



(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) 
1-0020330

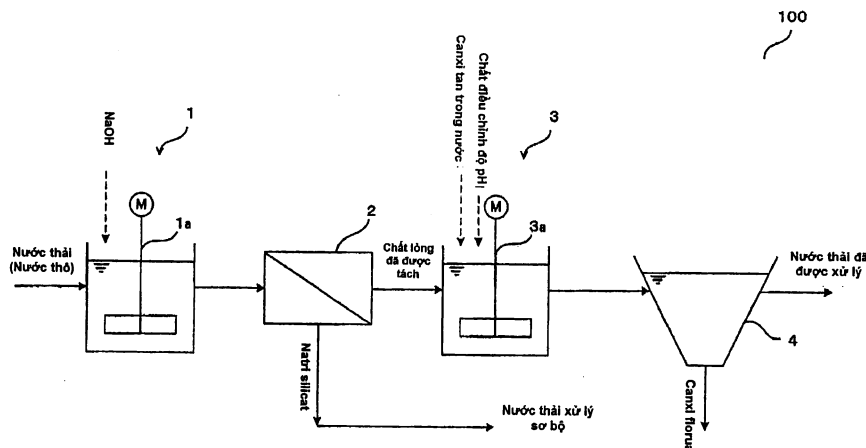
(51)⁷ C02F 1/58, 1/469, 1/60

(13) B

- (21) 1-2011-02285 (22) 09.02.2010
(86) PCT/JP2010/051864 09.02.2010 (87) WO2010/092946 19.08.2010
(30) 2009-030867 13.02.2009 JP
2009-030868 13.02.2009 JP
2009-215695 17.09.2009 JP
2009-215696 17.09.2009 JP
2009-288060 18.12.2009 JP
(45) 25.01.2019 370 (43) 27.02.2012 287
(73) KOBELCO ECO-SOLUTIONS CO., LTD. (JP)
4-78, Wakinocho 1-chome, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 6510072, Japan
(72) TANIDA, Katsuyoshi (JP), KINOSHITA, Tsutomu (JP), CHIFUKU, Hiroyuki (JP),
ONODA, Sousuke (JP)
(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA FLO VÀ SILIC, VÀ HỆ THỐNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA FLO

(57) Mục đích của sáng chế là đề xuất công nghệ xử lý nước thải (cụ thể là công nghệ xử lý sơ bộ), công nghệ này có khả năng thu hồi flo ở tỷ lệ thu hồi cao dưới dạng canxi florua có độ tinh khiết cao, mà không cần pha loãng nước thải chứa flo và silic tức là có khả năng thu hồi flo từ nước thải chứa flo và silic nồng độ cao. Nước thải chứa flo và silic được cấp vào thùng khống chế độ pH (1) và natri hydroxit (NaOH) được thêm vào đó, kết quả là natri silicat được kết tủa. Sau đó, nước thải được cấp vào thiết bị tách rắn-lỏng (2) sao cho việc tách rắn-lỏng natri silicat được thực hiện.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý nước thải chứa flo và silic, và hệ thống xử lý nước thải chứa flo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nước thải chứa flo và silic được sinh ra từ các nhà máy sản xuất chất bán dẫn, nhà máy sản xuất pin mặt trời, nhà máy sản xuất tinh thể lỏng, nhà máy có các quy trình xử lý PFC (perfluorocarbon) hoặc quá trình xử lý khắc ăn mòn silic, hoặc các quá trình tương tự khác. Nước thải này được xử lý, ví dụ, như sau. Canxi hydroxit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) được thêm vào nước thải chứa flo và silic sao cho phản ứng kiềm được thực hiện. Điều này dẫn đến sự tạo thành bùn cặn chứa canxi florua (CaF_2) và canxi silicat (CaSiO_3), và bùn cặn tạo thành được tách ra và xử lý dưới dạng chất thải công nghiệp.

Về quy trình nêu trên, nếu có thể tạo ra cặn lắng có độ tinh khiết cao với hàm lượng canxi florua cao được tạo ra từ nước thải, thì không cần xử lý cặn lắng được tạo ra dưới dạng chất thải công nghiệp, ngược lại với phương pháp thông thường. Nói cách khác, flo chứa trong nước thải mà được xử lý theo cách thông thường dưới dạng chất thải công nghiệp sẽ được tái sinh dưới dạng canxi florua.

Hiện nay, phương pháp để thu được cặn lắng có độ tinh khiết cao với hàm lượng canxi florua cao từ nước thải chứa flo và silic được trích dẫn trong, ví dụ, Tài liệu patent 1. Theo phương pháp của Tài liệu patent 1, nước thải chứa flo và silic được pha loãng sao cho nồng độ silic trong nước thải được điều chỉnh đến 500mg/l hoặc thấp hơn so với hàm lượng SiO_2 , và sau đó nước thải được cho phản ứng với hợp chất canxi trong nước trong điều kiện độ pH = 4,5-8,5. Tài liệu này trích dẫn rằng, kết tủa có độ tinh khiết cao với hàm lượng CaF_2 là 90% hoặc lớn hơn sẽ được kết tủa bằng phương pháp này.

Tài liệu patent 1: Patent Nhật số 3240669.

Tuy nhiên, phương pháp được trích dẫn trong Tài liệu patent 1 không thuận lợi ở chỗ, do cần phải pha loãng nước thải chứa flo và silic trước khi điều chỉnh nồng độ silic trong nước thải đến 500mg/l hoặc thấp hơn so với nồng độ SiO_2 nên lượng nước

thải được xử lý sẽ lớn so với các phương pháp thông thường khác. Như thế, cần đến hệ thống xử lý nước thải lớn hơn so với các phương pháp thông thường khác, với kết quả là khoảng không gian dùng để lắp đặt hệ thống xử lý nước thải, giá thành sản xuất, và chi phí bảo dưỡng sẽ cao và lớn hơn so với các phương pháp thông thường khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được thực hiện để giải quyết vấn đề nêu trên, và mục đích của sáng chế là đề xuất công nghệ xử lý nước thải (cụ thể là công nghệ xử lý sơ bộ), công nghệ này có khả năng thu hồi flo ở tỷ lệ thu hồi cao, mà không cần pha loãng nước thải chứa flo và silic, tức là có khả năng thu hồi flo từ nước thải chứa flo và silic nồng độ cao.

Các tác giả sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu về vấn đề nêu trên, và phát hiện ra rằng, vấn đề nêu trên sẽ được giải quyết theo cách sau: thêm kiềm vào nước thải chứa flo và silic để phân hủy axit flosilixic (H_2SiF_6) trong nước thải sao cho silic trong nước thải được kết tủa dưới dạng silicat, và silicat kết tủa được loại bỏ ra khỏi nước thải bằng phương pháp tách rắn-lỏng. Dựa trên phát hiện này, sáng chế được hoàn thiện.

Theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, phương pháp xử lý nước thải bao gồm: bước thứ nhất là bước thêm kiềm vào nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6); và bước thứ hai là bước tách rắn-lỏng silicat đã được kết tủa là kết quả của bước thứ nhất, trong đó: trong bước thứ nhất, độ pH của nước thải được điều chỉnh không thấp hơn 6 và thấp hơn 7; và kiềm là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, trong khi silicat là natri silicat hoặc kali silicat.

Theo khía cạnh này, silic được loại bỏ dưới dạng silicat ra khỏi nước thải bằng cách thực hiện tách rắn-lỏng silicat đã được kết tủa trong bước thứ nhất. Kết quả là, thậm chí nếu nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6) không được pha loãng, tức là, thậm chí nếu nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6) nồng độ cao được xử lý, flo sẽ được thu hồi ở tỷ lệ thu hồi cao.

