



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0004159

(51) **C22B 7/04; C22C 37/00**
2024.01

(13) **Y**

(21) 2-2025-00275

(22) 01/03/2023

(67) 1-2023-01299

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/05/2023 422A

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
số 18, đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Bá Phương (VN); Phạm Đức Thắng (VN); Ngô Huy Khoa (VN); Nguyễn
Trung Kiên (VN); Đỗ Nguyễn Huy Tuấn (VN); Đỗ Thị Duyên (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP NẤU LUYỆN GANG TỪ HẠT NIX**

(21) 2-2025-00275

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp nấu luyện gang từ hạt nix bao gồm các bước:

(i) cho xỉ vào và điều chỉnh dòng điện trong lò hồ quang để nấu chảy lớp xỉ, trong đó xỉ là hỗn hợp $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ với tỷ lệ theo % khối lượng là 49% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 36% CaO ;

(ii) nạp từ từ hỗn hợp nguyên liệu bao gồm hạt nix, than đá, CaO và Al_2O_3 vào lò hồ quang và tiến hành nấu luyện để tạo ra gang lỏng; trong đó hỗn hợp nguyên liệu có tỷ lệ theo phần khối lượng là: 10 phần hạt nix, 1,52 phần than đá, 2,17 phần CaO và 0,286 phần Al_2O_3 ; và

(iii) đúc gang.

Gang thu được từ phương pháp nêu trên có hàm lượng sắt cao, thích hợp dùng làm nguyên liệu thay thế sắt trong quá trình xi măng hóa đồng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp nấu luyện hạt nix hay còn gọi là xỉ đồng thành sản phẩm gang hạt làm nguyên liệu cho quá trình xi măng hóa bột đồng trong dung dịch sulfat đồng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay, các nhà máy sản xuất đồng bằng phương pháp hòa luyện thải ra một lượng lớn hạt nix hay còn gọi là xỉ đồng mỗi năm. Hầu hết chúng chưa xử lý được mà chỉ được chất đống và lưu giữ tại chỗ, do chi phí xử lý rất cao, ảnh hưởng tới lợi ích kinh tế của doanh nghiệp trong quá trình sản xuất.

Có nhiều phương pháp để tái sử dụng hạt nix như làm vật liệu xây dựng, làm vật liệu mài mòn tẩy gỉ, hoàn nguyên để thu hồi các nguyên tố hữu ích.

Đã biết phương pháp hoàn nguyên trực tiếp hạt nix để tạo ra sắt xốp hoặc gang. Tuy nhiên, các tạp chất có hại rất cao: $Cu > 1,5\%$ (theo tiêu chuẩn $Cu < 0,3\%$), lượng S cao, có thể tới $1,45\%$ (theo tiêu chuẩn $S < 0,06\%$). Do đó, sản phẩm thu được không đạt chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật nên khó tiêu thụ được trên thị trường.

Đã biết việc nấu luyện hạt nix thành gang dùng để sản xuất các chi tiết giảm chấn cho chân máy, làm các vật dụng không đòi hỏi các yêu cầu khắt khe như nắp cống. Tuy nhiên, phương pháp này cũng có hạn chế là các sản phẩm gang này chỉ có một số ít ứng dụng và cũng không hoàn toàn ưu việt, bị các sản phẩm cùng loại cạnh tranh, chẳng hạn như có xu hướng ưa chuộng nắp cống bằng composit do tính chịu lực tốt và nhẹ hơn gang.

Trong ngành công nghiệp thủy luyện đồng, để tách đồng ra khỏi dung dịch đồng sulfat, cần sử dụng một lượng lớn sắt. Nếu tận dụng được lượng sắt rẻ tiền từ hạt nix thì sẽ giúp xử lý chất thải nix một cách hiệu quả.

