



(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) 
1-0022235

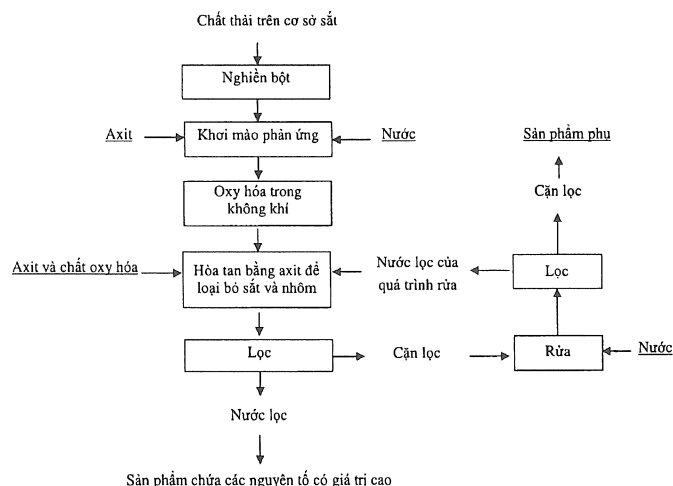
(51)⁷ C22B 7/00, 23/00, 59/00, 15/00

(13) B

(21) 1-2013-03031 (22) 18.01.2012
(86) PCT/CN2012/000090 18.01.2012 (87) WO2012/113263A1 30.08.2012
(30) 201110046685.X 26.02.2011 CN
(45) 25.11.2019 380 (43) 25.12.2013 309
(73) GANZHOU RECYCLE NEW TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)
No. 289, Qiandong Road, Shuidong Town, Zhanggong District, Ganzhou City,
Jiangxi Province 341000, P.R. China
(72) LIU, Mingbiao (CN), GONG, Bin (CN)
(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Vàng (GINTASSET CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ SẮT VÀ NHÔM RA KHỎI CHẤT THẢI TRÊN CƠ SỞ SẮT CHỨA CÁC NGUYÊN TỐ CÓ GIÁ TRỊ CAO BẰNG CÁCH OXY HÓA TỰ NHIÊN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ sắt và nhôm ra khỏi chất thải trên cơ sở sắt chứa các nguyên tố có giá trị cao bằng cách oxy hóa tự nhiên, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm bước nghiền chất thải trên cơ sở sắt thành bột, và sau đó trộn bột này với nước và một lượng nhỏ axit để chất thải trên cơ sở sắt trong môi trường điện phân ẩm trong không khí và tham gia loạt các phản ứng oxy hóa và điện hóa phức tạp để chuyển hóa đơn chất sắt hoặc sắt (II) và đơn chất nhôm thành sắt (III) oxit hoặc hydroxit và nhôm (III) oxit hoặc hydroxit; và sau đó khối chất này được oxy hóa trong không khí để hòa tan bằng axit, loại bỏ tạp chất, tiến hành lọc và các quá trình khác để thu được dung dịch chứa các nguyên tố có giá trị cao mà sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, và sau đó tinh chế và tách tiếp để thu được các sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố có giá trị cao. Phương pháp theo sáng chế có các ưu điểm như chu trình ngắn, thiết bị đơn giản, tiết kiệm năng lượng, mức tiêu thụ hóa chất thấp, các nguyên tố có giá trị cao có tỷ lệ hòa tan cao, các điều kiện phản ứng êm dịu và thân thiện với môi trường.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ sắt và nhôm ra khỏi chất thải trên cơ sở sắt chứa các nguyên tố có giá trị cao bằng cách oxy hóa tự nhiên, sáng chế này thuộc lĩnh vực tái sinh và thủy luyện kim tài nguyên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhằm mục đích sản xuất vật liệu kết cấu và vật liệu chức năng trên cơ sở sắt tốt hơn và đặc biệt hơn, phương pháp thịnh hành là cho thêm các nguyên tố hợp kim hoặc kim loại hợp kim vào nền sắt. Việc sản xuất hàng loạt và sử dụng phổ biến nguyên liệu trên cơ sở sắt chắc chắn dẫn đến sự gia tăng lượng chất thải trên cơ sở sắt. Tuy nhiên, chất thải trên cơ sở sắt này chứa lượng đáng kể tài nguyên hiếm có giá trị cao, như nguyên tố đất hiếm, coban, niken, đồng, v.v.. Do đó, việc thu hồi và chiết các nguyên tố có giá trị cao này ra khỏi chất thải trên cơ sở sắt chứa chúng (sau đây được gọi là chất thải hoặc chất thải trên cơ sở sắt) để thực hiện việc tái sinh tài nguyên luôn là chủ đề nghiên cứu được các chuyên gia đánh giá tích cực, và nhiều phương pháp như vậy đã được bộc lộ hoặc công bố. Các phương pháp này thường được chia thành hai nhóm: làm nóng chảy trực tiếp và chiết bằng phương pháp thủy luyện kim.