Ngoài ra, sáng chế tốt hơn là được thực hiện sao cho trong bước thứ nhất, độ pH của nước thải được điều chỉnh không nhỏ hơn 6. Quá trình này sẽ làm phân hủy axit flosilixic (H_2SiF_6) và do đó lượng silicat được kết tủa sẽ tăng lên. Nói ngắn gọn, tỷ lệ loại bỏ silic sẽ được cải thiện.

Ngoài ra, sáng chế tốt hơn là được thực hiện sao cho, trong bước thứ nhất, lượng kiềm được thêm vào là một đương lượng hoặc nhiều hơn 1 đương lượng flo trong nước thải. Độ pH của nước thải được điều chỉnh đến khoảng 6,5 hoặc cao hơn, kết quả là, nhờ đó phân hủy axit flosilixic (H_2SiF_6) và làm tăng lượng silicat được kết tủa.

Đương lượng trên đây là chỉ đương lượng mol. Đương lượng mol chỉ tỷ lệ giữa lượng các chất (tính theo đơn vị [mol]).

Ngoài ra, sáng chế tốt hơn là được thực hiện sao cho kiềm là natri hydroxit hoặc kali hydroxit.

Việc sử dụng natri hydroxit hoặc kali hydroxit làm chất phụ trợ thêm vào nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6) thuận lợi ở chỗ, bước hậu xử lý nước thải được thực hiện sau khi thu hồi flo sẽ dễ dàng hơn.

Hơn nữa, việc sử dụng kali hydroxit làm chất phụ trợ thêm vào nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6) có thể giải quyết vấn đề nước thải có nồng độ flo cao.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất hệ thống xử lý nước thải chứa flo bao gồm: bộ phận kết tủa sẽ kết tủa silicat bằng cách thêm kiềm vào nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6); và thiết bị tách rắn-lỏng, thiết bị này thu được chất lỏng đã được tách chứa flo bằng cách thực hiện tách rắn-lỏng silicat đã kết tủa; trong đó:

trong bộ phận kết tủa, độ pH của nước thải được điều chỉnh đến không thấp hơn 6 và thấp hơn 7; và kiềm là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, trong khi silicat là natri silicat hoặc kali silicat. Theo khía cạnh này, thậm chí nếu nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6) nồng độ cao được xử lý, flo sẽ được thu hồi ở tỷ lệ thu hồi cao.

Ngoài ra, sáng chế tốt hơn là được thực hiện sao cho, trong bộ phận kết tủa, độ pH của nước thải được điều chỉnh không nhỏ hơn 6. Quá trình này sẽ làm phân hủy axit flosilixic (H_2SiF_6), và do đó lượng silicat kết tủa sẽ tăng lên. Nói ngắn gọn, tỷ lệ loại bỏ silic được cải thiện.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ quy trình xử lý thể hiện phương pháp xử lý nước thải theo phương án thứ nhất của sáng chế.

Fig.2 là đồ thị thể hiện kết quả của thí nghiệm xác định pH tối ưu trong bước thứ nhất.

Fig.3 là đồ thị thể hiện kết quả về thí nghiệm xác nhận lượng natri hydroxit được thêm vào trong bước thứ nhất.

Fig. 4 là sơ đồ quy trình xử lý thể hiện phương pháp xử lý nước thải theo phương án thứ hai của sáng chế.

Fig. 5 thể hiện cấu trúc bên trong của thiết bị điện thẩm tách được thể hiện trên Fig. 4.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần sau đây sẽ mô tả phương án theo sáng chế có tham chiếu đến các hình vẽ. Fig.1 là sơ đồ quy trình xử lý thể hiện phương pháp xử lý nước thải (phương pháp xử lý nước thải chứa flo và silic) theo phương án thứ nhất của sáng chế. Phương án này mô tả trường hợp trong đó nước thải (nước thô) chứa flo và silic có tính axit.

Phương án thứ nhất

Như được thể hiện trên Fig.1, hệ thống xử lý nước thải 100 (hệ thống xử lý nước thải chứa flo) để thực hiện phương pháp xử lý theo phương án thứ nhất của sáng chế bao gồm, bắt đầu từ hướng ngược với quy trình xử lý, thùng kiểm soát độ pH 1, thiết bị tách rắn-lỏng 2, thùng phản ứng 3, và thùng lắng 4. Thùng khổng chế độ pH 1, thiết bị tách rắn-lỏng 2, thùng phản ứng 3, và thùng lắng 4 được nối với nhau bằng ống hoặc bằng dạng tương tự khác.

Thùng khổng chế độ pH 1 được trang bị cánh khuấy 1a, trong khi đó thùng phản ứng 3 được trang bị cánh khuấy 3a. Cần lưu ý rằng, thùng khổng chế độ pH 1 là tương đương với bộ phận kết tủa theo sáng chế. Hơn nữa, thùng phản ứng 3 và thùng lắng 4 cấu thành nên bộ phận thu hồi canxi florua theo sáng chế. Khi silic tồn tại trong nước thải với nồng độ flo cao, trong các điều kiện axit, flo sẽ phản ứng với silic và tồn tại dưới dạng flosilicat (H_2SiF_6) trong nước thải.

Bước thứ nhất (Bước thêm kiềm)

Trong bước thứ nhất, natri hydroxit (NaOH) được thêm vào nước thải (nước thô) chứa flo và silic. Như được thể hiện trên Fig.1, nước thải (nước thô) chứa flo và

silic được cấp vào thùng không chế độ pH 1 và dung dịch natri hydroxit được đưa vào thùng không chế độ pH 1, và tiếp đó nước thải được khuấy bằng cánh khuấy 1a.

Tại giai đoạn này, flo và silic tồn tại dưới dạng flosilicat (H_2SiF_6) trong nước thải. Khi bổ sung dung dịch natri hydroxit vào nước thải chứa flo và silic và tiến hành khuấy, flosilicat (H_2SiF_6) bị phân hủy và silic được kết tủa trong nước thải dưới dạng natri silicat (Na_2SiO_3).

Cần lưu ý rằng, độ pH trong nước thải tốt hơn là được điều chỉnh không thấp hơn 6, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,5, và tốt hơn nữa vào khoảng 7, bằng cách thêm natri hydroxit vào nước thải chứa flo và silic.

Khi độ pH của nước thải được điều chỉnh đến giá trị không thấp hơn 6, quá trình phân hủy flosilicat (H_2SiF_6) sẽ diễn ra thuận lợi và lượng natri silicat được kết tủa tăng lên. Khi độ pH của nước thải nằm trong khoảng từ 6,5 từ 7,5, lượng natri silicat kết tủa cũng tăng lên và tránh được việc thêm kiềm không cần thiết (tức là thêm kiềm với lượng lớn hơn lượng cần để phân hủy flosilicat). Trong bước thứ ba được mô tả sau đây, độ pH của chất lỏng đã được tách ra được điều chỉnh đến độ axit bằng chất điều chỉnh độ pH, và chất lỏng đã được tách ra được cho phản ứng với canxi tan trong nước trong các điều kiện axit. Theo cách này, khi độ pH của nước thải được đặt ở khoảng 7,5 hoặc thấp hơn, lượng chất điều chỉnh độ pH được thêm vào thùng phản ứng 3 trong bước thứ ba giảm đi. Ngoài ra, khi độ pH của nước thải được đặt ở khoảng 7, lượng natri silicat kết tủa được tăng lên, đồng thời lượng hóa chất (tức là kiềm được thêm vào trong bước thứ nhất và chất điều chỉnh độ pH được thêm vào trong bước thứ ba) được giảm đi.

