung hỗn hợp bị cuốn theo CO_2 . Nếu cỡ hạt lớn 100 μm , thì độ phủ của quặng mangan với hạt quặng sulfua là kém, dẫn đến không thu hồi được hết lưu huỳnh.

(iv) Thu hồi thành phần kẽm theo một trong số các lựa chọn sau:

(iv.1) Thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit bằng cách chưng cất trong môi trường hở:

Hỗn hợp sau nghiền bi ở bước (iii) được lấy ra đưa vào thiết bị chưng cất hở như được thể hiện trên Hình 1 để chưng cất thu hồi kẽm oxit cũng như các thành phần dễ thăng hoa là arsen oxit (As_2O_3) và cadimi oxit (CdO). Thiết bị này bao gồm thân thiết bị dạng hở 1; phương tiện gia nhiệt 2 được bố trí bên ngoài thân thiết bị, ví dụ ở dưới đáy như được thể hiện trên Hình 1 (gia nhiệt gián tiếp) hoặc bên trong thân thiết bị (gia nhiệt trực tiếp - không được thể hiện trên hình vẽ); và hệ thống quạt hút 3 được bố trí bên trên miệng hở của thân thiết bị 1 để thu hồi hơi kẽm oxit cũng như hỗn hợp hơi arsen oxit và cadimi oxit bay lên.

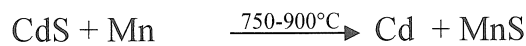
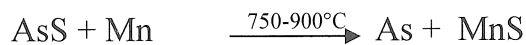
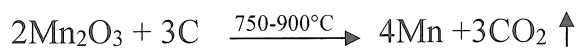
Theo sáng chế, phương tiện gia nhiệt bất kỳ có thể được sử dụng, nhưng tốt hơn là phương tiện này cho phép điều khiển tốc độ nâng nhiệt từ từ với vận tốc 7 - 9°C/phút đến nhiệt độ chưng cất 750 - 900°C, tốt hơn là 900°C để thu hồi hỗn hợp arsen oxit và cadimi oxit trước, và sau đó là 910 - 1050°C, tốt hơn là 1030°C để thu hồi kẽm oxit. Nếu nhiệt độ chưng cất cao hơn 1050°C, thì các kim loại, ví dụ chì, bạc, đồng có lẫn trong quặng sulfua dễ dàng tạo thành hợp kim với nhau. Ngoài ra, ở nhiệt cao hơn 1050°C, thì các kim loại trong quặng sulfua dễ tác dụng với cacbon thành cacbua kim loại, dẫn đến tổn thất, giảm tuổi thọ thiết bị, và khó xử lý phần xỉ thu được để thu hồi các kim loại quý hoặc có giá trị và các nguyên tố hiếm nêu trên. Khi đạt đến các nhiệt độ chưng cất tương ứng nêu trên, thì

duy trì tại nhiệt độ đó (cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa) và dùng hệ thống quạt hút để thu hồi lần lượt hỗn hợp hơi của asen oxit và cadimi oxit trước và sau đó là hơi kẽm oxit bay lên tại mỗi nhiệt độ chưng cất tương ứng. Cuối cùng, khi quan sát thấy hơi kẽm oxit không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt, bã sẽ được lấy ra đưa sang bước (v).

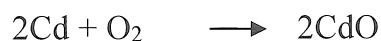
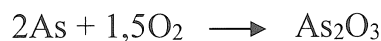
Theo một phương án thực hiện, phương tiện gia nhiệt là loại gia nhiệt trực tiếp bằng hồ quang điện.

Trong bước này, có các phản ứng chính xảy ra như sau:

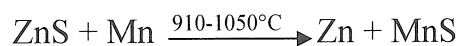
- Ở giai đoạn chưng cất ở 750-900°C:



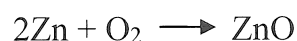
Hơi As và Cd bay lên tác dụng với O_2 không khí, tạo thành các oxit tương ứng và được thu hồi dưới dạng hỗn hợp bởi hệ thống quạt hút 3.



- Ở giai đoạn chưng cất ở 910-1050°C:

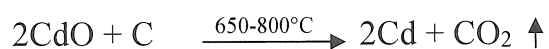
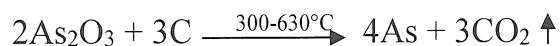


Hơi Zn bay lên tác dụng với O_2 không khí, tạo thành kẽm oxit và được thu hồi bởi hệ thống quạt hút 3.



Theo một phương án, hỗn hợp asen oxit và cadimi oxit thu được ở bước (iv.1) được chưng cất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 130 đến 140°C, tốt hơn là tại 135°C để làm thăng hoa asen oxit và phần còn lại là CdO, theo đó thu hồi riêng được riêng từ oxit.

Theo một phương án khác, hỗn hợp asen oxit và cadimi oxit thu được ở bước (iv.1) được trộn với vật liệu cacbon và được gia nhiệt lần lượt tại nhiệt độ 300-630°C và 650-800°C, để lần lượt thu hồi asen nguyên tố và cadimi nguyên tố theo các phương trình:



Hàm lượng C được sử dụng trong phương án này tốt hơn là dư so với phương trình tỷ lệ.

(iv.2) Và/hoặc thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố và các kim loại nguyên tố khác có nhiệt độ thăng hoa $<1000^{\circ}\text{C}$ bằng cách chưng cất trong môi trường kín.

Hỗn hợp sau khi nghiền bi ở bước (iii) được chưng cất thăng hoa. Quá trình này được thực hiện trong thiết bị chưng cất kín để thu hồi kẽm nguyên tố và các kim loại nguyên tố khác trực tiếp từ quặng kẽm sulfua. Như được thể hiện trên Hình 2, thiết bị chưng cất kín này có cấu tạo bao gồm:

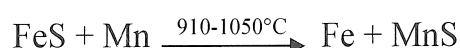
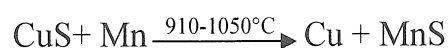
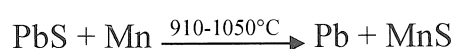
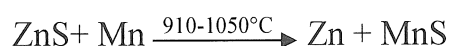
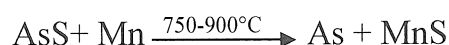
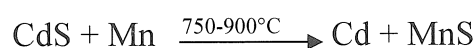
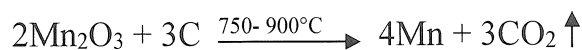
thân thiết bị 10 để chứa nguyên liệu, thân này có cửa nạp nguyên liệu 11, cửa tháo bã 12, và cửa quan sát hơi bay lên 13;

phương tiện gia nhiệt 14 được bố trí bên ngoài, ví dụ ở dưới đáy như được thể hiện trên Hình 2 (gia nhiệt gián tiếp) hoặc bên trong (gia nhiệt trực tiếp - không được thể hiện trên hình vẽ) của thân thiết bị 10; và

phần ngưng tụ 20 có một đầu được nối với phần trên của thân thiết bị 10 và đầu xả được nhúng chìm trong bể nước 30, trong đó phần ngưng tụ 20 bao gồm các đoạn: đoạn thứ nhất 21 để ngưng tụ và tách kẽm nguyên tố, đoạn thứ hai 22 để ngưng tụ và tách cadimi nguyên tố, và đoạn thứ ba 23 để ngưng tụ và tách asen nguyên tố, mỗi đoạn có cửa xả kim loại tương ứng 211, 222 và 233, các đoạn này được làm mát gián tiếp bởi không khí môi trường hoặc cơ cấu làm mát 24 bố trí bao quanh bên ngoài hoặc bố trí bên trong các đoạn. Theo một phương án, cơ cấu này sử dụng tác nhân làm mát là không khí hoặc nước.