Việc chiết bằng phương pháp thủy luyện kim là quy trình phá vỡ trạng thái hợp kim trên cơ sở sắt bằng phương pháp hóa học, loại bỏ các nguyên tố có giá trị thấp (như sắt, nhôm, v.v.), tách và tinh chế các nguyên tố có giá trị cao để thu được các sản phẩm tương ứng. Bước chủ yếu nhất trong loại phương pháp này là tách các nguyên tố có giá trị thấp, đặc biệt là tách nguyên tố sắt nền có giá trị thấp ra khỏi các nguyên tố có giá trị cao, do bước này liên quan đến mức độ tốt hoặc xấu, cao hoặc thấp của nhiều khía cạnh như hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao, chất lượng của các sản phẩm, chi phí và hiệu suất của quá trình sản xuất, và sự ô nhiễm môi

trường. Các phương pháp đã biết để loại bỏ sắt và chiết các nguyên tố có giá trị cao ra khỏi chất thải trên cơ sở sắt được tóm tắt như sau:

Phương pháp thứ nhất là hòa tan hoàn toàn: Hòa tan chất thải trên cơ sở sắt bằng cách sử dụng axit và chất oxy hóa, và sau đó tiến hành tách nguyên tố sắt bằng một trong số các quy trình sau: ① cho thêm trực tiếp chất gây kết tủa chọn lọc để tạo ra chất kết tủa của các nguyên tố có giá trị cao để tiến hành tách chúng ra khỏi nguyên tố sắt có khối lượng lớn; ② làm kết tủa nguyên tố sắt và làm cho các chất kết tủa được tách ra khỏi các nguyên tố có giá trị cao, ví dụ, oxy hóa tất cả nguyên tố sắt thành các ion hóa trị ba, và sau đó cho thêm chất kiềm để tạo ra các chất kết tủa là sắt hydroxit, hoặc cho thêm muối kim loại kiềm để làm cho các ion sắt hóa trị ba tạo ra chất kết tủa là muối phèn sắt v.v.; ③ duy trì nguyên tố sắt ở trạng thái hóa trị hai, và sử dụng chất chiết để chiết các nguyên tố có giá trị cao thành pha hữu cơ. Các phương pháp này ít nhất là có một hoặc vài nhược điểm sau đây: A. Lượng axit tiêu thụ lớn và có chi phí cao; B. tạo ra một lượng lớn nước thải chứa các ion sắt và axit thải cần được xử lý; C. gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng; D. tách không hoàn toàn các nguyên tố có giá trị cao và nguyên tố sắt, nghĩa là hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao là thấp; E. các ion sắt (II) có thể dễ dàng bị oxy hóa trong không khí và sau đó được chiết để tiếp tục được trộn với các nguyên tố có giá trị cao, v.v..

Phương pháp thứ hai là oxy hóa ở nhiệt độ cao: Đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hiện nay, phương pháp này bao gồm bước oxy hóa hoàn toàn hợp kim trên cơ sở sắt ở nhiệt độ cao để chuyển hóa hợp kim này thành oxit, và sau đó khối chất tạo thành được hòa tan bằng axit, loại bỏ tạp chất, tinh chế, v.v. để thu được sản phẩm chứa các nguyên tố có giá trị cao. Phương pháp này cho phép hòa tan chọn lọc các nguyên tố có giá trị cao, và làm giảm đến mức tối thiểu sự hòa tan sắt oxit, bằng cách kiểm soát các điều kiện hòa tan bằng axit để tiết kiệm mức tiêu thụ axit, giảm một số chi phí và thu được một lượng lớn nguyên tố sắt ở dạng xỉ sắt dưới dạng sản phẩm phụ để bán. Rõ ràng là phương pháp này có sự cải tiến đáng kể so với phương pháp hòa tan hoàn toàn. Tuy nhiên, sau khi xử lý nhiệt chất thải trên cơ sở sắt ở nhiệt độ cao, sự hòa tan các nguyên tố có giá trị cao cũng

