



(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) 
1-0021447

(51)⁷ **C22B 15/00**

(13) **B**

(21) 1-2017-03258

(22) 23.08.2017

(45) 26.08.2019 377

(43) 25.10.2017 355

(73) **VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU (VN)**

18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Đức Thắng (VN), Nguyễn Tiến Mạnh (VN), Nguyễn Văn Thái (VN), Nguyễn Mạnh Nam (VN), Tạ Quốc Hùng (VN), Ngô Huy Khoa (VN), Nguyễn Trung Kiên (VN), Đỗ Nguyễn Huy Tuấn (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP THU HỒI ĐỒNG TỪ BÃ THẢI CÔNG NGHIỆP ĐIỆN PHÂN KẼM**

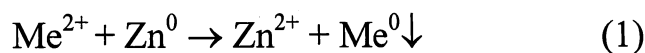
(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm bao gồm các bước: (i) chuẩn bị nguyên liệu là bã thải kết tủa của công nghiệp điện phân kẽm, nguyên liệu này chứa các kim loại: kẽm, đồng, cadimi và sắt; (ii) hòa tách nguyên liệu này trong dung dịch axit sulfuric để tạo thành dung dịch sulfat kẽm và phần cặn chứa chủ yếu: đồng, cadimi và sắt; (iii) trộn phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) với: HCl, chất oxy hóa H_2O_2 , muối ăn NaCl, $CuCl_2$ và nước với các tỷ lệ cụ thể ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng; (iv) đánh đồng và để yên hỗn hợp phối liệu thu được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng để chuyển hóa các hợp chất chứa đồng trong phần cặn thu được từ bước (ii) thành oxyclorua đồng $CuClOH$ hoặc atacamit $Cu_2Cl(OH)_3$; (v) hòa tách hợp chất đồng để hòa tan thu được từ bước (iv) trong axit H_2SO_4 để tạo thành dung dịch sulfat đồng sơ cấp, thu hồi dung dịch sulfat đồng sơ cấp này; và (vi) bổ sung NH_4Cl vào dung dịch sulfat đồng sơ cấp thu được từ bước (v) để khử Cd và tạo ra $(NH_4)_4CdCl_6$ kết tủa, lọc tách hợp chất kết tủa này để thu được dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực tái chế đồng từ phế liệu, cụ thể là sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình điện phân tinh luyện kẽm (Zn), một lượng đồng (Cu), cadimi (Cd) và sắt (Fe) bị hòa tan từ anot và tích tụ dần trong dung dịch điện phân cho đến khi nồng độ đủ lớn thì sẽ kết tủa lên anot, dẫn đến làm giảm độ sạch của catot thành phẩm. Thông thường, để khử được các ion đồng, sắt và cadimi trong dung dịch này, sử dụng bột kẽm để kết tủa chúng theo phản ứng:



trong đó, Me là Cu hoặc Cd hoặc Fe.

Nói chung, cặn kết tủa chứa Cu, Cd và Fe được gọi là bã thải công nghiệp điện phân kẽm (hay bã đồng), trong sáng chế này được gọi là bã thải công nghiệp điện phân kẽm. Như vậy, bã thải công nghiệp điện phân kẽm là cặn kết tủa, được tạo thành trong quá trình sử dụng bột kẽm để làm kết tủa các ion kim loại đồng, cadimi và sắt nhằm làm sạch dung dịch điện phân của phương pháp sản xuất kẽm. Kết quả phân tích thành phần của mẫu bã thải này cho thấy bã thải này chứa các kim loại nặng chủ yếu gồm: Cu với lượng khoảng 26%, Zn với lượng khoảng 25%, Cd với lượng khoảng 11% và Fe với lượng khoảng 12%.

Như vậy, với thành phần kim loại nặng lớn như thế thì rõ ràng là bã thải này là chất thải công nghiệp nguy hại, nên cần phải được lưu giữ một cách nghiêm ngặt và cần phải được xử lý triệt để nhằm không gây nguy hại cho môi trường. Tuy nhiên, vì lượng đồng là khá cao (chiếm khoảng 1/4 khối lượng bã thải: Cu

với lượng khoảng 26%), nên bã thải công nghiệp điện phân kẽm này được coi là nguồn nguyên liệu có giá trị kinh tế cao.