Theo sáng chế, phương tiện gia nhiệt bất kỳ có thể được sử dụng, ví dụ phương tiện gia nhiệt trực tiếp kiểu lò điện hồ quang. Tốt hơn là phương tiện này cho phép điều khiển tốc độ nâng nhiệt từ từ với vận tốc $3-5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ cho đến khi nhiệt độ chưng cất đạt $910-1050^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là 1050°C . Khi đạt đến nhiệt độ nằm trong khoảng này, thì duy trì tại nhiệt độ đó (cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa).

Trong quá trình chưng cất, có các phản ứng chính xảy ra như sau:



Trong số các phản ứng nêu trên, các kim loại As, Cd và Zn có nhiệt độ thăng hoa thấp, nên sẽ bay lên khỏi thiết bị chưng cất tạo thành hỗn hợp hơi. Còn các kim loại khác như Mn, Pb, Fe, Cu nằm trong bã cùng các oxit khác.

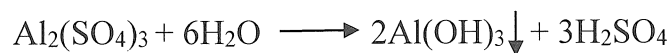
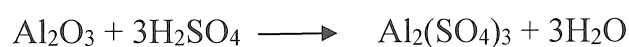
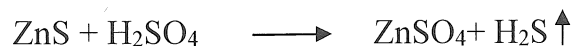
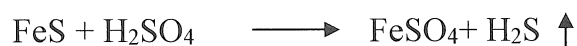
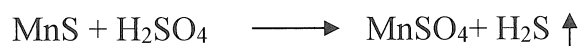
Hỗn hợp hơi bay lên chứa kẽm nguyên tố, cadimi nguyên tố và asen nguyên tố đều có nhiệt độ thăng hoa $< 1000^{\circ}\text{C}$. Khi qua ba đoạn tương ứng 21 - 23 của phần ngưng tụ 20, mà được làm mát tại các nhiệt độ tương ứng $800 - 900^{\circ}\text{C}$, $650 - 720^{\circ}\text{C}$ và $520 - 570^{\circ}\text{C}$, kẽm, cadimi và cuối cùng là asen nguyên tố lần lượt được ngưng tụ phân đoạn và được lấy ra qua các cửa xả kim loại tương ứng 211, 222 và 233. Khi quan sát thấy hơi từ thân thiết bị 10 không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt, bã sẽ được lấy ra đưa sang bước (v). Trong quá trình chưng cất, khí CO_2 sinh ra được thoát ra ngoài qua đầu xả của phần ngưng tụ 20 được nhúng chìm trong bể nước 30.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(v) Thu hồi sắt từ bã đã được tách kẽm ở bước (iv) bằng quy trình tuyển từ. Quá trình này được thực hiện bằng máy tuyển từ vốn đã biết rõ với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

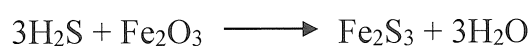
Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(vi) Thu hồi lưu huỳnh từ bã đã được tách sắt ở bước (v) bằng H_2SO_4 35 - 40%. Điều chỉnh độ pH dung dịch nằm trong khoảng từ 3 đến 4. Các phản ứng chính có thể có như sau:

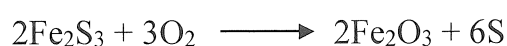


$\text{Al}(\text{OH})_3$ nằm trong bã rắn và khi tuyển, ở bước (viii) dưới đây, sẽ đi cùng C còn thừa trong bã.

H_2S bay lên được thu hồi và cho phản ứng với chất hấp phụ Fe_2O_3 ẩm, ví dụ độ ẩm nằm trong khoảng từ 25 đến 35%, ở nhiệt độ phòng ($28 - 30^{\circ}\text{C}$).



Sau đó, lưu huỳnh nguyên tố được thu hồi bằng cách thổi hơi nóng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 115 đến 125°C , tốt hơn là 119°C theo phương trình:



Với nhiệt độ hơi nóng bằng 119°C , lưu huỳnh lỏng có độ lưu động lớn nhất dễ bị tách ra khỏi Fe_2O_3 . Nếu nhiệt độ không khí nóng cao hơn 120°C , thì lưu huỳnh lỏng sẽ đặc sánh khó tách khỏi Fe_2O_3 .

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(vii) Tách hỗn hợp rắn/lỏng ở bước (vi).

Hỗn hợp rắn/lỏng sau khi phản ứng với H_2SO_4 ở bước (vi) được đưa qua máy lọc, như máy lọc chân không thùng quay, máy lọc bằng trọng lực, máy lọc khung bản, tốt hơn là máy lọc khung bản, thu được phần bã rắn và phần dung dịch lỏng chứa các thành phần chính là MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 (và có thể là cả các muối kim loại kiềm hoặc kiềm thổ như K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 với các hàm lượng nhỏ). Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở đó, tất cả các phương pháp và phương tiện đã biết mà cho phép tách phần rắn dưới dạng bã rắn khỏi phần lỏng đều có thể sử dụng.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(viii) Tuyển và làm giàu các kim loại quý, nguyên tố hiếm từ bã rắn thu được ở bước (vii).

Như đã nêu trên, trong quặng kẽm sulfua đã được tuyển, ngoài thành phần chính ra, quặng còn chứa một loạt thành phần các nguyên tố khác ở lượng nhỏ hoặc vi lượng gồm các kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, v.v., và nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge, v.v.. Các thành phần này vẫn nằm lại trong bã.

Theo một phương án thực hiện, phương pháp tuyển trọng lực có thể được áp dụng. Cụ thể: hòa bã thu được ở bước (vii) trong nước, sau đó bơm lên máng, các kim loại quý hoặc có giá trị và nguyên tố hiếm như nêu trên do nặng hơn sẽ nằm lại gần vòi bơm với hàm lượng của chúng đã được làm giàu (được tăng lên so với hàm lượng ban đầu trong quặng), lượng C còn thừa cùng với $\text{Al}(\text{OH})_3$ nằm xa nhất, tiếp đến là các nguyên tố vô hại không có giá trị thương mại như CaSO_4 , SiO_2 , xỉ than, v.v., sẽ được loại ra.