Kiềm được thêm vào nước thải chứa flo và silic có thể là amoniac (nước amoniac hoặc khí amoniac) hoặc các loại kiềm khác, thay cho natri hydroxit (NaOH) được mô tả trên đây. Ngoài natri hydroxit (NaOH), kali hydroxit (KOH) có thể được ưu tiên làm chất phụ trợ (Tương tự cho phương án thứ hai được mô tả dưới đây).

Khi amoniac được thêm vào nước thải chứa flo và silic, flosilicat (H_2SiF_6) bị phân hủy thành amoni florua (NH_4F) và silic oxit (SiO_2). Liên quan đến vấn đề này, độ tan của amoni florua là cao, tức vào khoảng 849.000mg/l. Do đó, việc thêm amoniac sẽ thích hợp với nước thải có nồng độ flo cao.

Đồng thời, khi kali hydroxit được thêm vào nước thải chứa flo và silic, flosilicat (H_2SiF_6) bị phân hủy thành kali florua (KF) và kali silicat (K_2SiO_3). Liên quan đến vấn đề này, độ tan của kali florua rất cao, tức vào khoảng 1.017.000mg/l. Do đó, việc thêm kali hydroxit sẽ thích hợp với nước thải có nồng độ flo rất cao.

Mặt khác, việc thêm natri hydroxit như trong các phương án của sáng chế có ưu điểm ở chỗ bước hậu xử lý nước thải đã xử lý sau khi thu hồi flo (canxi florua) sẽ được thực hiện dễ dàng hơn so với trường hợp thêm amoniac. Khi natri hydroxit được thêm vào, flosilicat (H_2SiF_6) được phân hủy thành natri florua (NaF) và natri silicat (Na_2SiO_3). Độ tan của natri florua vào khoảng 41.010mg/l. Dựa vào độ tan của natri florua suy ra natri hydroxit sẽ là kiềm thích hợp để thêm vào khi nồng độ flo của nước thải vào khoảng 18.000mg/l hoặc thấp hơn, theo quan điểm về độ tan của flo. Khi nước thải có nồng độ flo cao hơn khoảng 18.000mg/l được xử lý mà không cần pha loãng thì kali hydroxit hoặc amoniac sẽ được ưu tiên làm chất kiềm để thêm vào.

Bước thứ hai (Bước tách rắn-lỏng)

Trong bước thứ hai, natri silicat (Na_2SiO_3) kết tủa trong bước thứ nhất được đưa vào tách rắn-lỏng. Như được thể hiện trên Fig.1, nước thải đã được khuấy thích hợp trong thùng không chế độ pH 1 được cấp vào thiết bị tách rắn-lỏng 2. Nhờ thiết bị tách rắn-lỏng 2, silic trong nước thải được thải ra khỏi hệ thống dưới dạng natri silicat (Na_2SiO_3), và tiếp đó được xử lý, ví dụ, như nước thải công nghiệp. Cần lưu ý rằng, flo được hòa tan trong chất lỏng đã được tách. Chất lỏng đã được tách ra được cấp vào thùng phản ứng 3 vào giai đoạn tiếp theo.

Ví dụ về thiết bị tách rắn-lỏng 2 bao gồm (1) bộ lọc, (2) thiết bị tách ly tâm, (3) thiết bị tách ly tâm + bộ lọc, và (4) máy lọc ép (Tương tự cho phương án thứ hai được mô tả sau đây).

Khi bước tách rắn-lỏng được thực hiện bằng cách lọc (bằng cách sử dụng bộ lọc), bước tách rắn-lỏng được thực hiện ổn định. Khi bước tách rắn-lỏng được thực hiện bằng cách tách ly tâm (bằng cách sử dụng thiết bị tách ly tâm), chi phí của bước tách rắn-lỏng sẽ thấp hơn so với trường hợp lọc. Khi bước tách rắn-lỏng được thực hiện bằng máy lọc ép, bước tách rắn-lỏng diễn ra dễ dàng và với chi phí thấp hơn so với trường hợp lọc (bằng cách sử dụng bộ lọc), và được thực hiện ổn định.

Ngoài ra, bước sau đây có thể được thực hiện: sau khi bước tách rắn-lỏng được thực hiện bằng cách tách ly tâm (sử dụng thiết bị tách ly tâm), chất lỏng nổi lên trên khi ly tâm được lấy ra và để yên và phần nổi lên trên bề mặt của nó được cấp vào thùng phản ứng 3 vào giai đoạn tiếp theo, dưới dạng chất lỏng đã được tách. Việc để yên chất lỏng nổi lên trên khi ly tâm sẽ làm cho thành phần có tỷ trọng thấp (Na_2SiO_3) có trong chất lỏng nổi lên trên khi ly tâm và không bị loại bỏ bằng cách tách ly tâm sẽ kết tủa, và do đó nhiều natri silicat (silic) được loại bỏ.

Theo cách khác, tách ly tâm (bằng thiết bị tách ly tâm) có thể được thực hiện trước bước tách rắn-lỏng bằng cách lọc (sử dụng bộ lọc). Khi bước tách rắn-lỏng bằng cách lọc (sử dụng bộ lọc) được thực hiện sau khi tách rắn-lỏng bằng cách tách ly tâm (bằng thiết bị tách ly tâm), lượng tải trên bộ lọc giảm đi và chi phí để bảo trì bộ lọc giảm đi so với trường hợp mà trong đó bước tách rắn-lỏng chỉ được thực hiện bằng bộ lọc.

Ngoài ra, quá trình sau đây có thể được thực hiện: sau khi tách rắn-lỏng bằng cách tách ly tâm (bằng thiết bị tách ly tâm), chất lỏng nổi lên trên khi ly tâm được lấy ra và để yên, phần nổi lên trên của nó được lọc tiếp, và nước đã được lọc được cấp vào dưới dạng chất lỏng đã được tách vào thùng phản ứng 3 vào giai đoạn tiếp theo. Quá trình này cũng đảm bảo việc loại bỏ Na_2SiO_3 .

Bước thứ nhất và bước thứ hai được mô tả trên đây là bước xử lý sơ bộ nước thải chứa flo và silic. Kết quả của các bước xử lý sơ bộ này, silic được loại bỏ ra khỏi nước thải dưới dạng silicat. Do đó, flo sẽ được thu hồi dưới dạng canxi florua ở tỷ lệ thu hồi cao mà không cần pha loãng nước thải chứa flo và silic, tức là bằng cách xử lý nước thải chứa flo và silic nồng độ cao. Ví dụ cụ thể về việc thu hồi flo sẽ được mô tả dưới đây.

Bước thứ ba (Bước thu hồi canxi florua))

Trong bước thứ ba, canxi tan trong nước được thêm vào chất lỏng đã được tách ra thu được trong bước thứ hai và flo sẽ được thu hồi dưới dạng canxi florua. Như được thể hiện trên Fig.1, trước hết, canxi tan trong nước và chất điều chỉnh độ pH được thêm vào chất lỏng đã được tách ra được cấp từ thiết bị tách rắn-lỏng 2 vào thùng phản ứng 3, và việc khuấy được thực hiện bằng cánh khuấy 3a. Thêm chất điều chỉnh

độ pH sẽ làm hạ độ pH của chất lỏng đã được tách. Vì chất lỏng đã được tách ra được cho phản ứng với canxi tan trong nước trong các điều kiện axit theo cách này nên canxi florua (CaF_2) có cỡ hạt tương đối lớn sẽ được kết tủa (kết tinh). Ví dụ về chất điều chỉnh độ pH bao gồm axit clohydric, axit nitric, axit sulfuric, và axit axetic.