Hiện nay, nhà máy sản xuất kẽm Thái Nguyên đang lưu giữ khoảng 500 tấn bã thải kết tủa, chứa đến 125 tấn kim loại đồng có giá trị kinh tế, ngoài ra hàng năm lượng bã thải công nghiệp điện phân kẽm phát sinh rất lớn, lên đến hàng trăm tấn sẽ là nguồn nguyên liệu dồi dào để có thể tái chế lâu dài.

Bã thải kết tủa tạo thành chủ yếu chứa các kim loại: Zn tồn dư, Cu, Cd và Fe. Có thể hòa tách kẽm ngay bằng axit sulfuric để thu được dung dịch sulfat kẽm.

Phản ứng hoà tách để thu hồi kẽm tồn dư như sau:



Dung dịch sulfat kẽm tạo thành này được bổ sung trực tiếp vào dung dịch điện phân để tiếp tục được điện phân nhằm thu hồi kẽm kim loại.

Phần cặn kết tủa còn lại chứa chủ yếu các kim loại đã được khử (xi măng hóa) bởi kẽm là: Cu, Cd và Fe, nếu hòa tách trực tiếp các ion kim loại này bằng axit sulfuric, thì sẽ xảy ra các phản ứng sau :



Tuy nhiên, vì kim loại không thể hòa tan triệt để liên tục, cho nên dù có hòa tách lặp lại nhiều lần (thậm chí 3-4 lần) và thời gian mỗi lần hòa tách là khá dài (7-8 giờ), nhưng chỉ có thể thu hồi được khoảng 80-85% kim loại dưới dạng dung dịch. Do đó, phương án này không khả thi vì tốn nhiều hóa chất và mất nhiều thời gian. Vì vậy, trong lĩnh vực này vẫn rất cần phương pháp hiệu quả hơn để thu hồi các kim loại có giá trị trong bã công nghiệp điện phân kẽm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được đề xuất nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên và mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện

phân kẽm. Phương pháp này mang lại hiệu quả kinh tế cao với chi phí đầu tư cơ bản thấp, tốc độ và năng suất nâng cao.

Cụ thể là, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị nguyên liệu là bã thải kết tủa của công nghiệp điện phân kẽm, nguyên liệu này chứa các kim loại gồm: kẽm, đồng, cadimi và sắt;

(ii) hòa tách nguyên liệu này trong dung dịch axit sulfuric nồng độ 2M với tỷ lệ 5 phần dung dịch axit sulfuric cho 1 phần bã thải kết tủa để tạo thành dung dịch sulfat kẽm và phần cặn chứa chủ yếu: đồng, cadimi và sắt, trong đó dung dịch sulfat kẽm thu được sẽ được bổ sung trực tiếp vào dung dịch điện phân kẽm làm dung dịch điện ly;

(iii) trộn phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) với: HCl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 15%, chất oxy hóa H_2O_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10%, muối ăn NaCl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 15%, $CuCl_2$ với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% và nước với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 5% tính theo khối lượng của phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) nêu trên ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng;

(iv) đánh đồng và để yên hỗn hợp phối liệu thu được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng trong thời gian từ 30 đến 70 ngày để chuyển hóa các hợp chất chứa đồng trong phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng oxyclorua đồng $CuCl(OH)$ hoặc atacamit $Cu_2Cl(OH)_3$;

(v) hòa tách hợp chất đồng dễ hòa tan thu được từ bước (iv) trong axit H_2SO_4 để tạo thành dung dịch sulfat đồng sơ cấp, thu hồi dung dịch sulfat đồng sơ cấp này; và

(vi) bổ sung NH_4Cl vào dung dịch sulfat đồng sơ cấp thu được từ bước (v) để khử Cd và tạo ra $(\text{NH})_4\text{CdCl}_6$ kết tủa, lọc tách hợp chất kết tủa này để thu được dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch không còn chứa Cd và Fe.