Sau công đoạn này, khối lượng còn lại của các kim loại quý hoặc có giá trị và nguyên tố hiếm chiếm khoảng 7-13% tổng khối lượng hỗn hợp ban đầu, chủ yếu là các kim loại Cu, Pb, Ag, Au hoặc các oxit kim loại không tan trong axit loãng của một số nguyên tố kim loại nêu trên, và các nguyên tố hiếm.

Theo một phương án, hỗn hợp C còn thừa cùng với $\text{Al}(\text{OH})_3$ được đem đốt để thu hồi Al_2O_3 .

Theo một phương án khác nữa, hỗn hợp C còn thừa cùng với $\text{Al}(\text{OH})_3$ được cho phản ứng với dung dịch H_2SO_4 để thu hồi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(ix) Làm sạch phần dung dịch lỏng thu được ở bước (vii), thu được mangan sulfat MnSO_4 .

Dung dịch của bước (vii) sẽ được bơm sang bể chứa, tùy sản lượng mà bể to hoặc nhỏ. Dung dịch này chứa các thành phần chính là MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 (và có thể là cả các muối kim loại kiềm hoặc kiềm thổ như K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , song những muối này có hàm lượng nhỏ không ảnh hưởng đến chất lượng của dung dịch MnSO_4 được thu hồi).

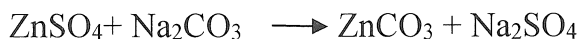
Loại sắt trong dung dịch như sau: cho từ từ từng lượng nhỏ MnO_2 vào bể sau đó khuấy đều đến khi $\text{PH}=5,5-6$ thì dừng, phản ứng diễn ra như sau:



Sau đó từ từ nhỏ NaOH có nồng độ từ 15 đến 20% vào dung dịch khuấy đều cho đến khi $\text{pH}=6,5-7$, nhằm kết tủa sắt



Lọc tách kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sau đó bổ sung dung dịch Na_2CO_3 để trung hòa dung dịch đến $\text{PH}=7,5$ nhằm chỉ kết tủa kẽm, theo đó thu hồi được thành phần kẽm trong quặng còn sót lại dưới dạng ZnCO_3 theo phương trình:



Hỗn hợp dung dịch được lọc trên giá lọc hoặc trên máy lọc khung bản chẳng hạn nhằm loại bỏ các chất kết tủa để thu hồi dung dịch MnSO_4 .

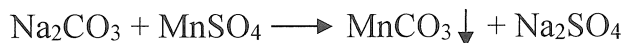
Theo một phương án, ZnCO_3 được phân hủy trong nước 100°C để thu hồi ZnO .

Theo một phương án, ZnO thu được được bổ sung vào hỗn hợp trong bước (iii) trong trường hợp thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố theo bước (iv.2).

Theo một khía cạnh, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(x) Thu hồi Mn_2O_3 từ dung dịch MnSO_4 thu được, để tái sử dụng trong bước (ii).

Bổ sung dung dịch Na_2CO_3 30% - 40%, tốt hơn là 30% vào dung dịch MnSO_4 thu được ở bước (ix) cho đến khi độ PH dung dịch bằng 8, khi đó MnSO_4 kết tủa hoàn toàn theo phản ứng:



Rửa kết tủa MnCO_3 sau đó sấy khô và nung trong không khí đến nhiệt độ nằm trong

khoảng từ 200 đến 230°C, thu được Mn_2O_3 .



Tái sử dụng Mn_2O_3 trong bước (ii) để giảm lượng quặng mangan cần sử dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, các ví dụ liên quan đến quy trình sản xuất kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm kim loại, lưu huỳnh nguyên tố, đồng thời làm giàu các kim loại quý và nguyên tố hiếm có trong quặng kẽm sulfua sẽ được mô tả thông qua ví dụ thực hiện cụ thể.

Ví dụ 1: Thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit

(i) Chuẩn bị quặng kẽm sulfua

Nguồn quặng kẽm sulfua được sử dụng trong ví dụ này lấy từ mỏ Chợ Đồn, Bắc Kạn. Hàm lượng các thành phần trong quặng được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Quặng kẽm Chợ Đồn – Bắc Kạn

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	0,15
2	CaO		1,34
3	Fe ₂ O ₃		11,89
4	K ₂ O		0,55
5	MgO		0,78
6	MnO*		1,2
7	P ₂ O ₅		0,07
8	TiO ₂		0,02
9	S		25,88
10	Ag	(ppm)/kg	255,3
11	As		198,6
12	B		47,8
13	Ba		78,3
14	Be		26,6
15	Bi		503,7
16	Cd		750,8
17	Ce		523,6
18	Co		346,5
19	Cr		574,7
20	Cu		3482,5
21	Ga		<5
22	Ge		<10
23	La		<5
24	Li		<5
25	Mo		323,9
26	Nb		<5
27	Ni		191,3
28	Pb		12368 (1,2%)
29	Sb		<10
30	Sc		<5
31	Sn		507,2
32	Sr		120,4
33	Ta		<10
34	V		242,7
35	W		309,6
36	Y		<5
37	Zn		530580 (53,05%)

*: Ở bảng này và ở các bảng sau, là lượng Mn trong quặng kẽm tính theo MnO.

(ii) Chuẩn bị quặng mangan

Nguồn quặng mangan được dùng trong ví dụ này là quặng mangan Cao Bằng (là quặng pyrolusit). Hàm lượng các thành phần trong quặng được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Quặng Mangan Cao Bằng

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	3,15
2	CaO		2,17
3	Fe ₂ O ₃		21,7
4	K ₂ O		2,15
5	MgO		0,78
6	MnO*		48,5
7	P ₂ O ₅		0,05
8	TiO ₂		0,21
9	Ag	(ppm)/kg	<2
10	As		11,7
11	B		160,1
12	Ba		170,3
13	Be		8,1
14	Bi		432,4
15	Cd		<10
16	Ce		762,2
17	Co		604,1
18	Cr		250,7
19	Cu		535,9
20	Ga		<10
21	Ge		<10
22	La		6,4
23	Li		<5
24	Mo		371,3
25	Nb		<5
26	Ni		518,4
27	Pb		377,3
28	Sb		<10
29	Sc		<5
30	Sn		124,6
31	Sr		<10
32	Ta		<20
33	V		338,2
34	W		169,2
35	Y		<5
36	Zn		877,4

Lượng quặng mangan cần sử dụng, như được tính toán dưới đây, sẽ được nung ở nhiệt độ 530°C để chuyển hóa hoàn toàn MnO_2 trong quặng thành Mn_2O_3 .

(iii) Phôi trộn và nghiền quặng kẽm sulfua với hỗn hợp quặng mangan và vật liệu cacbon trong máy nghiền bi

Lấy 3kg quặng kẽm sulfua chợ Đồn Bắc Kạn có hàm lượng lưu huỳnh là 25,88%. Do quặng kẽm sulfua chứa 1,2% MnO , nên 3kg quặng kẽm sulfua này đã có sẵn $y = 27,9\text{g}$ Mn kim loại.