Vì vậy, có nhu cầu cải tiến đối với phương pháp nấu luyện hạt nix thành các sản phẩm gang có hàm lượng sắt cao, để phù hợp với quy trình xi măng hóa đồng.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích được đề xuất để giải quyết vấn đề nêu trên bằng cách đề xuất phương pháp nấu luyện hạt nix trong lò điện hồ quang thành gang, trong đó, thành phần hệ xỉ và thành phần hỗn hợp nguyên liệu được điều chỉnh để tăng hàm lượng sắt trong gang. Gang thu được đặc biệt hữu ích để thay thế sắt trong quá trình đẩy đồng ra khỏi dung dịch đồng.

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp nấu luyện gang từ hạt nix bao gồm các bước:

(i) cho xỉ vào và điều chỉnh dòng điện trong lò hồ quang để nấu chảy lớp xỉ, trong đó xỉ là hỗn hợp $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ với tỷ lệ theo % khối lượng là 49% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 36% CaO ;

(ii) nạp từ từ hỗn hợp nguyên liệu bao gồm hạt nix, than đá, CaO và Al_2O_3 vào lò hồ quang và tiến hành nấu luyện để tạo ra gang lỏng; trong đó hỗn hợp nguyên liệu có tỷ lệ theo phần khối lượng là: 10 phần hạt nix, 1,52 phần than đá, 2,17 phần CaO và 0,286 phần Al_2O_3 ; và

(iii) đúc gang.

Gang thu được theo giải pháp hữu ích chứa thành phần theo nguyên tố, tính theo phần trăm trọng lượng như sau:

- Cacbon với hàm lượng khoảng từ 3,20% đến 4,00%;
- Sắt với hàm lượng khoảng từ 88,00% đến 90,00%;
- Silic với hàm lượng khoảng từ 0,40% đến 2,40%;
- Oxi với hàm lượng khoảng từ 2,30% đến 2,60%;
- Nhôm với hàm lượng khoảng từ 0,008% đến 0,08%;
- Lưu huỳnh với hàm lượng khoảng từ 0,01% đến 0,60%;
- Crom với hàm lượng khoảng từ 0,45% đến 3,00%;
- Đồng với hàm lượng khoảng từ 0,50% đến 2,10%.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Phương pháp nấu luyện hạt nix thành gang theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn dưới đây theo các bước thực hiện. Cụ thể, phương pháp theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước chính:

(i) cho xỉ vào lò hồ quang và điều chỉnh dòng điện trong lò hồ quang để nấu chảy lớp xỉ, trong đó xỉ là hỗn hợp $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ với tỷ lệ theo % khối lượng là 49% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 36% CaO ;

(ii) nạp từ từ hỗn hợp nguyên liệu bao gồm hạt nix, than đá, CaO và Al_2O_3 vào lò hồ quang và tiến hành nấu luyện để tạo ra gang lỏng; trong đó hỗn hợp nguyên liệu có tỷ lệ theo phần khối lượng là: 10 phần hạt nix, 1,52 phần than đá, 2,17 phần CaO và 0,286 phần Al_2O_3 ; và

(iii) đúc gang.

Hạt nix dùng trong giải pháp hữu ích này là các hạt nix bất kỳ, thường có dạng oxit hỗn hợp của các nguyên tố sắt, đồng, nhôm, magie, silic, kali, canxi, lưu huỳnh. Tính theo nguyên tố, % khối lượng sắt thường nằm trong khoảng 50%, tùy vào quy trình công nghệ từng nhà máy.

Xỉ có vai trò thuận lợi khi môi lò, tương hỗ cho quá trình làm nóng chảy nguyên liệu và hoàn nguyên các nguyên tố. Việc chọn hệ xỉ phù hợp giúp quá trình nấu luyện thuận lợi, giảm nhiệt độ nấu luyện. Cụ thể, với hệ xỉ 49% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 36% CaO giúp cho xỉ có độ chảy loãng ổn định, tạo điều kiện cho việc tháo xỉ khi ra gang được thuận lợi hơn. Tác dụng quyết định đến tính chất của xỉ lò là các thành phần chủ yếu là SiO_2 và Al_2O_3 , hai oxit này là oxit có tính axit. Thành phần chủ yếu chất trợ dung là CaO , oxit này là oxit kiềm tính, khi các oxit này tồn tại riêng lẻ, thì nhiệt độ nóng chảy của nó rất cao, nhiệt độ nóng chảy của SiO_2 là 1713°C , nhiệt độ nóng chảy của Al_2O_3 là 2050°C , nhiệt độ nóng chảy của CaO là 2570°C . Vì thế ở nhiệt độ lò luyện gang chúng không thể nóng chảy được, chỉ có tác dụng tương hỗ giữa chúng sinh ra hợp chất dung điểm thấp mới có thể nóng chảy thành xỉ lò có tính lưu động rất tốt. Mục đích của việc cho chất trợ dung vào trong liệu lò là để trung hoà các oxit tính axit, hình thành hợp chất dung điểm thấp có thể nóng chảy trong điều kiện của lò, thành phần chủ yếu của xỉ lò là 3 loại oxit nêu trên.

