



(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)



1-0037901

(51)^{2020.01} C01F 11/46; C04B 11/26; C04B 11/00

(13) B

(21) 1-2022-01721

(22) 21/03/2022

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/05/2022 410

(73) CÔNG TY CỔ PHẦN ĐẦU TƯ TRƯỜNG AN HẢI PHÒNG (VN)

Lô CN119-13, Khu kinh tế Đình Vũ - Cát Hải, phường Đông Hải 2, quận Hải An,
thành phố Hải Phòng

(72) Trịnh Hồng Tú (VN); Vũ Đức Tuấn (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BÃ THẢI THẠCH CAO PHOSPHO CỦA NHÀ MÁY
PHÂN BÓN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý bã thải thạch cao phospho của nhà máy phân
bón, bao gồm các bước:

(i) phối trộn các nguyên liệu gồm bã thải gyps, polyacrylamit dạng cation, axit H_2SO_4
và nước, trong đó tỷ lệ các nguyên liệu được sử dụng trên mỗi tấn bã thải gyps là như sau:
polyacrylamit dạng cation: 7-30g, axit H_2SO_4 90-98%: 40-90kg, nước: 0,3 - 0,7m³;

(ii) nghiền hỗn hợp nêu trên trong máy nghiền, tốt hơn là máy nghiền bi;

(iii) tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (ii), để tách bã rắn chứa chủ yếu CaSO_4
khỏi nước nhiễm axit bao gồm H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF, H_3PO_4 ;

(iv) rửa bã rắn thu được ở bước (iii) cho đến khi đạt pH = 4 - 6; và

(v) điều chỉnh pH của bã rắn thu được đến 8 - 12 bằng cách trộn với vôi bột (CaO), để
khử H^+ và ổn định các thành phần muối kim loại nặng, chẳng hạn các muối SiF_6^{2-} , SO_4^{2-}
của Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} như CaSiF_6 , MnSiF_6 , MnSO_4 , CdSO_4 , CdSiF_6 , có mặt trong bã rắn,
thu được sản phẩm thạch cao nhân tạo.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến việc xử lý nước thải từ bước (iii) để nhằm thu hồi
 P_2O_5 dưới dạng photphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

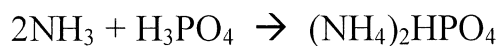
Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực sản xuất phân bón, cụ thể hơn sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý bã thải thạch cao phospho (phosphogypsum, bã thải gyps) trong quá trình sản xuất phân bón DAP (diamoni phosphat, diammonium phosphate - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) thành thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n \leq 2$) nhân tạo, đồng thời xử lý nước thải trong quá trình sản xuất thạch cao và thu hồi P_2O_5 có trong bã thải gyps dùng để sản xuất phân bón, theo đó giải quyết đồng thời các mục tiêu: giảm ô nhiễm môi trường tại các điểm tập kết bã thải gyps của các nhà máy phân bón, tạo ra thạch cao nhân tạo để làm phụ gia sản xuất vật liệu xây dựng và thu hồi P_2O_5 để làm phân bón, giúp giảm giá thành vật liệu xây dựng, phân bón cũng như tiết kiệm tài nguyên để sản xuất chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Công nghệ sản xuất phân bón DAP có thể tiến hành theo các phương pháp, chẳng hạn như:

Phương pháp dùng NH_3 để trung hòa axit H_3PO_4 theo phản ứng:

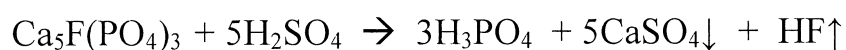


Phương pháp này không khả thi, do giá thành sản xuất cao.

Một phương pháp khác để sản xuất phân bón DAP gồm các giai đoạn: sản xuất axit H_3PO_4 và sản xuất DAP từ axit H_3PO_4 thu được.

Axit H_3PO_4 có thể được sản xuất theo phương pháp ướt, nhờ chế biến quặng apatit ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) bằng axit sulfuric (H_2SO_4), sản phẩm axit này được gọi là axit H_3PO_4 trích ly. Các quá trình công nghệ sản xuất axit H_3PO_4 trích ly được chia làm các giai đoạn, gồm sản xuất axit H_3PO_4 loãng và sản xuất axit H_3PO_4 đặc.

Quá trình sản xuất (trích ly) axit H_3PO_4 loãng được tiến hành theo phản ứng sau:



Tùy thuộc chất lượng quặng, độ ẩm quặng và nồng độ axit H_2SO_4 , dung dịch axit H_3PO_4 trích ly được thường có nồng độ nằm trong khoảng từ 25% - 28%, tính

theo P_2O_5 .

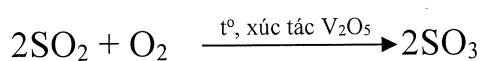
Phương pháp này rẻ, giá cả cạnh tranh song phương pháp này thải ra một lượng lớn $CaSO_4 \cdot nH_2O$ ($n \leq 2$). Ngoài ra, trong quá trình lọc thu hồi axit H_3PO_4 trích ly, thì một lượng axit H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF, H_3PO_4 và các hạt quặng apatit chưa phản ứng đi theo trong bã thải gyps gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng và gây lãng phí tài nguyên.