Quặng mangan Cao Bằng chứa hàm lượng kim loại Mn là 37,57%, do đó lượng quặng mangan cần lấy là:

$$(3 \times 0,2588 \times \frac{3}{1,6} - 0,0279) / 0,3757 = 3,8\text{kg}$$

Lượng cacbon cần lấy là:

$$3 \times 0,2588 \times \frac{1}{0,8} = 0,97\text{kg}$$

Hỗn hợp các nguyên liệu nêu trên được đưa vào máy nghiền bi để nghiền mịn đến cỡ hạt 80-100 μm .

(iv.1) Thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit trong môi trường hồ

Hỗn hợp sau nghiền bi được lấy ra đưa vào thiết bị chưng cất hồ như được thể hiện trên Hình 1.

Đặt thiết bị lên lò than, nhiệt độ được đưa lên từ từ với vận tốc 8°C/phút lần lượt đến nhiệt độ chưng cất 900°C để thu hồi hỗn hợp arsen oxit và cadimi oxit trước, và sau đó là 1050°C để thu hồi kẽm oxit. Khi đạt đến các nhiệt độ chưng cất tương ứng nêu trên, thì duy trì tại nhiệt độ đó (cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa) và dùng hệ thống quạt hút để thu hồi lần lượt hỗn hợp hơi của arsen oxit và cadimi oxit trước và sau đó là hơi kẽm oxit bay lên tại mỗi nhiệt độ chưng cất tương ứng. Cuối cùng, khi quan sát thấy hơi kẽm oxit không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt, bã thu được ở ví dụ 1 sẽ được lấy ra để tiếp tục thu hồi lưu huỳnh nguyên tố, làm giàu các kim loại quý và nguyên tố hiếm theo các bước ở ví dụ 3 dưới đây. Kết quả đã thu hồi kẽm oxit được thể hiện trong Bảng 3 dưới đây.

Bảng 3. Kết quả sau khi đã thu hồi kẽm oxit

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	2,95
2	CaO		3,06
3	Fe ₂ O ₃		29,13
4	K ₂ O		2,5
5	MgO		1,56
6	MnO*		36,1
7	P ₂ O ₅		0,12
8	TiO ₂		0,23
9	S		14,8
10	Ag	(ppm)/kg	182,3
11	As		11
12	B		157
13	Ba		225,6
14	Be		21,6
15	Bi		724,2
16	Cd		93,5
17	Ce		911,8
18	Co		955,7
19	Cr		702,3
20	Cu		2987,5
21	Ga		<10
22	Ge		<10
23	La		<5
24	Li		<10
25	Mo		430,9
26	Nb		<10
27	Ni		611,5
28	Pb		9912,5
29	Sb		<20
30	Sc		<10
31	Sn		362
32	Sr		88
33	Ta		<10
34	V		472,9
35	W		367
36	Y		<10
37	Zn		5314,4 (0,53%)

Từ Bảng 3, có thể thấy rằng sau khi thiêu kết, các nguyên tố được thu hồi gồm kẽm dưới dạng kẽm oxit (sau khi thu hồi kẽm, khối lượng còn lại là 5,4 kg, do đó về cơ bản đã được lấy hết kẽm dưới dạng kẽm oxit với mức thu hồi đạt 98,1%), hỗn hợp các oxit của asen và cadimi. Trong khi đó, lưu huỳnh chủ yếu được liên kết ở dạng MnS và các nguyên tố hiếm vẫn còn nguyên trong bã.

Ví dụ 2: Thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm kim loại

(i) Chuẩn bị quặng kẽm sulfua

Nguồn quặng kẽm sulfua được sử dụng trong ví dụ này là quặng kẽm sulfua Tuyên Quang và được các tác giả sáng chế pha thêm 3% ZnO . Hàm lượng các thành phần trong quặng được thể hiện ở Bảng 4 dưới đây.

Bảng 4

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	1,32
2	CaO		1,46
3	Fe ₂ O ₃		8,22
4	K ₂ O		0,7
5	MgO		0,82
6	MnO*		1,1
7	P ₂ O ₅		0,12
8	TiO ₂		0,03
9	S		26,16
10	Ag	(ppm)/kg	482,9
11	As		622,7
12	B		23,1
13	Ba		56,5
14	Be		<10
15	Bi		148,6
16	Cd		1236,2
17	Ce		347,6
18	Co		156,7
19	Cr		533,2
20	Cu		2768,6 (0,27%)
21	Ga		<5
22	Ge		<10
23	La		<5
24	Li		<5
25	Mo		176,6
26	Nb		<10
27	Ni		328,7
28	Pb		50735,4 (5,7%)
29	Sb		722,6
30	Sc		<10
31	Sn		417,2
32	Sr		98,1
33	Ta		<10
34	V		470,8
35	W		121,2
36	Y		<5
37	Zn		500.760 (50,07%)

(ii) Chuẩn bị quặng mangan

Nguồn quặng mangan tự nhiên của công ty pin Văn Điển được sử dụng trong ví dụ này:

Bảng 5

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	0,31
2	CaO		0,01
3	Fe ₂ O ₃		22,6
4	K ₂ O		0,97
5	MgO		0,29
6	MnO*		40,79
7	P ₂ O ₅		0,11
8	TiO ₂		0,32
9	Ag	(ppm)/kg	57,1
10	As		24,5
11	B		74,2
12	Ba		179,3
13	Be		<20
14	Bi		<10
15	Cd		147,2
16	Ce		497,8
17	Co		388,6
18	Cr		242,5
19	Cu		733,8
20	Ga		<10
21	Ge		<20
22	La		42,7
23	Li		37,1
24	Mo		238,4
25	Nb		<10
26	Ni		588,7
27	Pb		335,4
28	Sb		297,1
29	Sc		<5
30	Sn		571,3
31	Sr		407,2
32	Ta		<5
33	V		271,8
34	W		127,9
35	Y		41,2
36	Zn		704,9

Lượng quặng mangan cần sử dụng, như được tính toán dưới đây, cũng được nung ở nhiệt độ 530°C để chuyển hóa MnO_2 trong quặng thành Mn_2O_3 .

(iii) Phôi trộn và nghiền quặng kẽm sulfua với hỗn hợp quặng mangan và vật liệu cacbon trong máy nghiền bi

Phôi trộn 2kg kẽm sulfua Tuyên Quang đã được pha thêm 3% ZnO (chứa sẵn 60g Zn) có hàm lượng lưu huỳnh là 26,16% với 3kg quặng mangan Văn Điển có hàm lượng kim loại là 31,6% và với 0,663kg cacbon (than antraxit). Cách tính khối lượng các nguyên liệu quặng mangan và cacbon cần phối trộn này tương tự ví dụ 1.