Do xỉ lò có các đặc điểm: Dung điểm thấp, mật độ nhỏ và không hoà tan trong gang, vì thế trong quá trình luyện gang mới có thể tách chia gang xỉ, từ đó

thu được gang sạch. Đó là tác dụng cơ bản của tạo xỉ lò. Ngoài ra, xỉ lò đối với nấu luyện còn có các tác dụng sau đây:

(1) Thực hiện phản ứng hoàn nguyên các nguyên tố hợp kim và khử S giữa gang - xỉ, loại phản ứng này có tác dụng khống chế thành phần của gang. Ví dụ, xỉ lò độ kiềm cao xúc tiến phản ứng khử S, đồng thời ngăn trở sự hoàn nguyên một bộ phận P, từ đó nâng cao chất lượng của gang, xỉ lò có hàm lượng SiO_2 -CaO Có thể xúc tiến hoàn nguyên Fe từ đó có thể khống chế hàm lượng Si của gang.

(2) Sự hình thành xỉ lò thúc đẩy sự xuất hiện vùng nóng chảy mềm và nhỏ giọt trong lò, 2 vùng này đối với sự đi xuống của liệu lò đều có ảnh hưởng rất lớn, vì vậy tính chất và số lượng của xỉ lò gây ra ảnh hưởng trực tiếp đến thao tác lò.

(3) Xỉ lò bám vào lớp lót tạo thành vỏ xỉ, vỏ xỉ có tác dụng bảo vệ lớp lót lò - Nhưng nếu thành phần của xỉ lò không thích hợp, cũng có khả năng ăn mòn lớp lót lò. Vì thế thành phần và tính chất của xỉ lò sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến tuổi thọ của lò.

Việc tính toán lượng xỉ đưa vào lò dễ dàng được thực hiện bởi chuyên gia trong lĩnh vực này. Thông thường, tỷ lệ khối lượng giữa xỉ và hỗn hợp nguyên liệu đầu vào nằm trong khoảng từ 2/8 đến 4/6, tốt nhất là 3/7 (lượng xỉ/lượng nguyên liệu đầu vào).

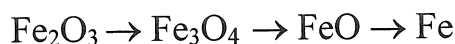
Sau khi xỉ nóng chảy thành dạng lỏng, hỗn hợp nguyên liệu đầu vào được nạp theo từng mẻ nhỏ vào lò cho đến khi hết, dòng điện được điều chỉnh để điện cực luôn ngập trong dòng hỗn hợp kim loại và xỉ lỏng.

Hỗn hợp nguyên liệu đầu vào là hạt nix, than đá, CaO và Al_2O_3 có tỷ lệ theo phần khối lượng là: 10 phần hạt nix, 1,52 phần than đá, 2,17 phần CaO và 0,286 phần Al_2O_3 .