Sau đó, chất lỏng trong thùng phản ứng 3 được cấp vào thùng lắng 4 và canxi florua được kết tủa ở đáy thùng. Tiếp đó canxi florua được thu hồi từ đáy. Phần nổi lên trên bề mặt thùng lắng 4, là nước thải đã được xử lý, được đưa vào hệ thống xử lý (không được minh họa) trong giai đoạn tiếp theo.

Ví dụ về canxi tan trong nước được thêm vào chất lỏng đã được tách ra được cấp vào thùng phản ứng 3 bao gồm canxi clorua, canxi nitrat, canxi axetat, canxi sulfat, và canxi cacbonat (Tương tự cho phương án thứ hai được mô tả sau đây). Bằng cách sử dụng các loại canxi tan trong nước này, có thể làm tăng nồng độ canxi trong khi vẫn duy trì được các điều kiện axit, với kết quả là bước kết tủa CaF_2 diễn ra thuận lợi. Cần lưu ý rằng, mặc dù canxi tan trong nước có tính kiềm như canxi hydroxit có thể được sử dụng nhưng mức độ kết tủa trong trường hợp này thấp hơn so với trường hợp của canxi tan trong nước axit.

Việc thu hồi canxi florua từ chất lỏng đã được tách ra có thể được thực hiện theo cách khác: sau khi thêm canxi tan trong nước vào chất lỏng đã được tách ra thu được trong bước thứ hai và tiến hành khuấy, quá trình kết tủa đồng tụ được thực hiện. Ví dụ về chất đồng tụ bao gồm chất đồng tụ polyme không ion và chất đồng tụ polyme anion.

Như được mô tả trên đây, flo sẽ được thu hồi dưới dạng canxi florua có độ tinh khiết cao ở tỷ lệ thu hồi cao theo cách mà, sau khi silic trong bước thứ hai được loại bỏ dưới dạng silicat ra khỏi nước thải bằng cách tách rắn-lỏng, trong bước thứ ba canxi tan trong nước được thêm vào nước thải (chất lỏng đã được tách) từ đó silic được loại bỏ, và tiếp đó canxi florua được thu hồi.

Kết quả của thí nghiệm xác định độ pH tối ưu trong bước thứ nhất

Fig.2 là đồ thị thể hiện kết quả của thí nghiệm xác định độ pH tối ưu trong bước thứ nhất. Cụ thể hơn, trong đồ thị của Fig.2, các thay đổi của nồng độ silic hòa tan (S-Si) được vẽ đồ thị điểm khi dung dịch natri hydroxit được thêm vào nước thải

chứa flo và silic có nồng độ vào khoảng 8.000mg/l. Như được thể hiện trên Fig.2, khi độ pH của nước thải được làm tăng bằng cách thêm dung dịch natri hydroxit thì nồng độ silic hòa tan trong nước thải đầu tiên sẽ giảm đi. Tiếp đó, sau khi ngừng giảm, xu hướng giảm nồng độ silic hòa tan lại được quan sát thấy. Đồ thị cũng cho thấy rằng độ dốc của đường cong thay đổi ở xung quanh độ pH=6. Hơn nữa, khi độ pH của nước thải vượt quá 7, nồng độ silic hòa tan sẽ không giảm nữa. Mặt khác, S-Si có xu hướng tăng nhẹ sau khi giá trị độ pH vượt quá 7. Cần lưu ý rằng, nồng độ silic hòa tan (S-Si) là dấu hiệu cho thấy sự có mặt của silic trong nước thải ở dạng flosilicat (H_2SiF_6).

Theo đồ thị, khi độ pH của nước thải được đặt không thấp hơn 6, nồng độ S-Si thấp hơn 400mg/l (tức là lượng silic ở dạng flosilicat (H_2SiF_6) nhỏ) thì việc phân hủy flosilicat (H_2SiF_6) diễn ra thuận lợi, và lượng natri silicat được kết tủa tăng lên. Hơn nữa, khi độ pH của nước thải được đặt nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,5, nồng độ S-Si thấp hơn 200mg/l, lượng natri silicat được kết tủa sẽ tăng lên, và tránh được việc thêm kiềm không cần thiết (tức là thêm kiềm với lượng lớn hơn lượng cần để phân hủy flosilicat). Hơn nữa, khi độ pH của nước thải vào khoảng 7, nồng độ S-Si vào khoảng 100mg/l thì việc cải thiện lượng natri silicat kết tủa và làm giảm lượng các hóa chất được thêm vào đều đạt được.

Kết quả của thí nghiệm xác nhận lượng thêm natri hydroxit trong bước thứ nhất

Fig.3 là đồ thị thể hiện kết quả của thí nghiệm xác nhận lượng thêm natri hydroxit trong bước thứ nhất. Trong thử nghiệm này, lượng natri hydroxit (NaOH) được thêm vào nước thải chứa flo và silic để làm thay đổi độ pH của nước thải đến khoảng 7 sẽ được xác định. Như được thể hiện trên Fig.3, để thay đổi độ pH của nước thải chứa flo và silic đến khoảng 7 cần sử dụng các anion hóa trị một tạo flo và lượng tương tự của các cation hóa trị một tạo natri. Nói cách khác, một đương lượng natri sẽ cần cho flo. Đương lượng này chỉ đương lượng mol. Đương lượng mol chỉ tỷ lệ giữa lượng các chất (theo đơn vị [mol]).

Ngoài ra, Fig.3 cho thấy rằng, khi đương lượng natri hydroxit (kiềm) hoặc nhiều flo trong nước thải được thêm vào, độ pH của nước thải vào khoảng 6,5 hoặc lớn hơn. Điều này sẽ hỗ trợ quá trình phân hủy flosilicat (H_2SiF_6) và làm tăng lượng silicat được kết tủa.

Kết quả của thí nghiệm phân hủy flosilicat (H_2SiF_6) bằng amoniac

Khi natri hydroxit (NaOH) được thêm vào nước thải chứa flo và silic mà nồng độ flo của nó vào khoảng 8.000mg/l và độ pH của nước thải được điều chỉnh đến khoảng 7, như được thể hiện trên Fig.2, nồng độ silic hòa tan (S-Si) trong nước thải vào khoảng 100mg/l. Mặt khác, khi amoniac được thêm vào nước thải chứa flo và silic và độ pH của nước thải được điều chỉnh đến khoảng 7, nồng độ silic hòa tan (S-Si) trong nước thải vào khoảng 100mg/l theo cách tương tự với trường hợp thêm natri hydroxit. Như thế, việc phân hủy flosilicat bằng amoniac cũng cho hiệu quả như việc phân hủy bằng cách thêm natri hydroxit.

Kết quả của thí nghiệm tách rắn-lỏng

Phần dưới đây mô tả kết quả của thí nghiệm tách rắn-lỏng khi phương pháp tách rắn-lỏng bao gồm lọc, tách ly tâm, tách ly tâm + để yên và lấy chất lỏng nổi lên trên ra (chất lỏng nổi lên trên do ly tâm được để yên và lấy ra và chất lỏng nổi lên trên thu được được sử dụng làm chất lỏng đã được tách), hoặc lọc ép.