trở nên khó hơn, do đó, lượng axit đã tiêu thụ là cao hơn nhiều so với lượng theo lý thuyết để đạt được hiệu suất lý tưởng; ngoài ra, một số nguyên tố có giá trị cao như coban và niken có thể khó được hòa tan đồng thời, và cần được chuyển hóa thành sten coban và sten niken bằng cách cho thêm các chất khử ở nhiệt độ cao để hòa tan hết; ngoài ra, sự oxy hóa hoàn toàn ở nhiệt độ cao của chất thải trên cơ sở sắt cần các thiết bị phức tạp, tiêu thụ một lượng lớn năng lượng và điện năng, điều này dẫn đến làm tăng chi phí sản xuất.

Phương pháp thứ ba là oxy hóa bằng cách thổi không khí: tài liệu ZL97109971.5 có tên là “Method for recovering useful elements from alloy containing rare earth and iron” đã bộc lộ phương pháp thu hồi các nguyên tố hữu ích từ hợp kim chứa nguyên tố đất hiếm và sắt: nghiền hợp kim chứa nguyên tố đất hiếm và sắt chứa coban thành bột có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 5 đến 50 μ m (cỡ hạt trung bình tối đa được thể hiện trong các phương án là 20 μ m), và sau đó tạo ra huyền phù đặc, cho thêm axit nitric loãng trong khi thổi không khí, duy trì độ pH lớn hơn 5 và kiểm soát nhiệt độ thấp hơn 50°C, sao cho nguyên tố đất hiếm và coban được hòa tan vào dung dịch nitrat mà không tiêu thụ quá nhiều axit nitric, và nguyên tố sắt được loại bỏ bằng cách lọc ở dạng sắt (III) hydroxit. Phương pháp này có một số nhược điểm sau: nhược điểm thứ nhất là phản ứng này cần axit nitric nên có chi phí cao và còn có nguy cơ giải phóng khí độc như NO và NO₂; nhược điểm thứ hai là thời gian phản ứng dài, và các quá trình khuấy, sục khí, cho thêm nhỏ giọt axit nitric, kiểm soát độ pH và nhiệt độ không chỉ tốn nhiều điện năng và nhân công mà còn rất khó kiểm soát, phương pháp này không cho phép sản xuất trên quy mô lớn.

Tài liệu ZL03811515.8 có tên là “Method for recovering useful elements from waste material of rare earth - transition metal alloy” mô tả phương pháp thu hồi các nguyên tố hữu ích từ chất thải chứa hợp kim nguyên tố đất hiếm-kim loại chuyển tiếp: ngâm chất thải chứa hợp kim nguyên tố đất hiếm-kim loại chuyển tiếp trong dung dịch nước chứa muối amoni của axit vô cơ, duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 90°C, và sục khí chứa oxy sao cho chất thải được chuyển hóa thành các oxit hoặc hydroxit mà không tiêu tốn quá nhiều axit vô cơ; và sau đó ưu tiên hòa tan

các nguyên tố có giá trị cao như nguyên tố đất hiếm và coban bằng cách sử dụng axit bằng cách kiểm soát một số điều kiện nhất định, để thu được dung dịch chứa nguyên tố đất hiếm, coban, v.v. mà nguyên tố sắt đã được loại bỏ ra khỏi đó sau khi lọc. Phương pháp này cũng có các nhược điểm là thời gian phản ứng dài, tiêu tốn một lượng lớn điện năng, nhân công và năng lượng trong các quá trình khuấy, sục khí và kiểm soát nhiệt độ, chi phí sản xuất khá cao, cũng như tiêu tốn muối amoni của axit vô cơ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên của các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này. Theo đó, sáng chế đề xuất phương pháp chuyển hóa chất thải trên cơ sở sắt thành các oxit hoặc hydroxit bằng cách oxy hóa tự nhiên trong không khí để đạt được các mục đích như tính đơn giản, hiệu quả cao, chi phí thấp, thân thiện với môi trường, v.v..