Trong quá trình nấu luyện hạt nix thành sản phẩm gang xảy ra các phản ứng hoàn nguyên các nguyên tố sau:

Hoàn nguyên sắt

Trong số các oxit của sắt (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4) thì Fe_2O_3 có áp suất phân ly lớn nhất ở mọi nhiệt độ, tức là oxit này dễ hoàn nguyên nhất còn FeO thì ngược lại, có áp suất phân ly nhỏ nhất tại 570°C . Theo chiều giảm của áp suất phân ly (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4), thứ tự hoàn nguyên sắt oxit ở nhiệt độ trên 570°C như sau:

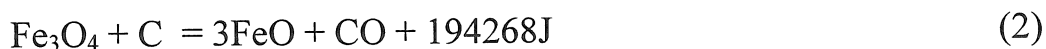


Ở nhiệt độ dưới 570°C , áp suất phân ly của FeO lớn hơn Fe_3O_4 , tức là FeO không bền nhiệt động học và có thể phân ly thành Fe_3O_4 và Fe . Từ thực tế này, thứ tự hoàn nguyên xảy ra theo trình tự sau:

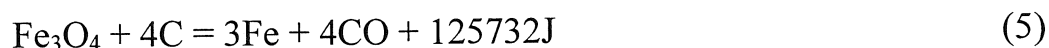
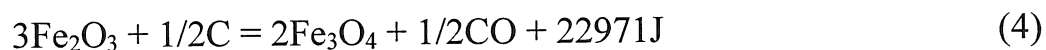


Than được sử dụng làm chất hoàn nguyên trực tiếp. Các phương trình phản ứng cụ thể như sau:

Tại nhiệt độ cao hơn 570°C

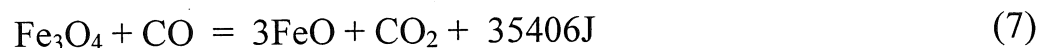
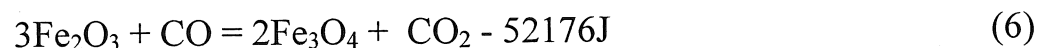


Tại nhiệt độ thấp hơn 570°C

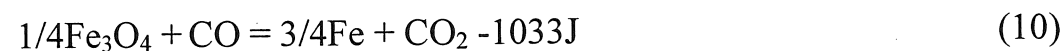
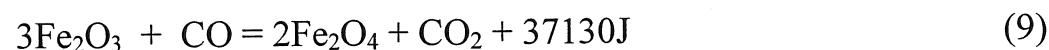


Khí CO là chất hoàn nguyên gián tiếp. Các phản ứng cụ thể như sau:

Tại nhiệt độ cao hơn 570°C :



Tại nhiệt độ thấp hơn 570°C :



Hoàn nguyên đồng

Khi hàm lượng lưu huỳnh trong đồng sunfua $< 25\%$, ở nhiệt độ từ $1066 - 1105^\circ\text{C}$ sẽ tồn tại pha digenit nóng chảy với công thức thành phần Cu_nS – trong

đó ($2 \geq S \geq 1.73$). Do đó, nếu hàm lượng lưu huỳnh $< 25 \%$ thì đồng sunfua sẽ nóng chảy tạo ra pha digenit và đi hoàn toàn vào gang.

Phản ứng hoàn nguyên đồng cụ thể như sau:



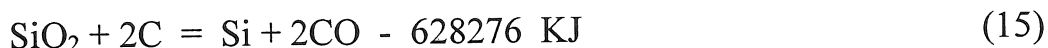
Hoàn nguyên crôm

Quá trình hoàn nguyên crôm bắt đầu ở 1000°C và sẽ kết thúc ở 1400°C (hoàn nguyên bằng H_2), kết thúc ở 1100°C (hoàn nguyên bằng C).



Hoàn nguyên silic

Trong thực tế, SiO_2 là một chất rất rất khó hoàn nguyên. Nó thường được hoàn nguyên trực tiếp theo phản ứng sau:



Nhiệt lượng cần thiết để hoàn nguyên 1 kg Si gấp 8 lần so với nhiệt lượng cần thiết để hoàn nguyên 1 kg Fe có trong FeO.

Theo lý thuyết, nhiệt độ hoàn nguyên gián tiếp SiO_2 bằng khí CO là trên 1800°C và nhiệt độ hoàn nguyên trực tiếp bằng C là trên 1700°C [8]. Các phản ứng hoàn nguyên cụ thể như sau:



Áp lực bốc hơi của sản phẩm trung gian trong quá trình hoàn nguyên - SiO là rất lớn. Do đó, trong quá trình hoàn nguyên nó tiếp xúc với than cốc và tạo thuận lợi cho khả năng hoàn nguyên. Dựa theo đặc tính này, các nhà máy đã tạo sản phẩm trung gian SiO ở dạng khí để nâng cao hoàn nguyên SiO_2 .