Bảng 1. Thành phần tạp chất có trong bã thải gyps

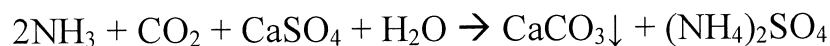
Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Hàm lượng
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	% khối lượng	68 - 73
P_2O_5	% khối lượng	0,9 - 2,7
H_2SO_4 dư	% khối lượng	0,07 - 0,87
Mn^{2+}	% khối lượng	0,033 - 0,087
Cd^{2+}	% khối lượng	0,004 - 0,007
F^-	% khối lượng	0,35 - 0,6

Các phương pháp đã biết nhằm xử lý bã thải gyps có thể kể đến bao gồm phương pháp nhiệt phân bã thải gyps để thu hồi H_2SO_4 và phương pháp xử lý bã thải gyps nhằm tạo ra $CaCO_3$ và $(NH_4)_2SO_4$.

Trong phương pháp nhiệt phân nhằm thu hồi H_2SO_4 , có một số phản ứng sau:



Trong phương pháp xử lý bã thải gyps tạo ra $CaCO_3$ và $(NH_4)_2SO_4$, có phản ứng sau:



Các phương pháp xử lý bã thải gyps nêu trên đều có nhược điểm là đắt đỏ, nên hiện tại bã thải gyps chủ yếu được đem chôn lấp, điều này gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng và tốn diện tích để chôn lấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục những tồn tại của nhà máy sản xuất phân bón DAP, cụ thể là đề xuất phương pháp nhằm xử lý triệt để khối lượng bã thải gyps và tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng sinh ra trong quá trình sản xuất phân bón DAP, nhằm tạo ra thạch cao nhân tạo phục vụ cho ngành xi măng.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp nhằm xử lý triệt để nước thải nhiễm axit sinh ra trong quá trình xử lý bã thải gyps, nhằm thu hồi P_2O_5 còn dư trong bã thải và đảm bảo nước thải sau xử lý đáp ứng tiêu chuẩn môi trường theo quy định hiện hành.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất:

[1]. Phương pháp xử lý bã thải thạch cao phospho (bã thải gyps) của nhà máy phân bón, bao gồm các bước:

(i) phối trộn các nguyên liệu gồm bã thải gyps, polyacrylamit dạng cation, axit H_2SO_4 và nước, trong đó tỷ lệ các nguyên liệu được sử dụng trên mỗi tấn bã thải gyps là như sau:

polyacrylamit dạng cation	: 7-30g,
axit H_2SO_4 90-98%	: 40-90kg,
nước	: 0,3 – 0,7m ³ ;

(ii) nghiền hỗn hợp nêu trên trong máy nghiền, chẳng hạn trong máy nghiền bi;

(iii) tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (ii), để tách bã rắn chứa chủ yếu $CaSO_4$ khỏi nước nhiễm axit bao gồm H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF, H_3PO_4 ;

(iv) rửa bã rắn thu được ở bước (iii) cho đến khi đạt pH = 4 – 6;

(v) điều chỉnh pH của bã rắn thu được đến 8 – 12 bằng cách trộn với vôi bột (CaO), để khử H^+ và ổn định các thành phần muối kim loại, như các muối SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} của Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} như $CaSiF_6$, $MnSiF_6$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $CdSiF_6$, có mặt trong bã rắn, thu được sản phẩm thạch cao nhân tạo;

(vi) xử lý nước thải nhiễm axit từ bước (iii) và thu hồi P_2O_5 , được tiến hành như sau:

(vi1) xử lý các thành phần chứa trong nước thải bao gồm các axit HF, H_2SiF_6 , H_2SO_4 bằng CaCO_3 và các muối kim loại nặng bằng Na_2S , trong đó các lượng CaCO_3 và Na_2S được tính toán sao cho phản ứng triệt để, tốt hơn là đủ với các axit và các muối kim loại nặng nêu trên;

(vi2) tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (vi1), nhằm thu hồi phần bã rắn để đưa về bước (i) hòa tách cùng bã thải gyps ban đầu và thu hồi phần lỏng chứa axit H_3PO_4 ;

(vi3) cho phần lỏng tách ra từ bước (vi2) phản ứng với sữa vôi có nồng độ 15 – 30%, nhằm thu hồi P_2O_5 dưới dạng photphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; và

(vi4) lọc tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (vi3), nhằm thu hồi bã rắn $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dùng để sản xuất phân lân và thu hồi nước để quay vòng về bước (i) hòa tách bã thải gyps ban đầu.

[2]. Phương pháp theo mục [1], trong đó ở bước (i), polyacrylamit dạng cation được chuẩn bị trước bằng cách pha nguyên liệu polyacrylamit dạng cation trong nước theo tỷ lệ polyacrylamit : nước là (7-30g) : (3-10lit) để sử dụng cho mỗi tấn bã thải gyps.

[3]. Phương pháp theo mục [1] hoặc [2], trong đó lượng polyacrylamit dạng cation được sử dụng là 10 – 15g/tấn bã thải gyps.

[4]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó lượng H_2SO_4 nằm trong khoảng 50-70kg/tấn bã thải gyps.

[5]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó ở bước (ii), hỗn hợp các nguyên liệu được nghiền đến cỡ hạt 0,07-0,12mm.

[6]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó ở bước (v), sau khi trộn với vôi bột, bã rắn được ủ trong 12 – 24 giờ.

[7]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó ở bước (v), pH của bã rắn được điều chỉnh đến 9 – 11.

[8]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó ở bước (v), vôi bột có hàm lượng 85 – 95% và cỡ hạt 0,05 – 0,09mm.

[9]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó ở bước (vi1), CaCO_3 có cỡ hạt 0,05 – 0,07mm.

[10]. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó ở bước (vi3), sữa vôi có nồng độ là 18 - 20%.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, phương pháp theo 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. Tuy nhiên, lưu ý rằng phạm vi của sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án thực hiện ưu tiên được mô tả dưới đây dưới dạng ví dụ minh họa cho sáng chế và cần hiểu rằng phạm vi của sáng chế bao gồm tất cả các cải biến, các thay đổi tương đương khác của chúng.