Giải pháp kỹ thuật chính của sáng chế bao gồm các bước sau:

(1) nghiền bột: bằng kỹ thuật nghiền bột cơ học, hấp thụ hydro bằng dòng không khí, v.v., tạo ra bột chất thải trên cơ sở sắt có cỡ hạt qua lỗ rây cỡ 40 mesh (bột có cỡ hạt qua lỗ rây cỡ 40 mesh được đề cập trong sáng chế để chỉ bột hoàn toàn đi qua rây có cỡ lỗ 40 mesh, v.v.). Các mục đích của bước tạo bột chất thải trên cơ sở sắt sao cho bột này có thể đi qua lỗ rây cỡ 40 mesh là để làm cho chất thải trên cơ sở sắt tiếp xúc tốt hơn với chất lỏng trong quá trình khuấy, tránh sự kết tủa của các hạt tương đối lớn ở đáy của đồ chứa, làm tăng diện tích tiếp xúc của các chất phản ứng trong bước (2), (3) và (4), làm tăng tốc độ phản ứng, rút ngắn thời gian phản ứng và cải thiện hiệu suất. Nếu cỡ hạt của chất thải đã đạt đến kích thước qua lỗ rây cỡ 40 mesh, quy trình của bước (2) có thể được tiến hành trực tiếp mà không cần cho qua quy trình của bước (1).

(2) khơi mào phản ứng: trộn đều bột đã nghiền với nước theo tỷ lệ trọng lượng của nước với bột nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5:1 trong bình phản ứng, và sau đó cho thêm axit với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1mol H^+ /Kg theo trọng lượng của bột chất thải kết hợp với khuấy đều;

(3) oxy hóa tự nhiên trong không khí: rải khối chất thu được từ bước (2) trong đồ chứa nông chịu được axit hoặc rải trên nền sạch chịu được axit, đảo vài lần sau khi khối chất này đạt đến trạng thái nửa khô, và phun nước để duy trì độ ẩm cho khối chất này trong suốt quá trình thực hiện sao cho đơn chất sắt, sắt (II) và các nguyên tố có giá trị cao được chuyển hóa thành các muối và/hoặc hydroxit và/hoặc oxit tương ứng bằng cách oxy hóa tự nhiên trong không khí cho đến khi tỷ lệ % sắt (II) trong tổng hàm lượng sắt giảm xuống thấp hơn 20% trọng lượng;

(4) hòa tan bằng axit, oxy hóa và thủy phân: cho nước và/hoặc phần nước lọc của quá trình rửa thu được từ bước (7) vào bình phản ứng cùng với khối chất thu được từ bước (3), gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, cho thêm axit và chất oxy hóa theo một số mẻ cho đến khi độ pH không tăng lên mức lớn hơn 3 nữa, sau đó điều chỉnh độ pH cuối của phản ứng ở mức ≤ 2 , tiếp tục khuấy trong thời gian từ 0,5 đến 1 giờ trong điều kiện bảo toàn nhiệt, và kiểm tra để xác định rằng ion sắt (II) không có mặt;

(5) loại bỏ sắt và nhôm: khuấy khối chất thu được từ bước (4) trong điều kiện bảo toàn nhiệt, cho thêm từ từ chất kiềm để đạt được độ pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,0, và sau đó tiếp tục khuấy trong thời gian từ 20 đến 40 phút;

(6) lọc: lọc khối chất thu được từ bước (5) để thu được dung dịch chứa các nguyên tố có giá trị cao mà sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp phần nước lọc để thu được các sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố có giá trị cao;

(7) rửa: gia nhiệt phần cặn lọc thu được từ bước (6) cùng với nước đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, khuấy, rửa và lọc, sau đó phần nước lọc này được tái sử dụng trong bước (4), và cặn lọc trở thành sản phẩm phụ.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 là lưu đồ thể hiện quy trình của phương pháp theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ sắt và nhôm ra khỏi chất thải trên cơ sở sắt chứa các nguyên tố có giá trị cao bằng cách oxy hóa tự nhiên, bao gồm các bước sau:

(1) nghiền bột: nghiền chất thải trên cơ sở sắt thành bột có cỡ hạt đi qua lỗ rây cỡ 40 mesh;

(2) khơi mào phản ứng: trộn đều bột đã nghiền và nước theo tỷ lệ trọng lượng của nước với bột nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5:1, và sau đó cho thêm axit với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1 mol H^+ /kg theo trọng lượng của bột chất thải kết hợp với khuấy đều;