Theo một phương án thực hiện sáng chế, dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch thu được được xử lý tiếp bằng cách tạo kết tủa bằng bột sắt để thu được bột đồng.

Theo một phương án khác nữa, bột đồng thu được được hòa tách trong dung dịch axit sulfuric giàu oxy (có cấp oxy) để tạo ra dung dịch sulfat đồng thứ cấp chứa đồng với lượng 30-35g Cu^{2+} /lít.

Theo một phương án khác, dung dịch sulfat đồng thứ cấp được đun cô để tạo thành dung dịch bão hòa chứa đồng với lượng $\geq 90\text{g Cu}^{2+}$ /lít.

Theo một phương án khác nữa, làm kết tinh tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ từ dung dịch bão hòa thu được để tạo ra tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, vắt ráo nước tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ thu được, sấy khô để tạo thành sulfat đồng thương phẩm.

Theo một phương án thực hiện ưu tiên của sáng chế, thời gian đánh đồng để làm chuyển hóa các hợp chất chứa đồng trong phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng oxyclorea đồng CuClOH hoặc atacamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ là 40 ngày.

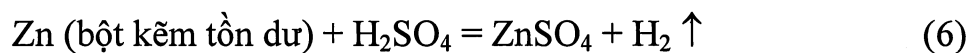
Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây. Cụ thể là, từng bước của phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm sẽ được mô tả và giải thích một cách chi tiết.

Bước (i): chuẩn bị nguyên liệu là bã thải kết tủa của công nghiệp điện phân kẽm, nguyên liệu này chứa các kim loại: kẽm, đồng, cadimi và sắt, trong đó bã thải thu được từ nhà máy điện phân kẽm được mang về nơi tái chế.

Bước (ii): hòa tách nguyên liệu này trong dung dịch axit sulfuric nồng độ 2M với tỷ lệ 5 phần dung dịch axit sulfuric cho 1 phần bã thải kết tủa để tạo thành dung dịch sulfat kẽm và phần cặn chứa chủ yếu: đồng, cadimi và sắt, trong đó dung dịch sulfat kẽm thu được sẽ được bổ sung trực tiếp vào dung dịch điện phân kẽm làm dung dịch điện ly.

Từ các kết quả nghiên cứu và phân tích thành phần, bã thải công nghiệp từ quy trình điện phân kẽm dưới dạng kết tủa chủ yếu chứa các kim loại: Zn tồn dư (còn sót lại trong quá trình sử dụng bột kẽm), Cu, Cd và Fe. Trong đó, chỉ có kẽm là có thể hòa tách một cách dễ dàng bởi các loại axit công nghiệp như HCl hoặc H₂SO₄, còn các kim loại Cu, Cd và Fe chỉ hòa tan trong dung dịch axit giàu oxy (có cấp oxy). Bởi vậy, có thể hòa tách kẽm ngay bằng axit sulfuric để thu được dung dịch sulfat kẽm theo phản ứng sau :



Dung dịch sulfat kẽm tạo thành này được bổ sung trực tiếp vào dung dịch điện phân để tiếp tục được điện phân nhằm thu hồi kẽm kim loại. Phần cặn kết tủa còn lại chứa chủ yếu các kim loại đã được khử (xi măng hóa) trước đó bởi kẽm là: Cu, Cd và Fe. Sử dụng tỷ lệ 5 phần dung dịch axit sulfuric cho 1 phần bã thải kết tủa là tỷ lệ tối ưu để đảm bảo hòa tách hết kẽm tồn dư thành dung dịch.

Bước (iii): trộn phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) với: HCl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 15%, chất oxy hóa H₂O₂ với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10%, muối ăn NaCl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 15%, CuCl₂ với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% và nước với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 5% (tính theo khối lượng của phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) nêu trên) ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng.