Theo sáng chế, phương pháp xử lý bã thải thạch cao phospho (bã thải gyps) của nhà máy phân bón bao gồm các bước:

(i) Phối trộn các nguyên liệu gồm bã thải gyps, polyacrylamit dạng cation, axit H_2SO_4 và nước để hoà tách bã thải, trong đó tỷ lệ các nguyên liệu được sử dụng trên mỗi tấn bã thải gyps là như sau:

polyacrylamit dạng cation	: 7-30g,
axit H_2SO_4 90-98%	: 40-90kg,
nước để hoà tách bã thải	: 0,3 – 0,7m ³ .

Theo một phương án thực hiện của bước (i), trong đó bã thải gyps trước khi sử dụng cần được loại bỏ gạch đá, rác hữu cơ, và bã thải này có thể chứa cục bã nhỏ hơn 20mm.

Nếu bã thải gyps có lẫn gạch đá, tạp chất, thì hàm lượng thạch cao trong thạch cao nhân tạo thu được giảm, và theo đó chất lượng bê tông sử dụng thạch cao này kém. Nếu bã thải gyps kết tụ thành cục có kích thước lớn hơn 20mm, thì máy bơm hỗn hợp sau phối trộn vào máy nghiền trong công đoạn tiếp theo sẽ không hiệu quả.

Theo một phương án thực hiện của bước (i), trong đó polyacrylamit dạng cation được chuẩn bị trước bằng cách pha nguyên liệu polyacrylamit dạng cation trong nước theo tỷ lệ polyacrylamit : nước là (7-30g) : (3-10lit) để sử dụng cho mỗi tấn bã thải gyps.

Nếu lượng polyacrylamit được sử dụng nhỏ hơn 7g/tấn bã thải gyps, thì khả năng nghiền, rửa bã, thu hồi P_2O_5 ở những bước tương ứng dưới đây sẽ không hiệu quả. Nếu lượng polyacrylamit được sử dụng lớn hơn 30g/tấn bã thải gyps, thì khả năng rửa thu hồi hỗn hợp axit sẽ kém do độ nhớt tăng. Tốt hơn là, lượng polyacrylamit được sử dụng nằm trong khoảng 7-30g/tấn bã thải gyps, tốt hơn nữa là 10 – 15g/tấn.

Nếu lượng nước được sử dụng, tương ứng với lượng polyacrylamit cần pha nêu trên, nhỏ hơn 3lit, thì sự hòa tan polyacrylamit kém. Nếu lượng nước được sử dụng, tương ứng với lượng polyacrylamit cần pha nêu trên, lớn hơn 10lit, thì thừa nước, tăng chi phí sản xuất. Tốt hơn là lượng nước được sử dụng, tương ứng với lượng polyacrylamit cần pha nêu trên, là 3-10lit, tốt hơn nữa là từ 4 – 6lit.

Như nêu trên, lượng axit H_2SO_4 90-98% được lấy theo tỷ lệ 40-90kg axit cho mỗi tấn bã thải gyps.

Nếu nồng độ H_2SO_4 nhỏ hơn 90%, thì gây ra hiện tượng axit phản ứng với bồn chứa. Nếu nồng độ H_2SO_4 lớn hơn 98%, thì giá thành axit cao và nồng độ này gây nguy hiểm cho người vận hành. Tốt hơn là, nồng độ H_2SO_4 nằm trong khoảng 90-98%, tốt hơn là 94-96%.

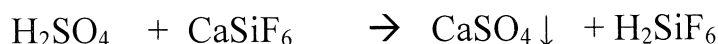
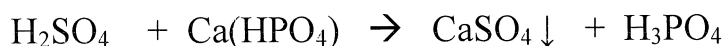
Nếu lượng H_2SO_4 nhỏ hơn 40kg/tấn bã thải gyps, thì nồng độ axit không đủ mạnh để đẩy H_2SiF_6 ra khỏi các muối tương ứng của chúng ($CaSiF_6$, $MnSiF_6$, $CdSO_4$,...) và hòa tan các hạt quặng apatit $Ca_5F(PO_4)_3$ chưa phản ứng hết. Nếu lượng H_2SO_4 lớn hơn 90kg/tấn bã thải gyps, thì giá thành sản xuất sẽ cao. Tốt hơn là, lượng H_2SO_4 nằm trong khoảng 40-90kg/tấn bã thải gyps, tốt hơn nữa là 50-70kg/tấn.

Như nêu trên, lượng nước để hòa tách bã thải gyps được lấy theo tỷ lệ 0,3 – 0,7m³/tấn bã thải gyps. Nếu lượng nước hòa tách nhỏ hơn 0,3m³/tấn, thì máy bơm hỗn hợp sau phối trộn vào máy nghiền trong công đoạn tiếp theo không hoạt động được do hỗn hợp đặc. Nếu lượng nước hòa tách lớn hơn 0,7m³/tấn, thì việc nghiền bã thải gyps sẽ kém hiệu quả.

(ii) Nghiền hỗn hợp nêu trên trong máy nghiền, chẳng hạn trong máy nghiền bi.

Theo một phương án thực hiện của bước (ii), trong đó hỗn hợp các nguyên liệu nêu trên được nghiền đến cỡ hạt 0,07-0,12mm. Nếu cỡ hạt nhỏ hơn 0,07mm, thì quá trình nghiền lâu, tốn năng lượng. Nếu cỡ hạt lớn hơn 0,12mm, thì khả năng rửa trôi axit và thu hồi P_2O_5 ở những bước tương ứng dưới đây kém.