(3) oxy hóa tự nhiên trong không khí: rải chất thải thu được từ bước (2) trong đồ chứa nông chịu được axit hoặc rải lên nền sạch chịu được axit, đảo chất thải này vài lần, và phun nước để duy trì độ ẩm của nó trong suốt quá trình thực hiện, đơn chất sắt, sắt (II) và các nguyên tố có giá trị cao được chuyển hóa thành các muối hoặc hydroxit hoặc oxit tương ứng bằng cách oxy hóa tự nhiên trong không khí cho đến khi tỷ lệ % sắt (II) trong tổng hàm lượng sắt giảm xuống thấp hơn 20% trọng lượng;

(4) hòa tan bằng axit, oxy hóa và thủy phân: cho nước và/hoặc phần nước lọc của quá trình rửa thu được từ bước (7) vào bình phản ứng cùng với khối chất thu được từ bước (3) kết hợp với khuấy, và gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, cho thêm axit và chất oxy hóa theo một số mẻ, duy trì độ pH cuối của phản ứng ở mức ≤ 2 , tiếp tục khuấy trong thời gian từ 0,5 đến 1 giờ trong điều kiện bảo toàn nhiệt, và kiểm tra để xác định rằng ion sắt (II) không có mặt;

(5) loại bỏ sắt và nhôm: khuấy khối chất thu được từ bước (4) trong điều kiện bảo toàn nhiệt, cho thêm từ từ chất kiềm để đạt được độ pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,0, sau đó tiếp tục khuấy trong thời gian từ 20 đến 40 phút;

(6) lọc: lọc khối chất thu được từ bước (5) để thu được dung dịch chứa các nguyên tố có giá trị cao mà sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp nước lọc để thu được các sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố có giá trị cao;

(7) rửa: gia nhiệt phần cặn lọc thu được từ bước (6) và nước đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, khuấy, rửa và lọc, sau đó nước lọc của quá trình rửa này được tái sử dụng trong bước (4) và cặn lọc trở thành sản phẩm phụ

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, “chất thải trên cơ sở sắt” là chất ở trạng thái hợp kim hoặc sắt (II) chứa sắt làm thành phần chính và còn chứa các nguyên tố có giá trị cao của ít nhất một trong số các nguyên tố có giá trị cao, nguyên tố có giá trị cao này được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tố đất hiếm, coban, niken, titan, crom, chì, bismut, đồng, mangan, kẽm, v.v..

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, chất thải trên cơ sở sắt có cỡ hạt đi qua cỡ lỗ rây nằm trong khoảng từ 40 đến 100 mesh.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, thuật ngữ “axit” là axit clohydric hoặc axit sulfuric. Axit như axit clohydric, axit sulfuric, axit nitric, axit sulfuro, axit formic, axit axetic, axit xitric, nước clo, axit cloric, axit percloric, v.v., là chất có thể phản ứng với chất thải trên cơ sở sắt và không làm kết tủa trực tiếp các nguyên tố cần được thu hồi bao gồm nguyên tố đất hiếm, coban, niken, titan, crom, chì, bismut, đồng, mangan, kẽm, v.v., cũng có thể được sử dụng trong bước (2) hoặc bước (4) của phương pháp theo sáng chế. Axit clohydric hoặc axit sulfuric được ưu tiên theo sáng chế này.

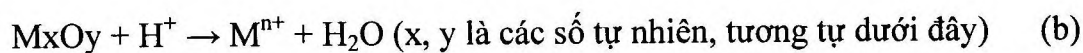
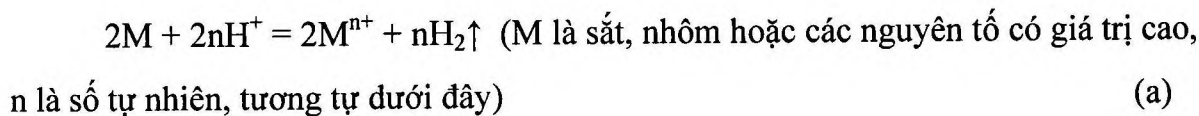
Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, thuật ngữ “chất kiềm” là dung dịch amoniac và/hoặc hydroxit hoặc oxit của kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ. Chất kiềm là chất có thể làm cho độ pH của dung dịch axit tăng lên cũng thích hợp trong sáng chế, như dung dịch amoniac, oxit và hydroxit của kim loại kiềm, oxit và hydroxit của kim loại kiềm thổ, sắt (III) hydroxit, nhôm hydroxit, đồng (II) hydroxit, đồng cacbonat bazơ, nhôm cacbonat, nhôm hydrocacbonat, cacbonat và hydro cacbonat của kim loại kiềm, cacbonat và hydrocacbonat của kim loại kiềm thổ, cacbonat và hydroxit của các nguyên tố có giá trị cao được đề cập trong sáng chế, v.v.. Theo sáng chế, tốt hơn nếu chất kiềm là ít nhất một trong số các chất: dung dịch amoniac, hydroxit và oxit của kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ.