Hỗn hợp được đưa vào máy nghiền bi để nghiền mịn đến cỡ hạt 80-100 μm .

(iv.2) Thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố và các kim loại nguyên tố khác có nhiệt độ thăng hoa <1000°C bằng cách chưng cất trong môi trường kín.

Hỗn hợp sau nghiền bi được lấy ra đưa vào thiết bị chưng cất kín như được thể hiện trên Hình 2.

Trong ví dụ này, nhiệt độ thân thiết bị 10 sẽ được nâng lên từ từ với tốc độ 3 - 5°C/phút cho đến khi nhiệt độ tại đây đạt 1050°C, duy trì gia nhiệt tại nhiệt độ đó. Hỗn hợp hơi bay lên chứa kẽm nguyên tố, cadimi nguyên tố và asen nguyên tố. Khi qua ba đoạn tương ứng 21 - 23 của phần ngưng tụ 20, mà được làm mát tại các nhiệt độ tương ứng 900°C, 700°C và 550°C, kẽm, cadimi và cuối cùng là asen nguyên tố lần lượt được ngưng tụ phân đoạn và được lấy ra qua các cửa xả kim loại tương ứng 211, 222 và 233. Khi quan sát thấy hơi từ thân thiết bị 10 không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt, bã thu được ở ví dụ 2 sẽ được lấy ra để tiếp tục thu hồi lưu huỳnh nguyên tố, làm giàu các kim loại quý và nguyên tố hiếm theo các bước ở ví dụ 3 dưới đây. Kết quả đã thu hồi kẽm kim loại được thể hiện trong Bảng 6 dưới đây.

Bảng 6. Mẫu đã thu hồi kẽm và các kim loại có nhiệt độ thăng hoa <1000°C

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	1,18
2	CaO		0,78
3	Fe ₂ O ₃		27,9
4	K ₂ O		1,02
5	MgO		0,36
6	MnO*		41,06
7	P ₂ O ₅		0,07
8	TiO ₂		0,32
9	S		13,9
10	Ag	(ppm)/kg	385,7
11	As		24,1
12	B		38,7
13	Ba		160,1
14	Be		<10
15	Bi		100,6
16	Cd		26,5
17	Ce		841,7
18	Co		303,6
19	Cr		581
20	Cu		2604,7
21	Ga		<10
22	Ge		<10
23	La		38,1
24	Li		26,6
25	Mo		326,4
26	Nb		<10
27	Ni		816,8
28	Pb		4118,5
29	Sb		687,3
30	Sc		<5
31	Sn		808,1
32	Sr		478
33	Ta		<5
34	V		902,9
35	W		211,3
36	Y		40,4
37	Zn		14134,2 (1,41%)

Từ Bảng 6, có thể thấy rằng sau khi thiêu kết, các nguyên tố được thu hồi gồm kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố (về cơ bản đã được lấy hết với mức thu hồi đạt 94,74%), arsen nguyên tố, cadimi nguyên tố. Trong khi đó, lưu huỳnh chủ yếu được liên kết ở dạng MnS, các kim loại nặng, các nguyên tố hiếm vẫn còn nguyên trong bã.

Phần bã thu được ở ví dụ 2 sẽ được lấy ra để tiếp tục thu hồi lưu huỳnh nguyên tố, làm giàu các kim loại quý và nguyên tố hiếm theo ví dụ 3 dưới đây.

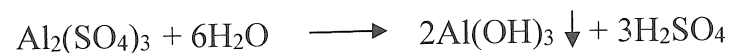
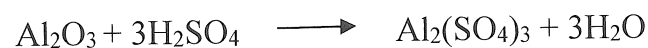
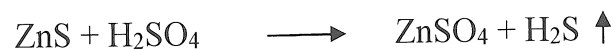
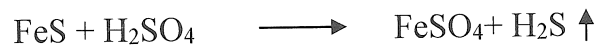
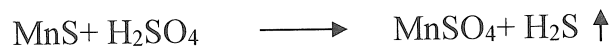
Ví dụ 3: Thu hồi lưu huỳnh nguyên tố, đồng thời làm giàu các kim loại quý và các nguyên tố hiếm

Qua hai ví dụ trên, lượng bã sau khi thu hồi kẽm oxit và kẽm kim loại của các ví dụ 1 và 2 về cấu tạo là như nhau. Các phần bã của hai ví dụ đều trải qua các bước xử lý sau:

(v) Thu hồi sắt từ bã đã được tách kẽm ở bước (iv) bằng quy trình tuyển từ

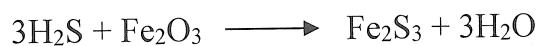
Chuyển bã sau khi tách kẽm oxit và kẽm kim loại vào máy tuyển từ, để thu hồi sắt.

(vi) Thu hồi lưu huỳnh từ bã đã được tách sắt ở bước (v) bằng H₂SO₄ 35%. Điều chỉnh độ pH dung dịch nằm trong khoảng từ 3 đến 4. Các phản ứng chính có thể có như sau:

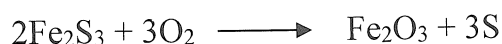


Al(OH)₃ nằm trong bã rắn và khi tuyển, ở bước (viii) dưới đây, sẽ đi cùng C còn thừa trong bã.

H₂S bay lên được thu hồi và cho phản ứng với chất hấp phụ Fe₂O₃ ẩm, ví dụ độ ẩm 30% ở nhiệt độ phòng 30°C.



Sau đó, lưu huỳnh nguyên tố được thu hồi bằng cách thổi hơi nóng có nhiệt độ 119°C theo phương trình:



(vii) Tách hỗn hợp rắn/lỏng ở bước (vi) bằng máy lọc khung bản.

Hỗn hợp rắn/lỏng sau khi phản ứng với H₂SO₄ ở bước (vi) được đưa qua máy lọc khung bản, thu được phần bã rắn và phần dung dịch lỏng chứa các thành phần chính là

MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 (và có thể là cả các muối kim loại kiềm hoặc kiềm thổ như K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 với các hàm lượng nhỏ).

(viii) Tuyển và làm giàu các kim loại quý, nguyên tố hiếm từ bã rắn thu được ở bước (vii), nhằm nâng cao hàm lượng của các kim loại quý và nguyên tố hiếm.

Như đã nêu trên, trong quặng kẽm sulfua đã được tuyển, ngoài thành phần chính ra, quặng còn chứa một loạt thành phần các nguyên tố khác ở lượng nhỏ hoặc vi lượng gồm các kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, v.v., và nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge, v.v.. Các thành phần này vẫn nằm lại trong bã.

Hòa bã này trong nước, sau đó bơm lên máng có chiều dài khoảng 2 m, các kim loại và nguyên tố hiếm như nêu trên nặng hơn sẽ nằm lại gần vòi bơm, lượng C còn thừa cùng với $\text{Al}(\text{OH})_3$ nằm xa nhất, tiếp đến là các nguyên tố vô hại không có giá trị thương mại như CaSO_4 , SiO_2 , xỉ than, v.v... sẽ được loại ra.