Trong quá trình này, một số phản ứng xảy ra như sau:



...

Sau khi nghiền, thu được hỗn hợp chứa phần rắn chủ yếu là $CaSO_4$ và phần lỏng (dưới đây còn được gọi là nước nhiễm axit hoặc nước thải nhiễm axit) bao gồm H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF , H_3PO_4 .

(iii) Tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (ii), để tách bã rắn chứa chủ yếu $CaSO_4$ khỏi nước nhiễm axit bao gồm H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF , H_3PO_4 .

Theo một phương án thực hiện, trong đó quá trình tách rắn lỏng được tiến hành trên máy lọc chân không. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở đó, các phương pháp và thiết bị lọc thích hợp bất kỳ khác như bằng máy ép khung bản, máy ly tâm, thiết bị lọc trọng lực cũng có thể sử dụng.

(iv) Rửa bã rắn thu được ở bước (iii) bằng nước cho đến khi đạt $pH = 4 - 6$.

Theo một phương án thực hiện, quá trình rửa bã có thể tiến hành ngay trên máy lọc ở bước (iii) nêu trên, bằng cách tiến hành bơm nước rửa lên bề mặt máy lọc nhằm rửa trôi hỗn hợp axit có trong bã rắn.

Tuy nhiên, theo một phương án khác, quá trình rửa bã có thể tiến hành sau khi thu hồi phần bã rắn từ quá trình lọc ở bước (iii) nêu trên, bằng dụng cụ hoặc thiết bị rửa thích hợp bất kỳ.

(v) Điều chỉnh pH của bã rắn thu được đến 8 – 12 bằng cách trộn với vôi bột (CaO), để khử H^+ , chẳng hạn của các vết axit H_2SO_4 , HF , H_2SiF_6 , H_3PO_4 , và ổn định các thành phần muối kim loại (bao gồm cả các kim loại nặng), chẳng hạn các muối SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} của Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} như $CaSiF_6$, $MnSiF_6$, $MnSO_4$, $CdSO_4$,

$\text{CdSiF}_6, \dots$ có mặt trong bã rắn, mà có hại cho xi măng, thu được sản phẩm thạch cao nhân tạo.

Theo một phương án thực hiện, trong đó bã rắn thu được ở bước (iv) được trộn đều với vôi bột có hàm lượng 85 - 95% và cỡ hạt 0,05 – 0,09mm. Theo một phương án thực hiện, trong đó quá trình trộn có thể tiến hành trên máy trộn.

Nếu cỡ hạt của vôi bột nhỏ hơn 0,05mm, thì sẽ tổn năng lượng để nghiền vôi. Nếu cỡ hạt của vôi bột lớn hơn 0,09mm, thì độ phủ bề mặt trên bã rắn không đủ để tác dụng với các tạp chất như đã trình bày ở bước (v), gây tổn vôi.

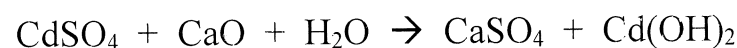
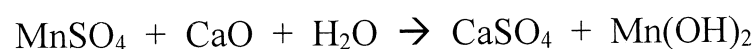
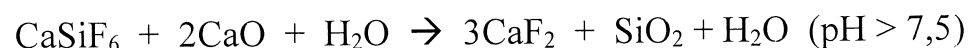
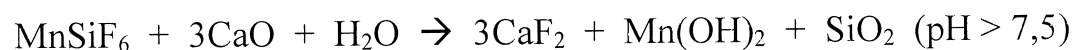
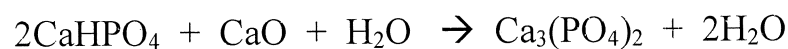
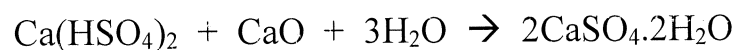
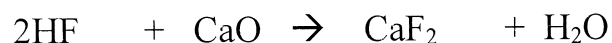
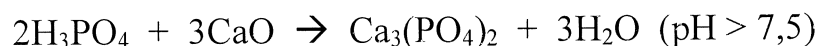
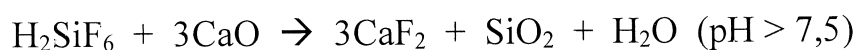
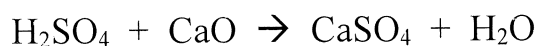
Nếu hàm lượng vôi bột nhỏ hơn 85%, thì chất lượng thạch cao nhân tạo sẽ giảm. Nếu hàm lượng vôi bột lớn hơn 95%, thì giá thành sản phẩm sẽ cao.

Việc dùng vôi bột vừa tăng độ phủ khi trộn với bã rắn, vừa hút ẩm làm cho sản phẩm khô hơn.

Sau khi trộn, tiến hành ủ bã rắn trong 12 – 24 giờ, cho đến khi thu được sản phẩm thạch cao nhân tạo có pH từ 8 – 12, tốt hơn là pH = 9 – 11.

Theo một phương án thực hiện, tỷ lệ vôi bột được sử dụng là 5 – 15 kg/tấn bã rắn.

Quá trình ủ vôi khử H^+ và ổn định các thành phần muối có hại cho xi măng. Trong quá trình này, có một số phản ứng như sau:



...

Đến đây quá trình tạo ra sản phẩm thạch cao nhân tạo, chứa chủ yếu là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ đã được hoàn thành.