Phần cặn kết tủa còn lại thu được sau bước (ii) chứa chủ yếu các kim loại đã được khử (xi măng hóa) trước đó bởi kẽm là: Cu, Cd và Fe ở dạng bột mịn do kẽm đã khử các ion của chúng trong dung dịch điện phân. Quá trình hòa tách để

làm hòa tan kẽm ở bước (ii) hầu như không làm hòa tan các kim loại Cu, Cd và Fe ở dạng bột mịn vì muốn hòa tách các kim loại này bằng axit thì cần phải cung cấp oxy. Bởi vậy, để thu hồi được đồng trong phần cặn này thì cần phải chuyển hóa đồng kim loại này về dạng dễ hòa tan bằng cách oxyclorua hóa bột đồng này và khử được cả Cd lẫn Fe khỏi đồng.

Để làm chuyển hóa bột đồng, trước tiên cần phải tiến hành phối trộn cặn hòa tách thu được với các hóa chất: HCl, H₂O₂, NaCl, CuCl₂ và nước theo tỷ lệ cụ thể nêu trên và tác dụng của từng hóa chất và lý do sử dụng tỷ lệ cụ thể được giải thích như dưới đây.

Khi trộn cặn hòa tách với các hóa chất nêu trên, thì nước là chất tạo độ ẩm cần thiết cho bột đồng. Sử dụng nước với lượng ít hơn 2% thì sẽ khiến cho hỗn hợp không đủ độ ẩm, dẫn đến làm cản trở quá trình phối trộn, nhưng nếu sử dụng nước với lượng nhiều hơn 5% thì phối liệu sẽ bị nhão và cũng dẫn đến làm cản trở quá trình phối trộn một cách đồng nhất vì phối liệu bị quánh.

HCl là chất tạo môi trường axit cho các phản ứng oxyclorua hóa, đồng thời HCl tác dụng với Cu trong môi trường giàu oxy (chất oxy hóa H₂O₂) để tạo ra clorua đồng (II) CuCl₂ và duy trì nồng độ của CuCl₂ theo phản ứng :



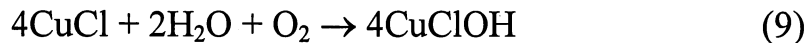
Như vậy, đầu tiên Cu sẽ được chuyển hóa thành clorua đồng (II) CuCl₂.

Nếu sử dụng HCl với lượng ít hơn 5% thì phản ứng (7) xảy ra kém và môi trường axit nhanh chóng bị triệt tiêu, nếu sử dụng HCl với lượng lớn hơn 15% thì không cần thiết và lãng phí. Tuy nhiên, vì lượng clorua đồng (II) CuCl₂ tạo thành theo phản ứng (7) này là không nhiều vì phản ứng chỉ xảy ra lúc ban đầu khi có oxy già, nên không thể chuyển hóa hết lượng đồng trong phần cặn, cho nên cần phải bổ sung CuCl₂ với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% để làm chuyển hóa triệt để lượng đồng trong phần cặn thành clorua đồng (I) CuCl theo phản ứng dưới đây:

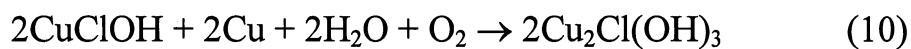
Clorua đồng (II) CuCl_2 sẽ tác dụng với đồng để được chuyển hóa thành clorua đồng (I) CuCl theo phản ứng:



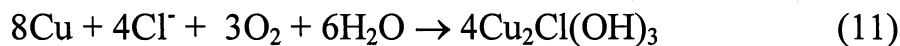
Clorua đồng (I) này sẽ được chuyển hóa tiếp thành hợp chất oxyclorua đồng bằng cách tác dụng với nước và chất oxy hóa (H_2O_2) theo phản ứng:



Hợp chất oxyclorua đồng CuClOH này sẽ tiếp tục được chuyển hóa thành hợp chất atacamit theo phản ứng:



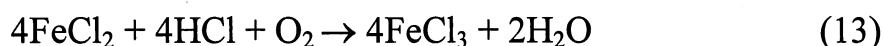
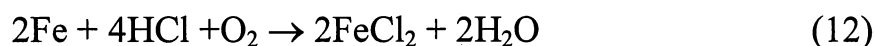
Tóm lại, bản chất của toàn bộ phương trình phản ứng chuyển hóa bột đồng thành hợp chất atacamit dễ hòa tan là như sau:



Nếu sử dụng clorua đồng (II) với lượng ít hơn 3% thì tốc độ phản ứng clorua hóa bột đồng sẽ rất chậm và không triệt để. Nếu sử dụng với lượng nhiều hơn 10% thì sẽ gây lãng phí không cần thiết.