Kết quả phân tích hàm lượng của các kim loại và nguyên tố hiếm nặng trong phần nằm lại gần vòi bơm được thể hiện trong các Bảng 7 và 8 dưới đây:

Bảng 7. Kết quả phân tích hàm lượng của các kim loại và nguyên tố hiếm nặng trong phần nằm lại gần vòi bơm ở ví dụ 1 (đối với bã của ví dụ 1)

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	0,21
2	CaO		0,26
3	Fe ₂ O ₃		2,14
4	K ₂ O		0,02
5	MgO		0,02
6	MnO*		1,42
7	P ₂ O ₅		0,34
8	TiO ₂		1,93
9	S		1,78
10	Ag	(ppm)/kg	1661,5
11	As		21
12	B		47
13	Ba		1876,4
14	Be		37
15	Bi		6061,6
16	Cd		57,2
17	Ce		7659,8
18	Co		8027,8
19	Cr		5716,6
20	Cu		25000,1
21	Ga		<10
22	Ge		<5
23	La		<5
24	Li		<5
25	Mo		3654,7
26	Nb		<5
27	Ni		5136,6
28	Pb		83265,3
29	Sb		<20
30	Sc		<10
31	Sn		3040,8
32	Sr		810,6
33	Ta		<10
34	V		3972,3
35	W		3082,8
36	Y		<10
37	Zn		2416,7 (0,24%)

Từ Bảng 7, có thể thấy hàm lượng của các kim loại quý hoặc có giá trị, cũng như

của các nguyên tố hiếm tăng lên so với ban đầu nêu ở Bảng 1 & 2. Điều này chứng tỏ chúng đã được làm giàu bởi quy trình theo sáng chế, trong đó chì, đồng được làm giàu đáng kể.

Bảng 8. Kết quả phân tích hàm lượng của các kim loại và nguyên tố hiếm nặng trong phần nằm lại gần vòi bơm ở ví dụ 2 (đối với bã của ví dụ 2)

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH			
1	Al ₂ O ₃	(%)	0,16
2	CaO		0,11
3	Fe ₂ O ₃		1,73
4	K ₂ O		0,02
5	MgO		0,02
6	MnO*		1,21
7	P ₂ O ₅		0,1
8	TiO ₂		2,98
9	S		1,34
10	Ag	(ppm)/kg	3506,3
11	As		19
12	B		<10
13	Ba		1750,6
14	Be		<10
15	Bi		911,6
16	Cd		27,5
17	Ce		7627,9
18	Co		2751,3
19	Cr		5265
20	Cu		23568,7
21	Ga		<10
22	Ge		<10
23	La		<20
24	Li		<20
25	Mo		3280,6
26	Nb		<10
27	Ni		7395
28	Pb		35523,9
29	Sb		5328,5
30	Sc		<10
31	Sn		7323,4
32	Sr		4413,4
33	Ta		<10
34	V		6182,5
35	W		1914,9
36	Y		266,1
37	Zn		1437,6 (0,14%)

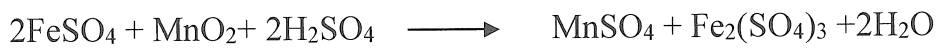
Từ Bảng 8, có thể thấy hàm lượng của các kim loại quý hoặc có giá trị, cũng như

của các nguyên tố hiếm tăng lên so với ban đầu nêu ở Bảng 4&5. Điều này chứng tỏ chúng đã được làm giàu bởi quy trình theo sáng chế, trong đó bạc, chì, đồng được làm giàu đáng kể.

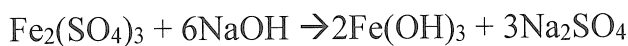
(ix) Làm sạch phần dung dịch lỏng thu được ở bước (vii), thu được mangan sulfat MnSO_4 .

Dung dịch của bước (vii) sẽ được bơm sang bể chứa. Dung dịch này chứa các thành phần chính là MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 (và có thể là cả các muối kim loại kiềm hoặc kiềm thổ như K_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , song những muối này có hàm lượng nhỏ không ảnh hưởng đến chất lượng của dung dịch MnSO_4 được thu hồi).

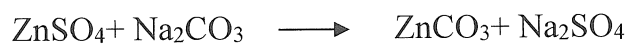
Loại sắt trong dung dịch như sau: cho từ từ từng lượng nhỏ MnO_2 vào bể sau đó khuấy đều đến khi PH = 5,5-6 thì dừng, phản ứng diễn ra như sau:



Từ từ nhỏ dung dịch NaOH 20% khuấy đều đến khi pH=7 nhằm loại bỏ sắt



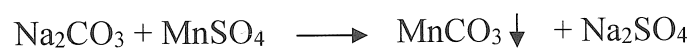
Lọc tách kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sau đó bổ sung dung dịch Na_2CO_3 để trung hòa dung dịch đến PH=7,5 nhằm chỉ kết tủa kẽm, theo đó thu hồi được thành phần kẽm trong quặng còn sót lại dưới dạng ZnCO_3 theo phương trình:



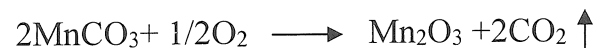
Hỗn hợp dung dịch được lọc trên trên máy lọc khung bản nhằm loại bỏ các chất kết tủa để thu hồi dung dịch MnSO_4 .

(x) Thu hồi Mn_2O_3 từ dung dịch MnSO_4 thu được, để tái sử dụng trong bước (ii).

Bổ sung dung dịch Na_2CO_3 30% vào dung dịch MnSO_4 thu được ở bước (ix) cho đến khi độ PH dung dịch bằng 8, khi đó MnSO_4 kết tủa hoàn toàn theo phản ứng:



Rửa kết tủa MnCO_3 sau đó sấy khô và nung trong không khí đến 200°C , thu được Mn_2O_3 .



Tái sử dụng Mn_2O_3 trong bước (ii) để giảm lượng quặng mangan cần sử dụng.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Quy trình theo sáng chế cho phép thu hồi và làm giàu nhiều thành phần có giá trị trong quặng, đồng thời giúp giảm thiểu chất thải gây ô nhiễm môi trường mà các công nghệ nêu trên không thỏa mãn được. Điều này được thể hiện qua các khía cạnh sau:

Thu hồi triệt để kẽm (dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm nguyên tố) và các kim loại quý trực tiếp từ quặng kẽm sulfua, tỷ lệ thu hồi thành phần kẽm có thể đạt 98%. Ngoài ra, phương pháp theo sáng chế còn thu hồi được triệt để các kim loại quý và nguyên tố hiếm ở cả quặng mangan nữa.

Thu hồi triệt để lưu huỳnh nguyên tố mà không thải ra SO_2 , gây mưa axit, cây cối không quang hợp được.