Xử lý nước thải nhiễm axit

Như được đề cập tại bước (iii), sau khi tách rắn lỏng, nước thải nhiễm axit thường có axit H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF , H_3PO_4 và các muối kim loại nặng, chẳng hạn các muối SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} của Cd^{2+} , Mn^{2+} như CdSO_4 , CdSiF_6 , MnSiF_6 , MnSO_4 ,... nước thải này được thu gom đưa vào bể xử lý. Thành phần hóa học của nước thải nhiễm axit trong quá trình xử lý bã thải gyps được thể hiện ở bảng dưới đây.

Bảng 2. Thành phần hóa học nước thải trong quá trình xử lý bã thải gyps

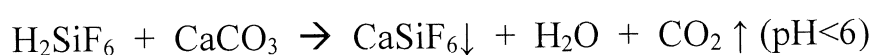
Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Hàm lượng
pH		1 – 1,4
P_2O_5	g/l	17 – 33
SO_4^{2-}	g/l	120 – 150
Mn^{2+}	g/l	0,66 – 1,74
Cd^{2+}	g/l	0,08 – 0,14
F^-	g/l	7 – 11

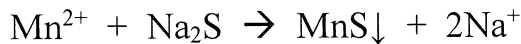
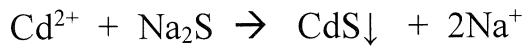
Theo một phương án thực hiện, phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước (vi) xử lý nước thải nhiễm axit từ bước (iii) và thu hồi P_2O_5 , được tiến hành như sau:

(vi.1) Xử lý các thành phần chứa trong nước thải bao gồm các axit HF , H_2SiF_6 , H_2SO_4 bằng CaCO_3 và các muối kim loại nặng, chẳng hạn các muối SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} của Cd^{2+} , Mn^{2+} như CdSO_4 , CdSiF_6 , MnSiF_6 , MnSO_4 ,... bằng Na_2S , trong đó các lượng CaCO_3 và Na_2S được tính toán sao cho phản ứng triệt để, tốt hơn là đủ với các axit và các muối kim loại nặng nêu trên.

Theo một phương án thực hiện, có thể tiến hành cho CaCO_3 vào trước để xử lý các axit, đến khi không còn thấy thoát khí CO_2 thì tiến hành cho Na_2S vào để kết tủa các muối kim loại nặng.

Một số phản ứng xảy ra trong bước này là như sau:





...

Theo một phương án thực hiện khác, có thể tiến hành cho Na_2S vào trước, sau đó mới tiến hành cho CaCO_3 ; hoặc có thể cho đồng thời CaCO_3 và Na_2S vào cùng một lúc.

Theo một phương án thực hiện, trong đó bột đá CaCO_3 được sử dụng có cỡ hạt 0,05 – 0,07mm.

(vi.2) Tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (vi1), nhằm thu hồi phần bã rắn để đưa về bước (i) hòa tách cùng bã thải gyps ban đầu và thu hồi phần lỏng chứa axit H_3PO_4 .

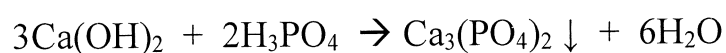
Theo một phương án thực hiện, quá trình tách rắn lỏng có thể được thực hiện bằng máy ép khung bản, tuy nhiên sáng chế không chỉ giới hạn ở đó, các phương pháp và thiết bị bất kỳ, như ly tâm, lọc trọng lực, tách chân không, thích hợp cho việc tách rắn lỏng đều có thể được sử dụng.

(vi.3) Cho phần lỏng tách ra từ bước (vi2) phản ứng với sữa vôi có nồng độ 15 – 30%, nhằm thu hồi P_2O_5 dưới dạng photphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Theo một phương án thực hiện, quá trình phản ứng được tiến hành trong điều kiện có khuấy trộn, chẳng hạn trong bể khuấy.

Nếu nồng độ sữa vôi nhỏ hơn 15%, thì thể tích của bã P_2O_5 sẽ lớn, khó làm khô. Nếu nồng độ sữa vôi lớn hơn 30%, thì tốn vôi. Tốt hơn nếu nồng độ sữa vôi là 18 - 20%.

Sữa vôi được bơm vào bể được khuấy trộn liên tục để điều chỉnh pH của phần lỏng đến 8 – 12, tốt hơn là đến 9 – 10, nhằm thu hồi triệt để P_2O_5 dưới dạng photphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, theo phản ứng:



(vi.4) Lọc tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (vi3), nhằm thu hồi bã rắn $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dùng để sản xuất phân lân và thu hồi nước để quay vòng về bước (i) hòa tách bã thải gyps ban đầu.

Theo một phương án thực hiện, trong đó quá trình tách rắn lỏng có thể thực hiện bằng máy lọc khung bản, tuy nhiên sáng chế không chỉ giới hạn ở đó, các phương pháp và thiết bị thích hợp bất kỳ khác, như ly tâm, lọc trọng lực, tách chân không, đều có thể sử dụng.

Theo một phương án thực hiện, phần bã rắn $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sẽ được sấy khô trước khi đưa đi sản xuất phân lân.

Một số lưu ý:

Trong bản mô tả này, từ "khoảng" đi kèm với các trị số hoặc khoảng trị số để biểu thị sai số của trị số hoặc các trị số đầu mút của các khoảng trị số đó, sai số này bằng $\pm 5\%$.