Trước hết, trong bước lọc, nồng độ silic hòa tan (S-Si) của chất lỏng đã được tách ra vào khoảng 100mg/l. Trong bước tách ly tâm, tách ly tâm + để yên và lấy chất lỏng nổi lên trên ra, và lọc ép, S-Si của chất lỏng đã được tách ra lần lượt nằm trong khoảng từ 140 đến 150mg/l, khoảng 110mg/l, và khoảng 100mg/l. Như vậy, việc tách rắn-lỏng khi lọc hoặc lọc ép được sử dụng làm phương pháp tách rắn-lỏng sẽ ổn định hơn so với bước tách rắn-lỏng bằng cách tách ly tâm. Tuy nhiên, thậm chí nếu bước tách ly tâm được sử dụng, bước tách rắn-lỏng tương đương với bước lọc (hoặc lọc ép) được thực hiện nếu chất lỏng nổi lên trên do ly tâm được để yên và lấy ra.

Phương án thứ hai

Fig.4 là sơ đồ quy trình xử lý thể hiện phương pháp xử lý nước thải (phương pháp xử lý nước thải chứa flo và silic) theo phương án thứ hai của sáng chế. Ví dụ này là trường hợp mà trong đó nước thải (nước thô) chứa flo và silic có tính axit.

Cần lưu ý rằng, liên quan đến các bộ phận cấu tạo nên hệ thống xử lý nước thải 101 theo phương án của sáng chế, các bộ phận giống với các bộ phận cấu tạo nên hệ thống xử lý nước thải 100 theo phương án thứ nhất sẽ được biểu thị bằng số tham chiếu giống nhau. Hơn nữa, việc mô tả các phương pháp xử lý theo phương án thứ hai

của sáng chế sẽ được đơn giản hóa hoặc được bỏ qua nếu chúng giống với các điều kiện trong phương án thứ nhất.

Như được thể hiện trên Fig.4, hệ thống xử lý nước thải 101 (hệ thống xử lý nước thải chứa flo) để thực hiện phương pháp xử lý theo phương án thứ hai của sáng chế bao gồm, bắt đầu từ hướng ngược với quy trình xử lý, thùng không chế độ pH 1, thiết bị tách rắn-lông 2, thiết bị điện thẩm tách 5, thùng phản ứng 3, và thùng lắng 4. Thùng không chế độ pH 1, thiết bị tách rắn-lông 2, thiết bị điện thẩm tách 5, thùng phản ứng 3, và thùng lắng 4 được nối với nhau bằng ống hoặc dạng tương tự khác. Thùng không chế độ pH 1 là tương đương với bộ phận kết tủa theo sáng chế. Thùng phản ứng 3 và thùng lắng 4 cấu thành nên bộ phận thu hồi canxi florua theo sáng chế.

Hệ thống xử lý nước thải 101 theo phương án thứ hai của sáng chế chủ yếu khác với hệ thống xử lý nước thải 100 theo phương án thứ nhất ở chỗ, trong phương án thứ hai, thiết bị điện thẩm tách 5 được đặt giữa thiết bị tách rắn-lông 2 và thùng phản ứng 3.

Bước thứ nhất (Bước thêm kiềm)

Trong bước thứ nhất, natri hydroxit (NaOH) được thêm vào nước thải (nước thô) chứa flo và silic. Như được thể hiện trên Fig.4, nước thải (nước thô) chứa flo và silic được cấp vào thùng không chế độ pH 1, và dung dịch natri hydroxit được đưa vào thùng không chế độ pH 1 và nước thải được khuấy bằng cách sử dụng cánh khuấy 1a.

Tại giai đoạn này, flo và silic có trong nước thải ở dạng flosilicat (H_2SiF_6). Khi bổ sung dung dịch natri hydroxit vào nước thải chứa flo và silic và tiến hành khuấy, flosilicat (H_2SiF_6) sẽ bị phân hủy và silic được kết tủa dưới dạng natri silicat (Na_2SiO_3) trong nước thải.

Cần lưu ý rằng, theo cách tương tự với phương án thứ nhất, độ pH của nước thải được điều chỉnh đến 6 hoặc cao hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,5, và tốt hơn nữa là đến khoảng 7, bằng cách thêm natri hydroxit vào nước thải chứa flo và silic.

Khi độ pH của nước thải được điều chỉnh đến không thấp hơn 6, bước phân hủy flosilicat (H_2SiF_6) sẽ diễn ra thuận lợi và lượng natri silicat kết tủa được tăng lên. Khi độ pH của nước thải được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 6,5 đến 7,5, lượng natri

silicat kết tủa cũng tăng lên và tránh được bước thêm kiềm không cần thiết (tức là thêm kiềm với lượng lớn hơn lượng cần để phân hủy flosilicat). Ngoài ra, khi độ pH của nước thải được đặt ở khoảng 7, lượng natri silicat được kết tủa tăng lên, đồng thời lượng hóa chất (tức là kiềm được thêm vào trong bước thứ nhất) giảm đi.

Bước thứ hai (Bước tách rắn-lỏng)

Trong bước thứ hai, bước tách rắn-lỏng natri silicat (Na_2SiO_3) kết tủa trong bước thứ nhất được thực hiện. Như được thể hiện trên Fig.4, nước thải được khuấy thích hợp trong thùng không chế độ pH 1 được cấp vào thiết bị tách rắn-lỏng 2. Nhờ thiết bị tách rắn-lỏng 2, silic trong nước thải được thải ra khỏi hệ thống dưới dạng natri silicat (Na_2SiO_3), và tiếp đó được xử lý, ví dụ, dưới dạng nước thải công nghiệp. Cần lưu ý rằng, flo được hòa tan trong chất lỏng đã được tách. Chất lỏng đã được tách ra được cấp vào thiết bị điện thẩm tách 5 vào giai đoạn tiếp theo.

Bước thứ ba (Bước tách hydro florua)

Trong bước thứ ba, chất lỏng đã được tách ra thu được trong bước thứ hai được cấp vào thiết bị điện thẩm tách 5 và natri florua (NaF) trong chất lỏng đã được tách ra được tách thành hydro florua (HF) và natri hydroxit (NaOH). Trước hết, thiết bị điện thẩm tách 5 sẽ được mô tả dựa vào Fig.5.

Thiết bị điện thẩm tách 5 bao gồm màng lưỡng cực 21, màng trao đổi cation 22 (màng trao đổi cation), và màng trao đổi anion 23 (màng trao đổi anion), và được phân chia, bằng 3 loại màng này, thành khoang khử muối 25, khoang bọc kiềm 24, và khoang bọc axit 26. Ngoài ra, 3 loại màng này sẽ tạo thành ô, và cấu trúc bên trong của thiết bị điện thẩm tách 5 được thiết kế sao cho số lượng lớn các ô được kết hợp và tạo lớp ở dạng lọc ép, và các điện cực được trang bị tại các đầu tương ứng. Dòng điện DC được cấp vào điện cực sao cho natri florua (NaF) trong chất lỏng đã được tách ra được tách thành hydro florua (HF) và natri hydroxit (NaOH). Màng lưỡng cực 21 được sắp xếp sao cho một mặt của màng đóng vai trò là màng trao đổi cation trong khi mặt kia của màng đóng vai trò là màng trao đổi anion.

Khoang bọc axit 26 của thiết bị điện thẩm tách 5 được nối với thùng phản ứng 3 bằng một đường (ví dụ ống). Khoang bọc kiềm 24 được nối với thùng không chế độ pH 1 bằng một đường 6 (ví dụ ống). Khoang khử muối 25 được nối với đường

nước thải.