Làm giàu được các thành phần kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, v.v., và các nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge, v.v., có trong quặng sulfua, mà vốn thường lẫn trong tro, xỉ và được thải bỏ, gây lãng phí, gây nhiễm đất.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất kẽm dưới dạng kẽm oxit hoặc kẽm kim loại trực tiếp từ quặng sulfua, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị quặng kẽm sulfua;

(ii) chuẩn bị quặng mangan được chọn từ nhóm bao gồm quặng mangan chứa thành phần chính là MnO_2 , quặng Mn_2O_3 hoặc Mn_3O_4 , trong đó nếu quặng mangan chứa thành phần chính là MnO_2 được sử dụng, thì tiến hành thiêu kết quặng này ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 530 đến 550°C để chuyển hóa hoàn toàn MnO_2 trong quặng thành Mn_2O_3 ;

(iii) phối trộn và nghiền quặng kẽm sulfua với hỗn hợp quặng mangan và vật liệu cacbon trong máy nghiền bi theo tỷ lệ sao cho hàm lượng lưu huỳnh S, hàm lượng kim loại Mn và cacbon S:Mn:C là:

$$(0,5 - 1,5) : \left[\left(\frac{3}{1,7} - y \right) - \left(\frac{3}{1,5} - y \right) \right] : \left[\left(\frac{1}{1,4} + 0,15.x \right) - \left(\frac{1}{0,6} + 0,15.x \right) \right]$$

trong đó:

x là phần trăm ZnO, mà bao gồm cả ZnCO_3 đã được quy ra ZnO lẫn trong quặng kẽm sulfua, thì hàm lượng cacbon sẽ được tăng thêm trong quy trình là 0,15.x,

y là hàm lượng kim loại Mn có trong quặng sulfua; và

(iv) thu hồi thành phần kẽm theo một trong số các lựa chọn sau:

(iv.1) thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm oxit bằng cách chưng cất trong môi trường hơ: cho hỗn hợp sau nghiền bi ở bước (iii) vào thiết bị chưng cất hơ, nâng nhiệt của thiết bị chưng cất hơ này từ từ với vận tốc 7 - 9°C/phút đến nhiệt độ chưng cất 750 - 900°C, tốt hơn là 900°C để thu hồi hỗn hợp arsen oxit (As_2O_3) và cadimi oxit (CdO) trước, và sau đó là 910 - 1050°C, tốt hơn là 1030°C để thu hồi kẽm oxit (ZnO), khi đạt đến các nhiệt độ chưng cất tương ứng nêu trên, thì duy trì tại nhiệt độ đó, cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa, và dùng hệ thống quạt hút để thu hồi lần lượt hỗn hợp hơi của arsen oxit và cadimi oxit trước và sau đó là hơi kẽm oxit bay lên tại mỗi nhiệt độ chưng cất tương ứng, cuối cùng khi quan sát thấy hơi kẽm oxit không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt và lấy bã đưa sang bước (v),

(iv.2) và/hoặc thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố và các kim loại nguyên tố khác có nhiệt độ thăng hoa <1000°C bằng cách chưng cất trong môi trường kín: cho hỗn hợp sau khi nghiền bi ở bước (iii) vào thiết bị chưng cất kín, nâng nhiệt thiết bị chưng cất này từ từ với vận tốc 3 - 5°C/phút cho đến khi đạt 910 - 1050°C, tốt hơn là 1050°C, duy trì tại nhiệt độ đó cho đến khi quan sát thấy không còn hơi thoát ra nữa, ngưng

tụ phân đoạn hỗn hợp hơi bay lên mà chứa kẽm nguyên tố, cadimi nguyên tố và asen nguyên tố lần lượt ở các nhiệt độ ngưng tụ $800 - 900^{\circ}\text{C}$, $650 - 720^{\circ}\text{C}$ và $520 - 570^{\circ}\text{C}$ trong ba phân đoạn nối tiếp nhau để tách lần lượt kẽm nguyên tố, cadimi nguyên tố và cuối cùng là asen nguyên tố, khi quan sát thấy hơi từ thiết bị chưng cất không còn thoát ra nữa, thì ngừng cung cấp nhiệt và lấy bã đưa sang bước (v).

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

(v) thu hồi sắt từ bã đã được tách kẽm ở bước (iv) bằng quy trình tuyển từ.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

(vi) thu hồi lưu huỳnh từ bã đã được tách sắt ở bước (v) bằng cách cho bã này phản ứng với H_2SO_4 35 - 40%, H_2S bay lên được thu hồi và cho phản ứng với chất hấp phụ Fe_2O_3 ẩm ở nhiệt độ phòng, và thổi hơi nóng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 115 đến 125°C , tốt hơn là 119°C vào chất hấp phụ đã bão hòa lưu huỳnh, thu được lưu huỳnh nguyên tố.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

(vii) tách hỗn hợp rắn/lỏng ở bước (vi), thu được phần bã rắn và phần dung dịch lỏng chứa các thành phần chính là MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 .

5. Quy trình theo điểm 4, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

(viii) tuyển và làm giàu các kim loại quý, nguyên tố hiếm từ bã rắn thu được ở bước (vii): hòa bã thu được trong nước sau đó bơm lên máng, các kim loại quý hoặc có giá trị như Cu, Pb, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Ni, Sb, Sn, V, Zn còn sót lại, và nguyên tố hiếm khác như La, Mo, Nb, Sc, Sr, Ta, W, Y, Ce, Ge nặng hơn so với các thành phần khác trong bã và có hàm lượng đã được làm giàu (được tăng lên so với hàm lượng ban đầu trong quặng) sẽ nằm lại gần vòi bơm và được thu lại.

6. Quy trình theo điểm 4, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

(ix) làm sạch phần dung dịch lỏng thu được ở bước (vii), thu được mangan sulfat MnSO_4 : bơm dung dịch này mà chứa các thành phần chính là MnSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 sang bể chứa, loại sắt bằng cách cho từ từ từng lượng nhỏ MnO_2 vào bể sau đó khuấy đều đến khi $\text{PH} = 5,5-6$, sau đó nâng pH dung dịch đến $6,5-7$ bằng dung dịch NaOH có nồng độ từ 15 đến 20% để kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, lọc tách kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bổ sung dung dịch Na_2CO_3 để trung hòa dung dịch đến $\text{PH}=7,5$ nhằm chỉ kết tủa kẽm, theo đó thu hồi được thành phần kẽm trong quặng còn sót lại dưới dạng ZnCO_3 và lọc hỗn hợp dung dịch thu được nhằm loại bỏ các chất kết tủa, thu được dung dịch MnSO_4 .