Cũng lưu ý rằng, mặc dù các khoảng con của các khoảng đã nêu không được chỉ ra cụ thể, tuy nhiên đối với giải pháp theo sáng chế này, phạm vi của các khoảng đã nêu có thể được điều chỉnh lại. Theo một cách thức, có thể điều chỉnh lại phạm vi của các khoảng đã nêu bằng cách loại trừ bớt một hoặc một số trị số bất kỳ trong khoảng đã nêu đó, ví dụ nếu phần mô tả đề cập đến khoảng tỷ lệ của polyacrylamit/tấn bã thải gyps là 7-30g, thì phạm vi của khoảng tỷ lệ này có thể được điều chỉnh lại bằng cách loại trừ trị số 15 nằm trong khoảng đó. Theo một cách thức khác, có thể điều chỉnh lại phạm vi của các khoảng đã nêu bằng cách lấy khoảng con bất kỳ trong khoảng đã nêu, mặc dù trước đó không chỉ ra các trị số đầu mút của khoảng con đó, ví dụ, có thể lấy khoảng con từ 10 đến 20 trong khoảng từ 7 đến 30g nêu trên, hoặc có thể giới hạn lại phạm vi của khoảng đã nêu chỉ ở một hoặc một số trị số bất kỳ trong khoảng đã nêu đó, ví dụ ở trị số 5g, 10g hoặc 15g chẳng hạn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, các ví dụ cụ thể liên quan đến phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả.

Ví dụ 1: Liên quan đến việc xử lý bã thải gyps của nhà máy phân bón thành thạch cao nhân tạo

Các nguyên liệu, hoá chất, dụng cụ, thiết bị và máy móc cần chuẩn bị bao gồm:

- Bã thải gyps: 10 tấn, bã thải này được lấy tại bãi tập kết của Công ty cổ phần DAP – Vinachem, ở Đình Vũ, Hải Phòng.
- Polyacrylamit dạng cation: lấy 150g pha với 50 lít nước để sử dụng tương ứng với 10 tấn bã thải gyps
- Thùng 100 lít để hòa tan polyacrylamit dạng cation
- Axit H_2SO_4 95%: 700kg
- Nước: $5m^3$
- Vôi bột (CaO) có hàm lượng 85 – 95% và cỡ hạt 0,05 – 0,09mm
- Máy nghiền bi $12m^3$ vận tốc 10 – 15 vòng/phút
- Máy lọc tách chân không
- Máy trộn bột ẩm

Bảng 3. Các thành phần có trong bã thải gyps theo ví dụ 1

Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Hàm lượng
$CaSO_4.2H_2O$	% khối lượng	69,1
H_2SO_4 dư	% khối lượng	0,1
P_2O_5	% khối lượng	1,3
Mn^{2+}	% khối lượng	0,035
Cd^{2+}	% khối lượng	0,004
F^-	% khối lượng	0,33
Độ ẩm	%	17

Phương pháp tiến hành:

Đổ 10 tấn bã thải gyps vào bể khuấy đã có $5m^3$ nước, khuấy đều. Sau đó bơm tiếp 700kg axit H_2SO_4 vào bể, sau cùng đổ nhanh 50 lít hóa chất polyacrylamit dạng cation vào bể.

Bơm hỗn hợp trên vào máy nghiền bi, nghiền 20 phút, thu được hỗn hợp có cỡ hạt lọt qua sàng 0,063 – 0,08mm, sau đó hỗn hợp được đưa lên máy hút chân không. Trên máy hút chân không, nước sạch được phun sương trên bề mặt máy nhằm rửa trôi hỗn hợp axit sao cho bã rắn (bán thành phẩm thạch cao) có pH khoảng 4,5 - 5. Bán thành phẩm sau đó được đưa vào máy trộn với vôi bột, lượng

vôi được sử dụng là 12kg. Sau 20 giờ, kiểm tra pH bán thành phẩm, đạt khoảng 10, lúc này quá trình tạo ra sản phẩm thạch cao nhân tạo đã hoàn thành.

Bảng 4. Kết quả phân tích chất lượng thạch cao thành phẩm

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Kết quả	Mức yêu cầu trong TCVN 11833:2017
1	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	TCVN 8654:2011	81,70	Không nhỏ hơn 75
2	Hàm lượng P_2O_5 hòa tan, %	TCVN 11833:2017	0,08	Không lớn hơn 0,1
3	Hàm lượng P_2O_5 tổng, %		0,42	Không lớn hơn 0,7
4	Hàm lượng F^- hòa tan, %		< 0,001	Không lớn hơn 0,02
5	Hàm lượng F^- tổng, %		< 0,001	Không lớn hơn 0,6
6	pH	TCVN 9339:2012	8,5	Không nhỏ hơn 6,0
7	Chỉ số hoạt độ phóng xạ an toàn (I)	TCVN 11833:2017	0,25	Không lớn hơn 1

Từ Bảng 4, có thể thấy rằng sản phẩm thạch cao nhân tạo theo sáng chế có tính chất phù hợp với yêu cầu kỹ thuật của thạch cao theo TCVN 11833:2017.

Bảng 5. Kết quả thử nghiệm thạch cao nhân tạo trong xi măng

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Kết quả	Mức yêu cầu trong TCVN 11833:2017
1	Mức tăng lượng nước tiêu chuẩn so với xi măng đối chứng, %	TCVN 6017:2015 (ISO 9597:2008); TCVN 11833:2017	0,5	Nhỏ hơn 1
2	Chênh lệch thời gian kết thúc đông kết so với xi măng đối chứng, h		1,0	Nhỏ hơn 2
3	Độ ổn định thể tích thử theo khuôn Le Chatelier, mm		Không đổi so với mẫu đối chứng	Không đổi so với mẫu đối chứng
4	Mức giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng, %	TCVN 6016:2011 (ISO 679:2009); TCVN 11833:2017		Không lớn hơn
	- 3 ngày $\pm$ 45 phút		4,2	5
	- 28 ngày $\pm$ 8 giờ		1,1	5
5	Mức giảm độ lưu động của vữa xi măng so với xi măng đối chứng, %	TCVN 11833:2017	1,5	Nhỏ hơn 5
6	Mức ăn mòn cốt thép so với xi măng đối chứng	TCVN 11833:2017	Đường điện thế - thời gian không thay đổi	Không thay đổi dạng đường cong điện thế - thời gian

Ghi chú: Theo TCVN 11833:2017, xi măng đối chứng là xi măng được chế tạo bằng cách nghiền mịn clanh ke xi măng poóc lăng với lượng thạch cao tự nhiên cần thiết.