Theo phương án được ưu tiên khác của sáng chế, thuật ngữ “chất oxy hóa” là

clorat hoặc hypoclorit hoặc hydro peroxi. Ngoài clorat, hypoclorit và hydro peroxit, chất có khả năng chuyển hóa các ion sắt (II) thành các ion sắt (III) cũng có thể thích hợp là chất oxy hóa của sáng chế, như không khí, khí oxy, ozon, khí clo, nước clo, kali permanganat, natri permanganat, kali dicromat, axit nitric, nitrat, nitrit, natri peroxit, natri percarbonat, axit cloric, axit perchloric, kali perchlorat, natri perchlorat, v.v.. Lượng sử dụng tham khảo của nó có thể được tính theo phản ứng để các ion sắt (II) (Fe^{2+}) còn lại trong chất thu được từ bước (3) được oxy hóa thành các ion sắt (III) (Fe^{3+}), nhưng lượng sử dụng cuối của nó phải đảm bảo sự oxy hóa hoàn toàn của các ion sắt (II) (Fe^{2+}) còn dư. Clorat, hypoclorit hoặc hydro peroxit được ưu tiên theo sáng chế này.

Trong bước khơi mào phản ứng và oxy hóa tự nhiên trong không khí, các phản ứng hóa học và điện hóa sau đây diễn ra:

Trước tiên, chất thải trên cơ sở sắt ở trạng thái kim loại hoặc sắt (II) oxit tham gia phản ứng hóa học sau đây với axit:



Sau đó, do lượng axit được thêm vào không đủ, độ pH nhanh chóng tăng lên mức >3 , và các ion sắt (II). v.v.. có thể tham gia các phản ứng hóa học sau đây trong không khí ẩm:



Các ion hydro được tạo ra trong phản ứng (c) và (d) ngay lập tức tham gia các phương trình phản ứng (a) và (b). Do đó, rõ ràng là không cần bổ sung thêm axit giữa chừng, các phương trình phản ứng (a), (b) và (c), (d) có thể diễn ra tự nhiên trong khi tái sử dụng, và một phần các hydroxit sẽ tham gia phương trình phản ứng (e).

Ngoài ra, ít nhất là các phản ứng điện hóa kèm theo sau đây diễn ra:

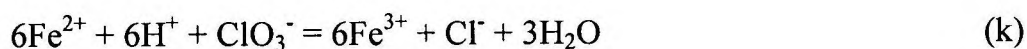
Điện cực âm:



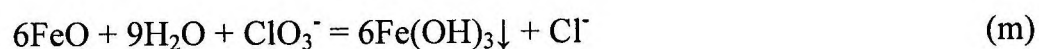
Điện cực dương:



Lượng axit được sử dụng trong bước (4) có thể được tính theo lượng các thành phần tiêu thụ axit của các nguyên tố có giá trị cao trong khối chất thu được từ bước (3); muối tan của các nguyên tố có giá trị cao và nguyên tố sắt có khối lượng lớn sẽ không tiêu thụ axit nữa. Axit này được tiêu thụ bởi chất sắt (II) không được oxy hóa, như sắt (II) oxit hoặc sắt (II) hydroxit, trong quá trình hòa tan bằng axit của nó và phản ứng với chất oxy hóa. Lượng tiêu thụ axit sẽ được bổ sung bằng đương lượng hóa học tương ứng trong phản ứng thủy phân sau đó của các ion sắt (III), phản ứng này có thể được thể hiện bằng các phương trình sau đây (lấy natri clorat làm ví dụ về chất oxy hóa):



Bằng cách kết hợp các phương trình phản ứng (j), (k) và (l), có thể thu được phương trình phản ứng (m):