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:

(x) thu hồi Mn_2O_3 từ dung dịch MnSO_4 thu được, để tái sử dụng trong bước (ii): bổ sung dung dịch Na_2CO_3 30% - 40%, tốt hơn là 30% vào dung dịch MnSO_4 thu được cho đến khi độ PH dung dịch bằng 8 để thu được kết tủa MnCO_3 , rửa kết tủa sau đó sấy khô và nung trong không khí đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200 đến 230°C, thu được Mn_2O_3 , và tái sử dụng Mn_2O_3 trong bước (ii) để giảm lượng quặng mangan cần sử dụng.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quặng mangan được sử dụng là pyrolusit chứa thành phần chủ yếu là MnO_2 .

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hàm lượng kim loại Mn trong quặng mangan lớn hơn 30%.

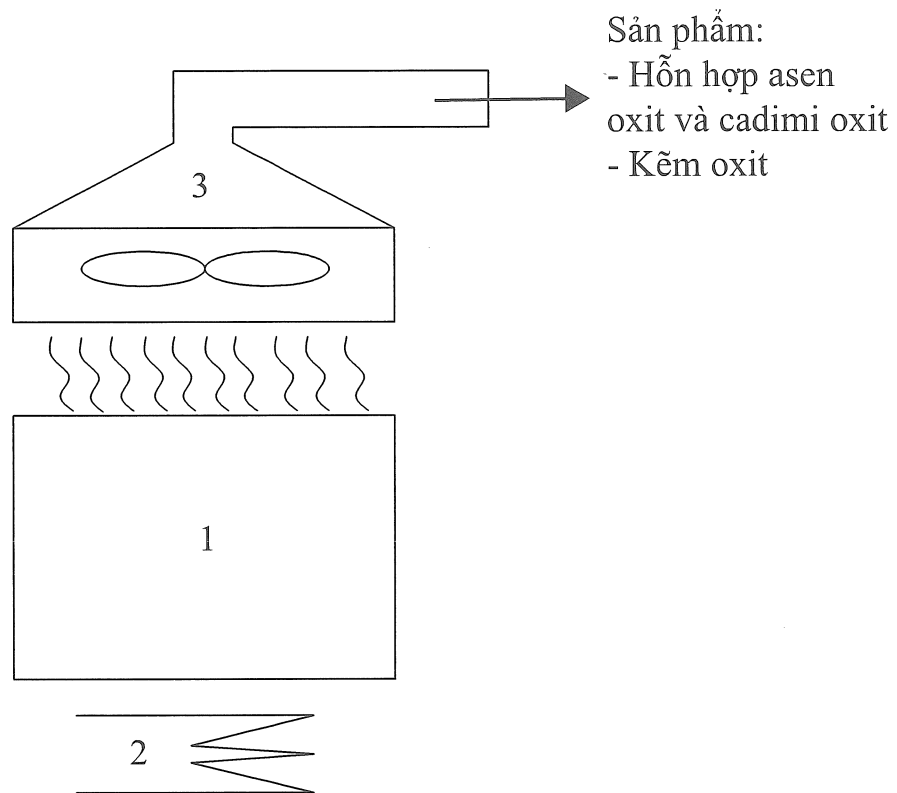
10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật liệu cacbon là than antraxit.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp arsen oxit và cadimi oxit thu được ở bước (iv.1) được chưng cất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 130 đến 140°C, tốt hơn là tại 135°C để làm thăng hoa arsen oxit và phần còn lại là CdO , theo đó thu hồi riêng được riêng từ oxit.

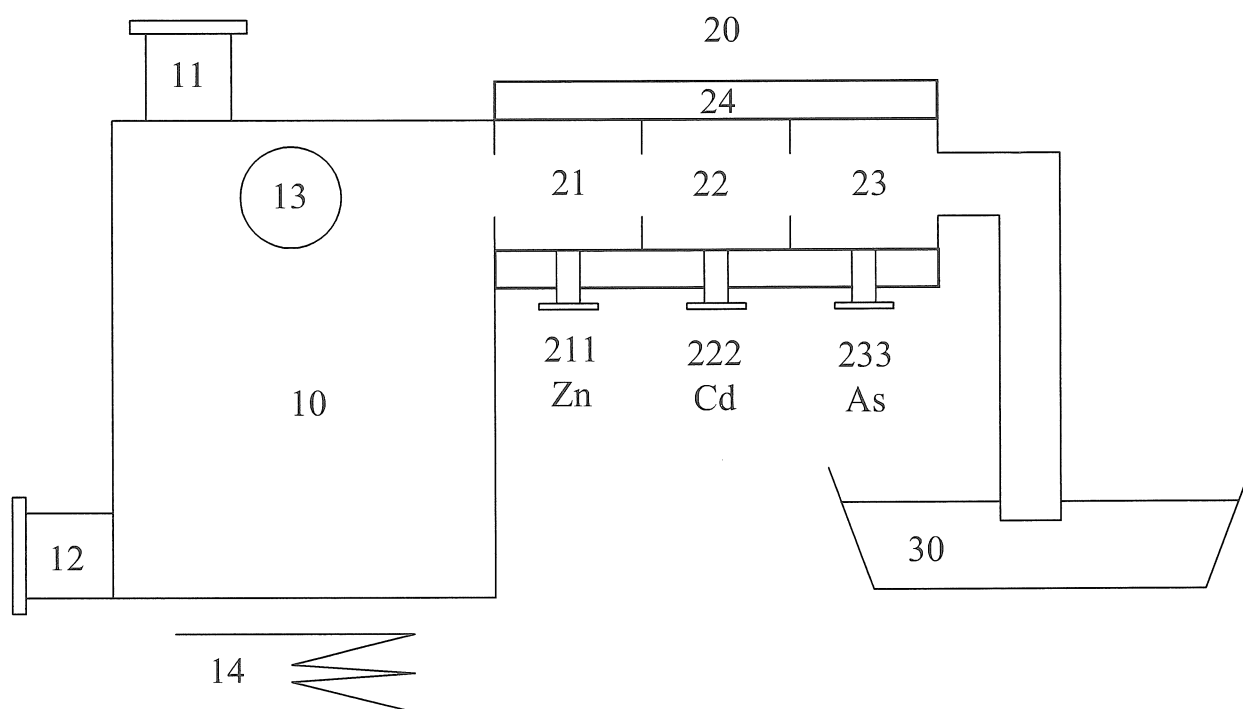
12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó hỗn hợp arsen oxit và cadimi oxit thu được ở bước (iv.1) được trộn với vật liệu cacbon và được gia nhiệt lần lượt tại nhiệt độ 300 - 800°C, để lần lượt thu hồi arsen nguyên tố và cadimi nguyên tố.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ZnCO_3 thu được ở bước (ix) được phân hủy thành ZnO trong nước 100°C.

14. Quy trình theo điểm 13, trong đó ZnO thu được được bổ sung vào hỗn hợp trong bước (iii) trong trường hợp thu hồi thành phần kẽm dưới dạng kẽm nguyên tố theo bước (iv.2).



Hình 1

Hình 2
-34-