Bảng 6. Kết quả thử nghiệm thạch cao nhân tạo trên bê tông

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả		Phương pháp thử
			Thạch cao tự nhiên đối chứng (SO ₃ 2,2%)	Thạch cao nhân tạo theo sáng chế (SO ₃ 2,2%)	
1	Độ mịn				TCVN 4030:2003
	- Sốt sàng 009	%	5,0	5,0	
	- Bề mặt riêng	cm ² /g	3220	3230	
2	Nước tiêu chuẩn	%	27,5	27,5	TCVN 6017:2015
3	Thời gian đông kết	phút			
	- Bắt đầu		135	140	
	- Kết thúc		230	235	
4	Ổn định thể tích	mm	0,1	0,1	TCVN 6016:2011
5	Cường độ chịu nén	MPa			
	- Sau 3 ngày		35,4	35,3	
	- Sau 7 ngày		46,3	46,1	
	- Sau 28 ngày		57,9	58,1	

Từ Bảng 5-6, có thể thấy rằng sản phẩm thạch cao nhân tạo theo sáng chế có chất lượng đáp ứng TCVN 11833:2017 về thạch cao phospho dùng để sản xuất xi măng, và xi măng đó đáp ứng yêu cầu để sử dụng cho bê tông.

Ví dụ 2. Liên quan đến việc xử lý nước thải nhiễm axit từ ví dụ 1

Lượng nước thải thu hồi được từ máy hút chân không được đưa vào bể xử lý là 4,8m³, để xử lý các axit HF, H₂SiF₆, H₂SO₄ bằng CaCO₃ và các muối kim loại nặng, chẳng hạn các muối SiF₆²⁻, SO₄²⁻ của Cd²⁺, Mn²⁺ như CdSO₄, CdSiF₆, MnSiF₆, MnSO₄,... bằng Na₂S, để thu hồi P₂O₅, trong đó các lượng CaCO₃ và Na₂S được tính toán sao cho phản ứng đủ với các lượng phân tích của axit và các muối kim loại nặng nêu trên có trong nước thải (Bảng 7), cụ thể là cần lấy vừa đủ

lượng bột đá CaCO_3 , Na_2S để phản ứng vừa đủ với sự có mặt của F^- , SO_4^{2-} và các ion kim loại nặng Cd^{2+} , Mn^{2+} ,...

Bảng 7. Thành phần nước thải nhiễm axit từ quá trình tạo ra thạch cao ở ví dụ 1

Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
pH		1
P_2O_5	g/l	18,3
F^-	g/l	7
Mn^{2+}	g/l	0,687
Cd^{2+}	g/l	0,083
SO_4^{2-}	g/l	140

Căn cứ vào bảng phân tích trên, cần chuẩn bị các nguyên liệu, hoá chất, dụng cụ, thiết bị và máy móc cần chuẩn bị bao gồm:

- Bột đá (CaCO_3), cỡ hạt 0,05 – 0,07mm hàm lượng $\geq 90\%$: 860kg
- Sữa vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nồng độ 15%: 1m³
- Na_2S hàm lượng 98%: 1,5kg
- Máy ép khung bản
- Bể khuấy 15m³ được trang bị máy khuấy với tốc độ khuấy $v = 150 - 250$

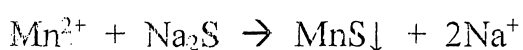
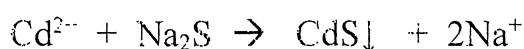
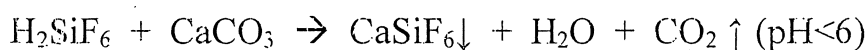
vòng/phút

- Máy bơm
- Dụng cụ đo độ pH

Cách thức tiến hành

Bơm lượng nước thải nhiễm axit vào bể xử lý tạp chất.

Cho CaCO_3 vào bể xử lý để tách các axit tạp chất có hại cho thu hồi P_2O_5 và sau đó cho Na_2S vào để kết tủa các kim loại nặng theo các phản ứng:

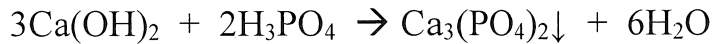


...

Cho hỗn hợp trên lọc qua máy ép khung bản.

Lượng bã sau lọc được đưa về bước hòa tách bã thải gyps ở ví dụ 1.

Lượng nước sau lọc được cho tác dụng với sữa vôi trong điều kiện khuấy trộn tới khi pH dung dịch đạt 9 - 10, tốt hơn là 9, để tiến hành phản ứng kết tủa canxi photphorit:



Sản phẩm sau phản ứng với sữa vôi được ép lọc trên máy khung bản, thu được bã rắn $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dùng để sản xuất phân bón, còn nước được quay vòng đưa về hòa tách bã thải gyps ban đầu ở ví dụ 1.