Muối ăn là chất làm tăng cường ion Cl^- để duy trì nồng độ ion Cl^- cho quá trình chuyển hóa Cu thành hợp chất atacamit. Nếu sử dụng NaCl với lượng ít hơn 5% thì khả năng làm tăng cường ion Cl^- là kém và phản ứng clorua hóa xảy ra kém và không triệt để, nếu sử dụng NaCl với lượng lớn hơn 15% thì sẽ tốn kém không cần thiết.

Oxy già (H_2O_2) là chất cung cấp oxy cho quá trình tạo thành atacamit, đồng thời oxy già còn là nguồn cung cấp oxy để làm chuyển hóa ion sắt (II) thành sắt (III) theo phản ứng :



Nếu sử dụng chất oxy hóa H_2O_2 với lượng ít hơn 3% thì tốc độ phản ứng clorua hóa bột đồng sẽ rất chậm và không triệt để, nếu sử dụng với lượng nhiều hơn 10% thì sẽ gây lãng phí không cần thiết.

Quá trình trộn được thực hiện theo cách thông thường, miễn là tạo ra hỗn hợp phối liệu đồng nhất, chẳng hạn hỗn hợp phối liệu được trộn trong thiết bị trộn chuyên dụng có tốc độ khuấy trộn khoảng 30-100 vòng/phút. Thời gian phối trộn phụ thuộc vào khối lượng của mẻ liệu cần được trộn cho đến khi tạo ra hỗn hợp phối liệu đồng nhất.

Bước (iv): đánh đồng và để yên hỗn hợp phối liệu thu được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng trong thời gian từ 30 đến 70 ngày để chuyển hóa các hợp chất đồng trong phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng oxyclorua đồng $CuClOH$ hoặc atacamit $Cu_2Cl(OH)_3$:

Sau khi phối trộn cặn hòa tách với các hóa chất nêu trên, hỗn hợp phối liệu đồng nhất được đánh đồng và giữ yên trong thời gian 30-70 ngày, mà không cần có tác động nhân tạo từ bên ngoài. Nếu thời gian giữ yên ít hơn 30 ngày thì bột đồng chưa chuyển hóa hết, nếu nhiều hơn 70 ngày thì không cần thiết và lãng phí thời gian vì bột đồng đã được chuyển hóa hầu như triệt để. Trong khoảng thời gian này, hiệu suất chuyển hóa bột đồng trong cặn hòa tách bằng phản ứng chuyển hóa thành atacamit $Cu_2Cl(OH)_3$ là hơn 90%.

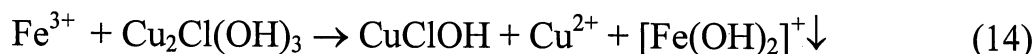
Bước (v): hòa tách oxyclorua đồng thu được từ bước (iv) trong axit H_2SO_4 để tạo thành dung dịch sulfat đồng sơ cấp, thu hồi dung dịch sulfat đồng sơ cấp này như sau:

Sản phẩm chính sau chuyển hóa là hợp chất trung gian atacamit $Cu_2Cl(OH)_3$ có màu xanh sáng hoặc xanh dương. Hợp chất này dễ hòa tan trong axit. Do đó, có thể sử dụng dung dịch axit sulfuric nồng độ 2M để hòa tách để tạo thành dung dịch sulfat đồng sơ cấp với tỷ lệ thu hồi đến hơn 90% lượng

đồng từ phần cặn bã thải. Dung dịch sơ cấp này được dùng để tiếp tục điều chế ra các sản phẩm sạch của đồng.