Tách thành axit và kiềm

Tại giai đoạn này, chất lỏng đã được tách ra (NaF) được cung cấp từ thiết bị tách rắn-lỏng 2 vào thiết bị điện thẩm tách 5 chảy trong khoang khử muối 25 của thiết bị điện thẩm tách 5. Như thế, Na^+ là cation sẽ di chuyển đến khoang bọc kiềm 24 qua màng trao đổi cation 22, trong khi đó F^- là anion sẽ di chuyển đến khoang bọc axit 26 qua màng trao đổi anion 23.

Đồng thời, một phần của nước chạy trong khoang bọc kiềm 24 và khoang bọc axit 26, mà tiếp xúc với màng lưỡng cực 21, sẽ thấm qua màng lưỡng cực 21 và được ion hóa thành H^+ và OH^- , và H^+ di chuyển đến khoang bọc axit 26 trên phía catot. OH^- di chuyển đến khoang bọc kiềm 24 trên phía anot.

Trong khoang bọc axit 26, HF (hydro florua) được sinh ra từ H^+ và F^- , trong khi đó trong khoang bọc kiềm 24, NaOH (natri hydroxit) được sinh ra từ Na^+ và OH^- . Trong khoang khử muối 25, Na^+ và F^- lần lượt di chuyển đến khoang bọc kiềm 24 và khoang bọc axit 26, với kết quả là nồng độ của NaF giảm đi (tức là bước khử muối được thực hiện) và chất lỏng đã khử muối đã được tách được rút hết ra khỏi khoang khử muối 25. HF (hydro florua) được cấp từ khoang bọc axit 26 vào thùng phản ứng 3, và NaOH (natri hydroxit) quay trở lại từ khoang bọc kiềm 24 vào thùng không chế độ pH 1.

Hoàn trả kiềm

Trong phương án thứ hai của sáng chế, thiết bị điện thẩm tách 5 được nối với thùng không chế độ pH 1 bằng đường 6. Đường 6 là bộ phận hoàn trả kiềm mà nhờ đó NaOH được tách ra bằng thiết bị điện thẩm tách 5 được đưa trở lại thùng không chế độ pH 1 và được thêm vào nước thải (nước thô). Đường 6 có thể được cung cấp cùng với bơm (là một thành phần của bộ phận hoàn trả kiềm). Bộ phận hoàn trả kiềm này sẽ hoàn trả NaOH được tách ra trong bước thứ ba vào bước thứ nhất và thêm nó vào nước thải (nước thô).

Bước thứ nhất đến bước thứ ba được mô tả trên đây là bước xử lý sơ bộ nước thải chứa flo và silic. Trong bước thứ ba trên đây, chất lỏng đã được tách ra thu được trong bước thứ hai được cấp vào thiết bị điện thẩm tách 5 có màng lưỡng cực 21 để

tách natri florua (NaF) trong chất lỏng đã được tách ra thành hydro florua (axit) và natri hydroxit, với kết quả là thu được dung dịch axit (dung dịch axit hydro florua) chứa flo. Do đó, trong trường hợp này không cần thiết thêm axit (hóa chất) khi thu hồi canxi florua (tức là tái sinh flo).

Nước thải (nước thô) chứa flo và silic được cấp vào thùng không chế độ pH 1 có thể chứa axit (ví dụ axit nitric) khác với flo. Trong trường hợp này, lượng kiềm (lượng hóa chất) được sử dụng trong bước thứ nhất có thể rất lớn. Liên quan đến vấn đề này, lượng kiềm mới được thêm vào được giảm đi theo phương án này, do NaOH được tách ra bằng thiết bị điện thẩm tách 5 trong bước thứ ba được đưa trở lại thùng không chế độ pH 1.

Ngoài ra, nước thải đã được xử lý sơ bộ (dung dịch đã khử muối) rút ra từ thiết bị điện thẩm tách 5 có nồng độ muối thấp. Điều này sẽ làm giảm sự ăn mòn cho hệ thống xử lý (không được minh họa) nước thải xử lý đã được sơ bộ và làm giảm tần số lắng cặn cần thiết trong hệ thống xử lý.

Trường hợp nước thải kiềm hoặc nước thải trung tính (nước thô) chứa flo và silic

Khi nước thải (nước thô) chứa flo và silic là kiềm hoặc trung tính, hầu như toàn bộ silic trong nước thải được kết tủa dưới dạng natri silicat (Na_2SiO_3) trong nước thải. Trong các trường hợp này, bước thứ nhất trên đây (bước thêm kiềm: thùng không chế độ pH 1 ở dạng thiết bị) có thể được loại bỏ (Nói cách khác, nước thải (nước thô) chứa flo và silic có thể được cấp trực tiếp vào thiết bị tách rắn-lỏng 2). Vì lý do này, không cần thiết đưa kiềm thu hồi được bằng thiết bị điện thẩm tách 5 quay trở lại thùng không chế độ pH 1, và kiềm có thể được sử dụng trong bước tiếp theo cần kiềm, ví dụ tháp rửa khí bằng kiềm.

Tiếp theo, ví dụ cụ thể về thu hồi canxi florua sẽ được mô tả.

Bước thứ tư (Bước thu hồi canxi florua)

Trong bước thứ tư, canxi tan trong nước được thêm vào dung dịch hydro florua axit (HF) được tách ra trong bước thứ ba, sao cho flo sẽ được thu hồi dưới dạng canxi florua. Như được thể hiện trên Fig. 4, trước hết, canxi tan trong nước được thêm vào dung dịch axit hydro florua được cung cấp từ thiết bị điện thẩm tách 5 vào thùng phản ứng 3, và việc khuấy được thực hiện bằng cánh khuấy 3a. Dung dịch axit hydro

florua này có tính axit, và canxi florua (CaF_2) có cỡ hạt tương đối lớn được kết tủa (kết tinh) vì dung dịch được phản ứng với canxi tan trong nước trong các điều kiện axit.

Sau đó, chất lỏng trong thùng phản ứng 3 được cấp vào thùng lắng 4 và canxi florua được kết tủa ở đáy thùng. Tiếp đó, canxi florua được thu hồi từ đáy. Chất nổi lên trên của thùng lắng 4 được cấp dưới dạng nước thải đã được xử lý vào hệ thống xử lý (không được minh họa) ở giai đoạn tiếp theo.

Việc thu hồi canxi florua từ dung dịch hydro florua axit (HF) có thể được thực hiện theo cách khác: sau khi thêm canxi tan trong nước vào dung dịch axit hydro florua (HF) thu được trong bước thứ ba và tiến hành khuấy, quá trình kết tủa đông tụ được thực hiện. Ví dụ về chất đông tụ bao gồm chất đông tụ polyme không ion và chất đông tụ polyme anion.

Tác dụng giảm tiêu thụ hóa chất

Lượng hóa chất tiêu thụ được so sánh và tính toán giữa (1) hệ thống xử lý nước thải 101 theo phương án thứ hai của sáng chế có thiết bị điện thẩm tách 5 chứa màng lưỡng cực 21 và (2) hệ thống xử lý nước thải 100 (xem Fig.1) của phương án thứ nhất mà không được trang bị thiết bị điện thẩm tách 5. Hệ thống xử lý nước thải 100 được thể hiện trên Fig.1 khác với hệ thống xử lý nước thải 101 ở chỗ, hệ thống 100 không được trang bị thiết bị điện thẩm tách 5 (NaOH không được đưa trở lại thùng không chế độ pH 1) và chất điều chỉnh độ pH như axit clohydric được thêm vào thùng phản ứng 3. Trừ điều này ra, hệ thống xử lý nước thải 100 giống với hệ thống xử lý nước thải 101.