Bảng 8. Chất lượng P_2O_5 thu hồi dưới dạng $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

TT	Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp thử	Đơn vị	Kết quả
1	CaO	TCVN 8559:2010	%	37
2	P_2O_5	TCVN 8563:2010	%	25,7
3	Axit tự do	TCVN 9292:2012	%	0,00

Từ Bảng 8, sản phẩm $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ chứa hàm lượng P_2O_5 cao hơn của quặng apatit loại II, do đó thích hợp để làm nguyên liệu sản xuất phân bón. Ngoài ra, tỷ lệ thòi P_2O_5 trong bã thải gyps đạt khoảng 68%.

Bảng 9. Chất lượng nước sau khi thu hồi P_2O_5

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Tiêu chuẩn	Kết quả	
				Đầu vào	Đầu ra
1	pH	mg/l	5,5 – 9	1	8,7
2	Chất rắn lơ lửng	mg/l	100	120	< 50
3	Phospho	mg/l	6	7.990	0,15
4	P_2O_5	mg/l	13,74	18.300	0,34
5	Flo (F^-)	mg/l	10	7.291	-
6	Mangan (Mn^{2+})	mg/l	1	687,5	0,39
7	Cadimi (Cd^{2+})	mg/l	0,1	83,3	0,0002
8	Sulfat (SO_4^{2-})	mg/l	Không áp dụng	140.000	1.990

Từ Bảng 9, nước thải sau xử lý đáp ứng Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT, cột B.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Bằng phương pháp theo sáng chế, có thể xử lý bã thải gyps trong quá trình sản xuất phân bón DAP thành thạch cao nhân tạo, đồng thời có thể xử lý nước thải trong quá trình sản xuất thạch cao và thu hồi P_2O_5 có trong bã thải gyps dùng để sản xuất phân bón, theo đó giải quyết đồng thời các mục tiêu: giảm ô nhiễm môi trường tại các điểm tập kết bãi thải của các nhà máy phân bón, tạo ra thạch cao nhân tạo để làm phụ gia sản xuất vật liệu xây dựng và thu hồi P_2O_5 để làm phân bón, giúp giảm giá thành vật liệu xây dựng, phân bón cũng như tiết kiệm tài nguyên.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp xử lý bã thải thạch cao phospho (bã thải gyps) của nhà máy phân bón, bao gồm các bước:

(i) phối trộn các nguyên liệu gồm bã thải gyps, polyacrylamit dạng cation, axit H_2SO_4 và nước, trong đó tỷ lệ các nguyên liệu được sử dụng trên mỗi tấn bã thải gyps là như sau:

polyacrylamit dạng cation	: 7-30g,
axit H_2SO_4 90-98%	: 40-90kg,
nước	: 0,3 – 0,7m ³ ;

(ii) nghiền hỗn hợp nêu trên trong máy nghiền, tốt hơn là trong máy nghiền bi;

(iii) tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (ii), để tách bã rắn chứa chủ yếu CaSO_4 khỏi nước nhiễm axit bao gồm H_2SO_4 , H_2SiF_6 , HF, H_3PO_4 ;

(iv) rửa bã rắn thu được ở bước (iii) cho đến khi đạt pH = 4 – 6;

(v) điều chỉnh pH của bã rắn thu được đến 8 – 12 bằng cách trộn với vôi bột (CaO), để khử H^+ và ổn định các thành phần muối kim loại bao gồm các muối SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} của Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} như CaSiF_6 , MnSiF_6 , MnSO_4 , CdSO_4 , CdSiF_6 , có mặt trong bã rắn, thu được sản phẩm thạch cao nhân tạo;

(vi) xử lý nước thải nhiễm axit từ bước (iii) và thu hồi P_2O_5 được tiến hành như sau:

(vi1) xử lý các thành phần chứa trong nước thải bao gồm các axit HF, H_2SiF_6 , H_2SO_4 bằng CaCO_3 và các muối kim loại nặng bằng Na_2S , trong đó các lượng CaCO_3 và Na_2S được tính toán sao cho phản ứng triệt để, tốt hơn là đủ với các axit và các muối kim loại nặng nêu trên;

(vi2) tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (vi1), nhằm thu hồi phần bã rắn để đưa về bước (i) hòa tách cùng bã thải gyps ban đầu và thu hồi phần lỏng chứa axit H_3PO_4 ;

(vi3) cho phần lỏng tách ra từ bước (vi2) phản ứng với sữa vôi có nồng độ 15 – 30%, nhằm thu hồi P_2O_5 dưới dạng photphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; và

(vi4) lọc tách rắn lỏng hỗn hợp thu được từ bước (vi3), nhằm thu hồi bã rắn $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dùng để sản xuất phân lân và thu hồi nước để quay vòng về bước (i) hòa tách bã thải gyps ban đầu.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó ở bước (i), polyacrylamit dạng cation được chuẩn bị trước bằng cách pha nguyên liệu polyacrylamit dạng cation trong nước theo tỷ lệ polyacrylamit : nước là (7-30g) : (3-10lit) để sử dụng cho mỗi tấn bã thải gyps.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng polyacrylamit dạng cation được sử dụng là 10 – 15g/tấn bã thải gyps.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng H_2SO_4 nằm trong khoảng 50-70kg/tấn bã thải gyps.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (ii), hỗn hợp các nguyên liệu được nghiền đến cỡ hạt 0,07-0,12mm.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (v), sau khi trộn với vôi bột, bã rắn được ủ trong 12 – 24 giờ.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (v), pH của bã rắn được điều chỉnh đến 9 – 11.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (v), vôi bột có hàm lượng 85 – 95% và cỡ hạt 0,05 – 0,09mm.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (vi1), CaCO_3 có cỡ hạt 0,05 – 0,07mm.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (vi3), sữa vôi có nồng độ là 18 - 20%.