Cơ chế khử sắt khỏi phần cặn bã thải là như sau:

Trong quá trình hòa tách và chuyển hóa nêu trên, khi cung cấp vừa đủ lượng axit (được kiểm soát bằng máy đo độ pH hoặc giấy quỳ) để bảo đảm độ pH của dung dịch hòa tách ≥ 2 , thì khi đó ion sắt (III) sẽ dễ dàng được kết tủa thành cặn theo phản ứng sau:



Sắt kết tủa tạo thành này sẽ được lọc tách dễ dàng khỏi dung dịch.

Bước (vi): bổ sung NH_4Cl vào dung dịch sulfat đồng sơ cấp thu được từ bước (v) để khử Cd và tạo ra $(\text{NH}_4)_4\text{CdCl}_6$ kết tủa, lọc tách hợp chất kết tủa này để thu được dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch không còn chứa Cd và Fe.

Mục đích của bước này là khử Cd bằng cách tạo ra kết tủa từ ion Cd trong dung dịch. Cụ thể là, dung dịch sulfat đồng sơ cấp sau khi hòa tách cặn được bổ sung muối NH_4Cl để làm kết tủa các ion cadimi Cd theo phản ứng sau:



Lọc tách hợp chất cadimi kết tủa khỏi dung dịch, thu được dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch không còn chứa cadimi và sắt.

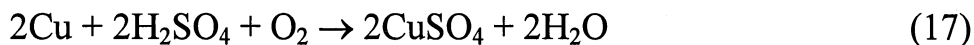
Dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch không còn chứa cadimi và sắt thu được này có thể được xử lý tiếp thành tinh thể sulfat đồng sạch hơn như được giải thích dưới đây.

Xi măng hóa (làm kết tủa) bột đồng từ dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch không còn chứa cadimi và sắt thu được bằng cách sử dụng bột sắt với tỷ lệ 1/1 so với lượng ion đồng trong dung dịch để làm kết tủa bột đồng theo phản ứng thế:



Bột đồng thu được được tách ra khỏi dung dịch để chế biến tiếp, còn dịch thải được đưa đi xử lý môi trường và thải.

Tiếp theo, hòa tách bột đồng thu được thành dung dịch sulfat đồng thứ cấp bằng dung dịch axit sulfuric 2M giàu oxy (có cấp oxy từ oxy già hoặc không khí) ở nhiệt độ khoảng 70⁰C, bột đồng sẽ được hòa tan theo phản ứng:



Kết quả là, thu được dung dịch sulfat đồng thứ cấp chứa Cu với lượng 30-35g Cu²⁺/lít

Cuối cùng là, kết tinh thành tinh thể sulfat đồng như sau:

Dung dịch sulfat đồng thứ cấp thu được được đưa đi đun cô ở nhiệt độ 100⁰C để làm giảm 2/3 thể tích và tạo ra dung dịch bão hòa ở nhiệt độ 100⁰C, chứa Cu với lượng khoảng ≥ 90g Cu²⁺/lít. Dung dịch bão hòa này được chuyển sang thiết bị làm giảm nhiệt độ xuống đến nhiệt độ môi trường để làm kết tinh thành tinh thể sulfat đồng CuSO₄.5H₂O. Tinh thể sulfat đồng này được tách ra và được sấy khô thành thành phẩm có giá trị thương phẩm trên thị trường. Dịch cái còn lại sẽ được tái sử dụng để đun cô như nêu trên.

Như vậy, phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm theo sáng chế bao gồm các bước chính là: hòa tách để thu hồi kẽm; chuyển hóa đồng trong cặn hòa tách (sau khi thu hồi kẽm) thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng oxyclorua đồng CuClOH hoặc atacamit Cu₂Cl(OH)₃; hòa tách cặn sau chuyển hóa; và khử cadimi khỏi dung dịch sulfat đồng sơ cấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Hòa tách 130kg bã thải công nghiệp điện phân kẽm trong 670 lít dung dịch H₂SO₄ nồng độ 2M, tạo thành 650 lít dung dịch sulfat kẽm và 100kg cặn hòa tách, sau đó trộn 100kg cặn này lần lượt với 5kg nước để tạo độ ẩm; với 10kg HCl để tạo môi trường axit; với 5kg CuCl₂ để cung cấp ion Cl cho việc