Theo các điều kiện thử nghiệm, lượng nước thải (nước thô) chứa flo và silic là 10m^3 và nồng độ flo trong nước thải là 10%. Hơn nữa, flo là axit duy nhất trong nước thô.

Tiêu thụ kiềm

Lượng NaOH (natri hydroxit) được sử dụng (cần thiết) trong hệ thống xử lý nước thải 101 theo phương án thứ hai của sáng chế là 680kg. Mặt khác, lượng NaOH (natri hydroxit) được sử dụng (cần thiết) trong hệ thống xử lý nước thải 100 theo phương án thứ nhất là 2.101kg.

Tiêu thụ axit

Lượng HCl (axit clohydric) được sử dụng (cần thiết) trong hệ thống xử lý nước thải 101 theo phương án thứ hai của sáng chế là 0kg. Mặt khác, lượng HCl (axit clohydric) được sử dụng (cần thiết) trong hệ thống xử lý nước thải 100 theo phương án thứ nhất là 1900kg.

Như có thể thấy rõ từ kết quả so sánh trên đây, sáng chế có thể làm giảm đáng kể lượng hóa chất tiêu thụ, tức là làm giảm chi phí cho các hóa chất này. Vì lượng nước thải (nước thô) được xử lý tăng lên nên tác dụng của việc làm giảm chi phí cho các hóa chất trở nên ngày càng quan trọng.

Mặc dù các phương án được ưu tiên nhằm minh họa cho sáng chế đã được mô tả chi tiết trong bản mô tả này, cần hiểu rằng nội dung của sáng chế có thể thể hiện theo các cách khác nhau và nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ.

Số chỉ dẫn

- 1: Thùng kiểm soát độ pH
- 2: Thiết bị tách rắn-lỏng
- 3: Thùng phản ứng
- 4: Thùng lắng
- 100: Hệ thống xử lý nước thải (Hệ thống xử lý nước thải chứa flo)

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý nước thải chứa flo và silic, bao gồm các bước sau:

bước thứ nhất là bổ sung kiềm vào nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6); và

bước thứ hai là thực hiện tách rắn-lỏng silicat được kết tủa nhờ bước thứ nhất, trong đó:

trong bước thứ nhất, độ pH của nước thải được điều chỉnh không thấp hơn 6 và thấp hơn 7; và

kiềm là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, trong khi silicat là natri silicat hoặc kali silicat.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó:

trong bước thứ nhất, lượng kiềm được bổ sung là một đương lượng hoặc lớn hơn một đương lượng flo trong nước thải.

3. Hệ thống xử lý nước thải chứa flo, hệ thống này bao gồm:

bộ phận kết tủa (1) để làm kết tủa silicat bằng cách bổ sung kiềm vào nước thải chứa axit flosilixic (H_2SiF_6); và

thiết bị tách rắn-lỏng (2) để thu được chất lỏng đã được tách chứa flo bằng cách thực hiện tách rắn-lỏng silicat đã kết tủa; trong đó:

trong bộ phận kết tủa (1), độ pH của nước thải được điều chỉnh không thấp hơn 6 và thấp hơn 7; và

kiềm là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, trong khi silicat là natri silicat hoặc kali silicat.