Kết luận, sáng chế có các ưu điểm đáng kể sau đây: ① sơ đồ quy trình và thiết bị rất đơn giản, thích hợp cho việc sản xuất công nghiệp hóa; ② tiết kiệm mức tiêu thụ năng lượng, nhân công và các hóa chất với lượng lớn, và làm giảm chi phí sản xuất; ③ tỷ lệ hòa tan các nguyên tố có giá trị cao là cao hơn đáng kể so với

phương pháp oxy hóa ở nhiệt độ cao; ④ các điều kiện phản ứng êm dịu, và các nguyên tố sắt có khối lượng lớn được chuyển hóa thành sản phẩm phụ của sắt oxit hoặc sắt hydroxit, rất thân thiện với môi trường.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương án cụ thể của nội dung nêu trên của sáng chế được giới thiệu dưới đây. Cần đặc biệt lưu ý rằng các phương án sau đây chỉ nhằm mục đích minh họa giải pháp kỹ thuật của sáng chế chứ không phải giới hạn phạm vi của nó, và dựa vào phần mô tả chi tiết của sáng chế được đưa ra cùng với các phương án được ưu tiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng có thể thực hiện các cải biến khác nhau và thay thế tương đương đối với giải pháp kỹ thuật của sáng chế mà vẫn nằm trong mục đích và phạm vi của giải pháp này, như được thể hiện trong phạm vi yêu cầu bảo hộ của sáng chế.

Phương án 1

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

2000 kg cặn thải chứa hợp kim neodim-sắt-bo (hợp kim này chứa 19,84% trọng lượng REO, 0,60% trọng lượng Co, 56,5% trọng lượng Fe, 1,46% trọng lượng Al_2O_3 , 22,1% nước và phần còn lại là chất khác sau khi thử nghiệm) được nghiền bi ướt đến cỡ hạt đi qua lỗ rây cỡ 40 mesh (0,425mm), cho cặn thải này vào bình phản ứng cùng với 1900 lít nước và 60 lít axit clohydric 10N và khuấy để trộn lẫn và tiến hành phản ứng, sau đó rải khối chất trong bình lên hồ nông sạch chịu được axit, đảo vài lần và phun nước bổ sung để duy trì khối chất này ở trạng thái nửa khô - nửa ẩm, cho đến khi tỷ lệ % sắt (II) trong tổng hàm lượng sắt giảm xuống đến 5,3% trọng lượng, và tỷ lệ % REO hòa tan trong tổng hàm lượng REO được thử nghiệm là 8,2% trọng lượng.

Hòa tan bằng axit, oxy hóa và thủy phân: cho 3000 lít nước và khối chất thu được từ bước trên đây vào bình phản ứng, duy trì nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C kết hợp với khuấy, cho thêm axit clohydric và hydro peroxit loại công nghiệp hàm lượng 27,5% theo một số mẻ cho đến khi độ pH có tính axit của dung

dịch không còn cao hơn 3 nữa, sau đó điều chỉnh độ pH cuối của phản ứng nằm trong khoảng từ 1 đến 2 bằng cách tiếp tục cho thêm một lượng nhỏ axit clohydric, do đó tổng số là 1380 lít axit clohydric 5N và 100 kg hydro peroxit loại công nghiệp hàm lượng 27,5% được thêm vào, và sau khi khuấy trong 0,5 giờ trong điều kiện bảo toàn nhiệt, khối chất thu được không chứa các ion sắt (II) sau khi thử nghiệm.

Loại bỏ sắt và nhôm: cho thêm từ từ khoảng 130 lít dung dịch amoniac 3N kết hợp với khuấy trong điều kiện bảo toàn nhiệt, điều chỉnh để độ pH có tính axit nằm trong khoảng 3,5 đến 4, và sau đó tiếp tục khuấy trong thời gian 20 phút.

Lọc: lọc khối chất có độ pH đã được điều chỉnh để thu được nước lọc lần thứ nhất chứa các nguyên tố đất hiếm và coban mà nguyên tố sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp phần nước lọc này để thu được các sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố đất hiếm và coban.

Rửa: trộn cạn lọc thu được từ bước trên đây và nước, gia nhiệt và khuấy trong 0,5 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, rửa và lọc để thu được nước lọc của quá trình rửa và sản phẩm phụ là cạn lọc.