Kết thúc quá trình hoàn nguyên và nấu luyện trong lò hồ quang, thu được hỗn hợp gang lỏng và xỉ. Thu gang lỏng và rót vào khuôn có hình dạng và kích thước định trước, thu được gang hạt.

Gang hạt này có hàm lượng sắt cao, ít nhất là 88% khối lượng, gang này phù hợp để phản ứng với dung dịch đồng sunfat để tạo ra đồng xi măng.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Chuẩn bị 4,3kg xỉ là hỗn hợp của $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (SiO_2 : 49%, Al_2O_3 : 15% và CaO : 36%) và hỗn hợp nguyên liệu cho quá trình nấu luyện là: 10kg hạt nix, 1,52kg than đá, 2,17kg vôi (CaO), 0,286kg Al_2O_3 : 0,286kg.

Hạt nix dùng trong ví dụ này có thành phần tính theo % khối lượng nguyên tố như sau:

Vị trí	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Cu	Tổng
001	28,41	0,29	2,26	13,13	0,56	0,53	1,07	52,94	0,8	100
002	29,95	0,4	2,5	14,18	0,34	0,53	1,35	50,28	0,47	100
003	28,2	0,26	2,78	13,54	0,65	0,54	1,01	52,4	0,6	100

Vị trí 001, 002, 003 lần lượt là các vị trí được lấy mẫu để phân tích, trị số trung bình của các vị trí lấy mẫu được là giá trị gần đúng của các nguyên tố trong hạt nix.

Cho xỉ vào lò hồ quang và điều chỉnh dòng điện trong lò hồ quang khoảng 1200A để nấu chảy lớp xỉ. Sau khi lớp xỉ đã chảy loãng, tiến hành nạp liệu vào lò. Chia phối liệu làm nhiều lần nạp mỗi lần khoảng $0,7 \div 0,8\text{kg}$, mỗi lần nạp cách nhau khoảng 30 phút. Sau khi nạp liệu, điều chỉnh dòng điện trong lò khoảng 800A, dòng được đánh ổn định sao cho điện cực ngập trong dòng hỗn hợp kim loại và xỉ lỏng. Cuối cùng, sau khi nạp liệu lần cuối, tiến hành đánh dòng 800A trong khoảng thời gian 30 phút. Thời gian nấu luyện khoảng 2 giờ và nhiệt độ nấu luyện khoảng 1400°C bảo đảm gang và xỉ được nóng chảy.

Cuối cùng, tiến hành đúc gang lỏng trong khuôn có hình dạng và kích thước mong muốn.

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

Phương pháp nấu luyện gang từ bã thải hạt nix có ý nghĩa to lớn về mặt môi trường do hạt nix là các chất thải nguy hại cần được xử lý. Ngoài ra, gang thu được từ phương pháp này sẽ được dùng thay thế sắt trong quá trình xi măng hóa đồng, khi lượng sắt trong gang phản ứng hết, các kim loại còn lại như crom, đồng, nhôm dễ dàng được thu hồi và đem đi xử lý.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp nấu luyện gang từ hạt nix bao gồm các bước:

(i) cho xỉ vào và điều chỉnh dòng điện trong lò hồ quang để nấu chảy lớp xỉ, trong đó xỉ là hỗn hợp $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ với tỷ lệ theo % khối lượng là 49% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 36% CaO ;

(ii) nạp từ từ hỗn hợp nguyên liệu bao gồm hạt nix, than đá, CaO và Al_2O_3 vào lò hồ quang và tiến hành nấu luyện để tạo ra gang lỏng; trong đó hỗn hợp nguyên liệu có tỷ lệ theo phần khối lượng là: 10 phần hạt nix, 1,52 phần than đá, 2,17 phần CaO và 0,286 phần Al_2O_3 ; và

(iii) đúc gang.