chuyển hóa bột đồng thành CuCl ; với 6kg NaCl để làm tăng cường phản ứng oxychlorua hóa; và với 10kg H_2O_2 để tạo môi trường oxy hóa và thúc đẩy quá trình chuyển hóa ban đầu CuCl thành $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Sau khi phối trộn xong thì đánh đồng và để yên hỗn hợp phối liệu thu được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng trong thời gian khoảng 40 ngày để chuyển hóa các hợp chất đồng trong cặn thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng atacamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Sau 40 ngày, hỗn hợp thu được được hòa tách trong 1000 lít dung dịch H_2SO_4 nồng độ 2M; thu được 970 lít dung dịch sulfat đồng sơ cấp; cặn còn lại được xử lý môi trường và thải. Bổ sung 25kg NH_4Cl vào 970 lít dung dịch sulfat đồng sơ cấp thu được để làm kết tủa ion Cd^{2+} thành hợp chất $(\text{NH})_4\text{CdCl}_6$; lọc tách hợp chất cadimi kết tủa này để thu được 950 lít dung dịch sulfat đồng sạch không còn chứa cadimi và sắt. Tiếp theo, bổ sung 25kg bột sắt vào 950 lít dung dịch sulfat đồng sạch thu được để khử ion đồng thành bột đồng; tách nước để thu được 25kg bột đồng kim loại; dung dịch sau khi khử đồng được đưa đi xử lý môi trường và thải. Dùng 750 lít dung dịch axit sulfuric nồng độ 2M giàu oxy (có sục không khí liên tục) để hòa tách 25kg bột đồng thu được trong thời gian 10 giờ ở nhiệt độ 70°C ; thu được 730 lít dung dịch sulfat đồng thứ cấp chứa hàm lượng đồng là 30-35g/lít; đun cô 730 lít dung dịch thứ cấp này đến khi còn 250 lít ở nhiệt độ 100°C rồi đưa đi kết tinh ở nhiệt độ môi trường, thu được 60kg tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 150 lít dịch cái còn lại sau kết tinh sulfat đồng.

Hiệu quả của sáng chế

Phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm theo sáng chế cho phép xử lý có hiệu quả chất thải công nghiệp nguy hại chứa Cd và sản xuất ra sulfat đồng là sản phẩm có giá trị và có thể sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực.

Như vậy, bằng phương pháp chuyển hóa bột đồng trong bã thải công nghiệp điện phân kẽm thành atacamit ở điều kiện áp suất và nhiệt độ môi trường và hòa

tách chúng trong dung dịch axit sulfuric, có thể thu hồi hơn 90% lượng đồng của bã thải ở dạng ion dưới dạng dung dịch sulfat đồng sơ cấp. Lượng đồng còn sót lại (nhỏ hơn 10%) trong phần cặn được đưa đi tái tuyển để thu hồi nốt các hợp chất đồng còn sót lại.

Tóm lại, sáng chế có các ưu điểm nổi bật sau :

Tiến hành bước hòa tách ban đầu đơn giản để cho phép tận thu được dung dịch sulfat kẽm tái chế để bổ sung trực tiếp cho dây chuyền điện phân kẽm. Việc chuyển hóa đồng theo nguyên tắc chuyển hóa đơn giản bột đồng khó hòa tan thành hợp chất dễ hòa tan trong điều kiện áp suất và nhiệt độ môi trường, mà vẫn thu hồi được hơn 90% lượng đồng từ phần cặn kết tủa. Nguyên liệu bã thải kết tủa có cỡ hạt nhỏ (thường nhỏ hơn $100\mu\text{m}$), do đó không cần phải gia công nghiền mịn thêm mà có thể trực tiếp sử dụng cho quá trình chuyển hóa. Sắt được khử trực tiếp trong quy trình chuyển hóa mà không cần thêm hóa chất và không cần thêm bước khử sắt riêng biệt. Bước khử cadimi được thực hiện đơn giản trong dung dịch sulfat đồng sơ cấp thu được, cho phép làm giảm tối đa lượng chất cadimi, mà vẫn bảo đảm lượng ion Cd còn tồn dư trong dung dịch không bị kết tủa lẫn với bột đồng trong quá trình xi măng hóa bằng bột sắt.