1/5

FIG. 1

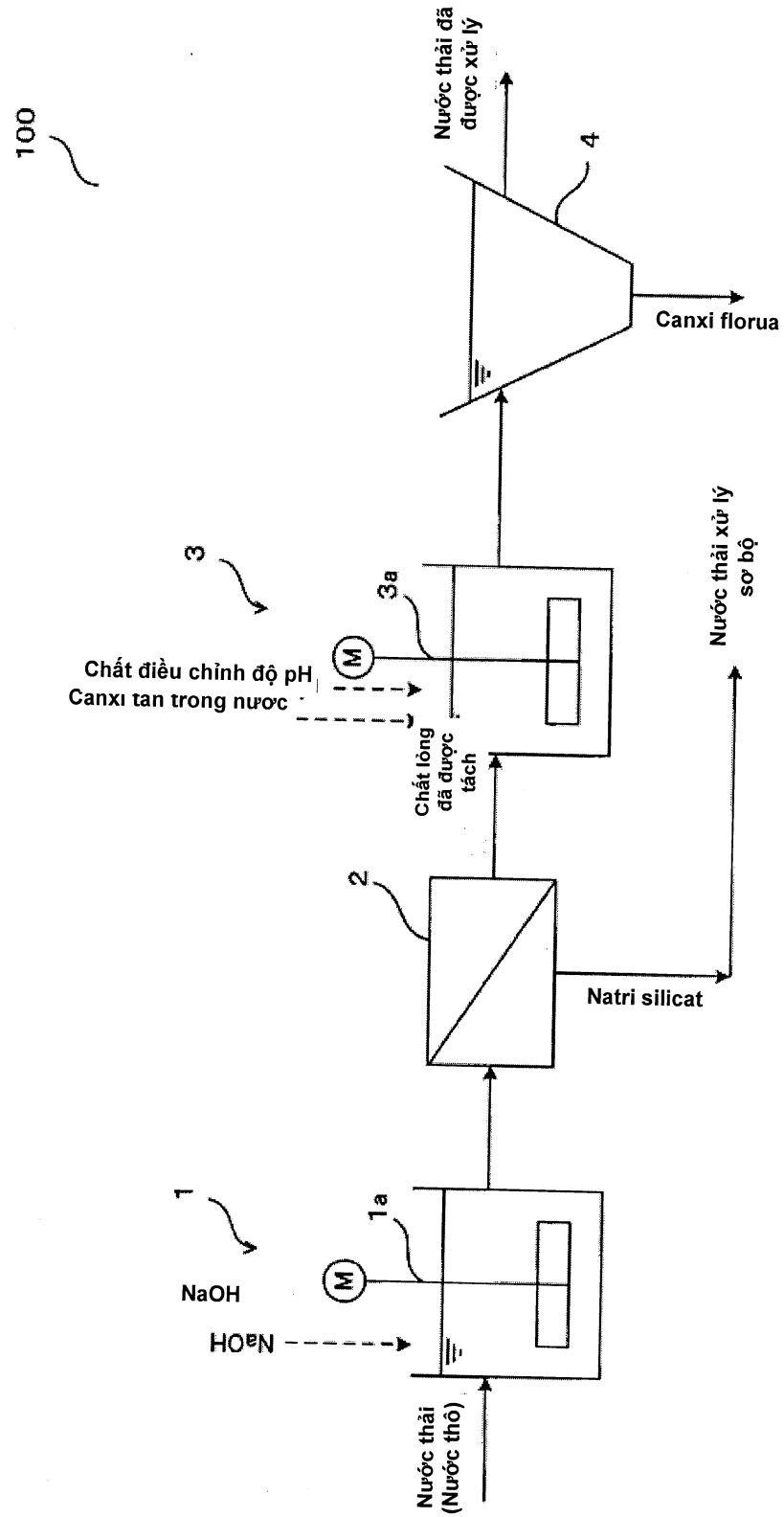


FIG. 2

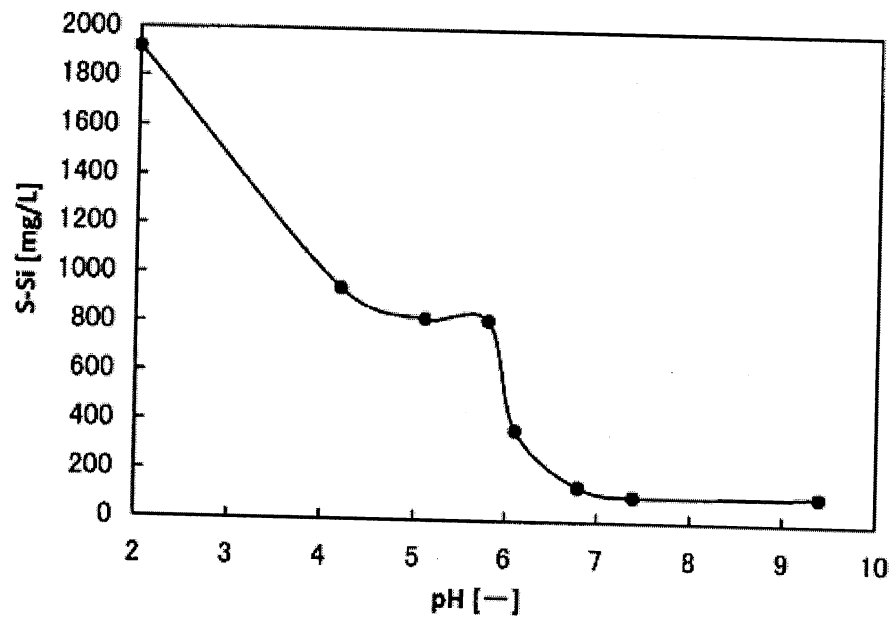
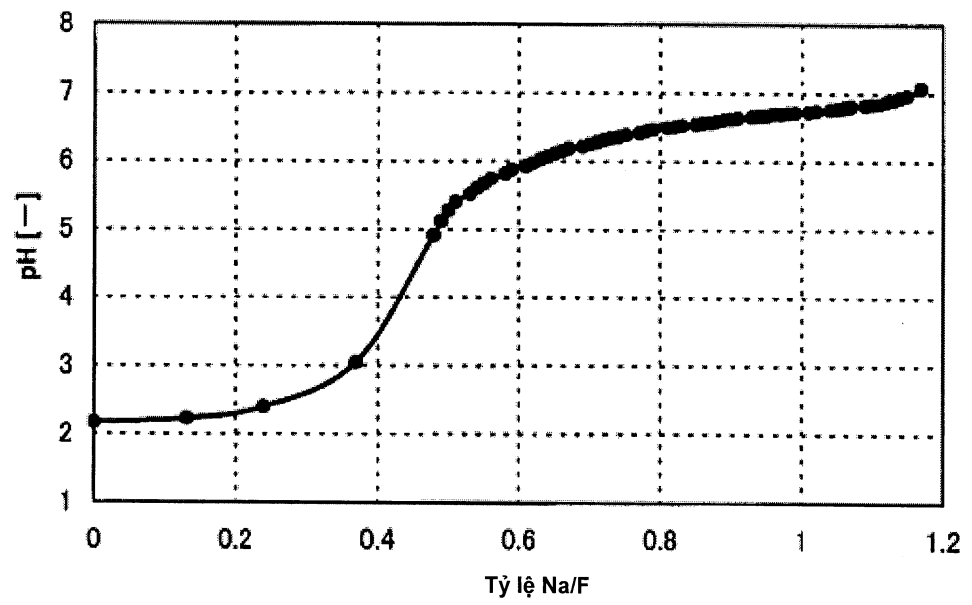
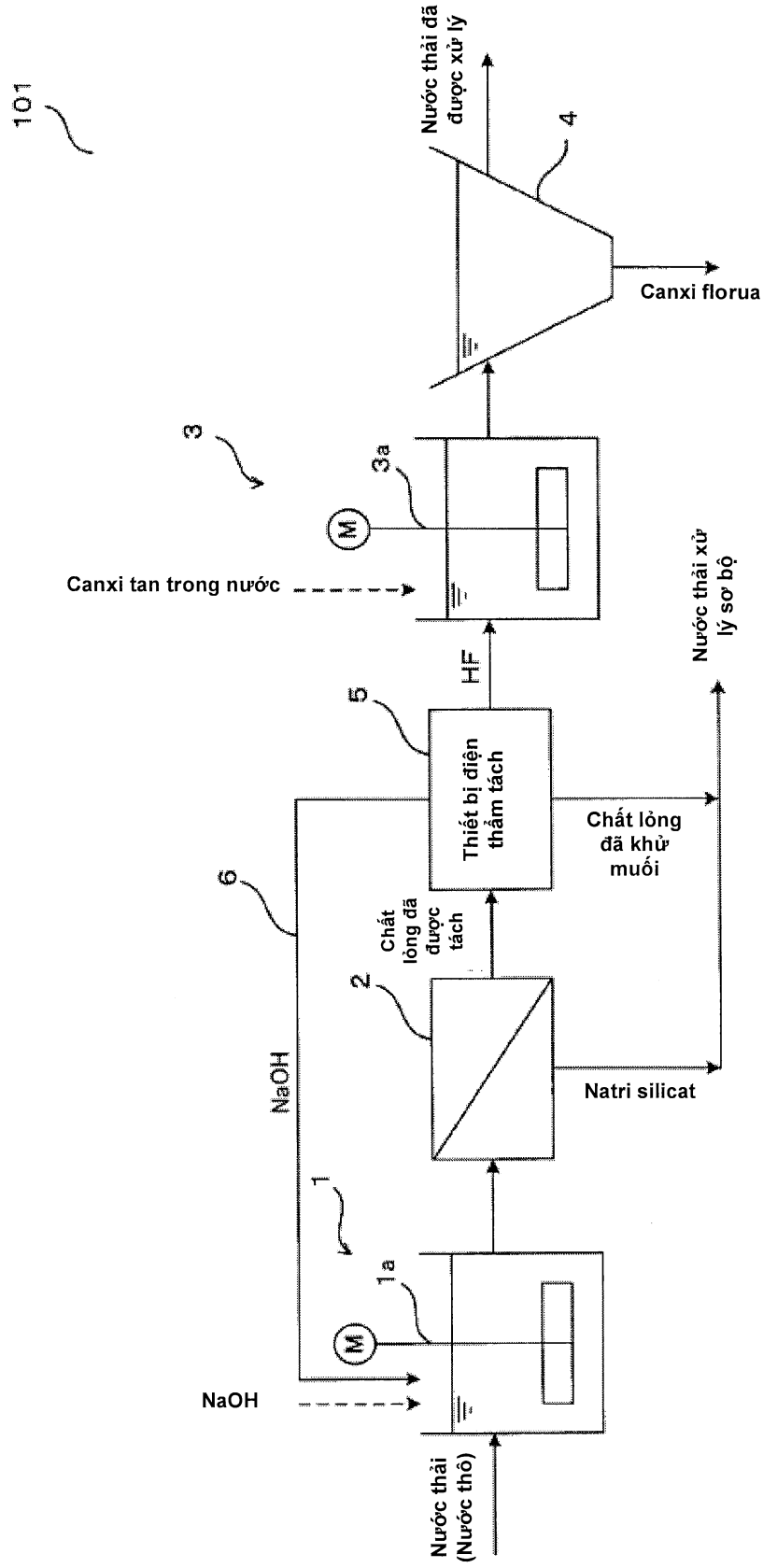


FIG. 3



4/5

FIG. 4



5/5

FIG. 5