Đầu tư cơ bản rất thấp và dễ thu hồi vốn vì trang thiết bị có thể tự chế bằng các vật tư, nguyên vật liệu dễ kiếm và rẻ tiền. Dây chuyền thiết bị vận hành đơn giản, linh hoạt và dễ dàng nhân rộng, nâng cấp theo yêu cầu của quy mô sản xuất và năng suất sản phẩm.

Chi phí hóa chất, khấu hao thiết bị, điện nước và nhân công cho việc chế tạo sulfat đồng sơ cấp rất thấp chỉ chiếm khoảng 12-15% giá thành của sản phẩm kim loại đồng điện phân hay của sulfat đồng sạch (có cùng hàm lượng đồng).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi đồng từ bã thải công nghiệp điện phân kẽm bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị nguyên liệu là bã thải kết tủa của công nghiệp điện phân kẽm, nguyên liệu này chứa các kim loại: kẽm, đồng, cadimi và sắt;

(ii) hòa tách nguyên liệu này trong dung dịch axit sulfuric nồng độ 2M với tỷ lệ 5 phần dung dịch axit sulfuric cho 1 phần bã thải kết tủa để tạo thành dung dịch sulfat kẽm và phần cặn chứa chủ yếu: đồng, cadimi và sắt, trong đó dung dịch sulfat kẽm thu được sẽ được bổ sung trực tiếp vào dung dịch điện phân kẽm làm dung dịch điện ly;

(iii) trộn phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) với: HCl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 15%, chất oxy hóa H_2O_2 với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10%, muối ăn NaCl với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 15%, $CuCl_2$ với lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% và nước với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 5% tính theo khối lượng của phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) nêu trên ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng;

(iv) đánh đồng và để yên hỗn hợp phối liệu thu được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trong phòng trong thời gian từ 30 đến 70 ngày để chuyển hóa các hợp chất chứa đồng trong phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng oxyclorua đồng $CuCl(OH)$ hoặc atacamit $Cu_2Cl(OH)_3$;

(v) hòa tách hợp chất đồng dễ hòa tan thu được từ bước (iv) trong axit H_2SO_4 để tạo thành dung dịch sulfat đồng sơ cấp, thu hồi dung dịch sulfat đồng sơ cấp này; và

(vi) bổ sung NH_4Cl vào dung dịch sulfat đồng sơ cấp thu được từ bước (v) để khử Cd và tạo ra $(NH_4)_4CdCl_6$ kết tủa, lọc tách hợp chất kết tủa này để thu được dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch không còn chứa Cd và Fe.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tạo kết tủa dung dịch sulfat đồng sơ cấp sạch bằng bột sắt để thu được bột đồng.
3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước hòa tách bột đồng thu được trong dung dịch axit sulfuric giàu oxy để thu được dung dịch sulfat đồng thứ cấp chứa đồng với lượng 30-35g Cu^{2+} /lít.
4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước đun cô dung dịch sulfat đồng thứ cấp để tạo thành dung dịch bão hòa chứa đồng với lượng $\geq 90\text{g Cu}^{2+}$ /lít.
5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước kết tinh tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ từ dung dịch bão hòa thu được, thu hồi tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ này, vắt ráo nước tinh thể sulfat đồng $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ thu được, sấy khô để tạo thành sulfat đồng thương phẩm.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thời gian đánh đồng để làm chuyển hóa các hợp chất chứa đồng trong phần cặn chứa đồng, cadimi và sắt thu được từ bước (ii) thành hợp chất đồng dễ hòa tan dạng oxychlorua đồng CuClOH hoặc atacamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ là 40 ngày.