Nước lọc lần thứ nhất và nước lọc của quá trình rửa được kết hợp để thu được 5760 lít dung dịch chứa nguyên tố đất hiếm và coban, kết quả thử nghiệm chi tiết của phương án này được thể hiện trong mục “Phương án 1” của Bảng 1. Theo tính toán, tổng lượng axit clohydric được thêm vào lớn hơn lượng theo lý thuyết để hòa tan các nguyên tố có giá trị cao gồm đất hiếm và coban là khoảng 0,2%.

Phương án 2

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Mé chất thải chứa hợp kim neodym-sắt-bo ở trạng thái cạn được đốt cháy trong không khí bằng cách làm cho tự cháy để chuyển hóa đơn chất sắt thành trạng thái sắt (II), sau đó, khối chất này được nghiền ướt thành bột có cỡ hạt đi qua lỗ rây cỡ 60 mesh. Cho 2000 kg chất thải trên cơ sở sắt này chứa 23,5% trọng lượng REO, 0,65% trọng lượng Co, 63,3% trọng lượng FeO, 1,47% trọng lượng Fe₂O₃, 1,32% trọng lượng Al₂O₃, 8,4% nước và phần còn lại là chất khác sau khi thử nghiệm, vào bình phản ứng cùng với 750 lít nước và 360 lít axit clohydric 5N và khuấy để trộn

lần và tiến hành phản ứng, sau đó rải khối chất trong bình này lên nền sạch chịu được axit, đảo vài lần và phun nước bổ sung để duy trì khối chất này ở trạng thái nửa khô-nửa ẩm cho đến khi tỷ lệ % sắt (II) trong tổng hàm lượng sắt giảm đến mức 17,6%, và tỷ lệ % REO hòa tan trong tổng hàm lượng REO được thử nghiệm là 12,6%.

Hòa tan bằng axit, oxy hóa và thủy phân: cho khối chất thu được từ bước nêu trên cùng với 3000 lít nước vào bình phản ứng, tăng nhiệt độ đến mức nằm trong khoảng từ 70 đến 90⁰C, duy trì khuấy, cho thêm 1480 lít axit clohydric 5N và 65 kg natri clorat theo một số mẻ cho đến khi đạt độ pH cuối nằm trong khoảng từ 1 đến 2, và sau khi khuấy trong 1 giờ trong điều kiện bảo toàn nhiệt, khối chất này không chứa các ion sắt (II) sau khi thử nghiệm.

Loại bỏ sắt và nhôm: khuấy khối chất thu được từ bước nêu trên trong điều kiện bảo toàn nhiệt, trong khi cho thêm từ từ khoảng 20 lít natri hydroxit để điều chỉnh để độ pH có tính axit đạt mức nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,0, và sau đó tiếp tục khuấy trong thời gian 40 phút.

Lọc: lọc khối chất có độ pH đã được điều chỉnh nêu trên để thu được dung dịch nước chứa nguyên tố đất hiếm và coban mà nguyên tố sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp dung dịch nước này để thu được các sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố đất hiếm, coban, v.v..

Rửa: trộn cặn lọc thu được từ bước nêu trên và nước, kết hợp với khuấy trong 0,5 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90⁰C, rửa 2 lần và lọc. Thu được nước lọc của quá trình rửa và sản phẩm phụ là cặn lọc.

Tất cả các phần nước lọc được kết hợp để thu được 6160 lít dung dịch chứa nguyên tố đất hiếm và coban, các kết quả thử nghiệm chi tiết của phương án này được thể hiện trong mục “Phương án 2” của Bảng 1. Theo tính toán, do coban không được hòa tan hoàn toàn, tổng lượng axit clohydric được thêm vào lớn hơn lượng theo lý thuyết để hòa tan các nguyên tố có giá trị cao là khoảng 45,6%.

Ví dụ so sánh: phương pháp oxy hóa ở nhiệt độ cao được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp

Chất thải chứa hợp kim neodym-sắt-bo được xử lý bằng các bước sau đây theo phương pháp oxy hóa ở nhiệt độ cao:

1. Oxy hóa ở nhiệt độ cao: mẻ chất thải chứa hợp kim neodym-sắt-bo ở trạng thái cặn và xử lý chất thải này bằng các bước sau: đốt cháy sơ bộ trong không khí bằng cách làm cho tự cháy, nghiền chất thải này thành bột có cỡ hạt đi qua lỗ rây cỡ 100 mesh, đốt cháy trong không khí ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 800 đến 850⁰C và lại cho đi qua lỗ rây cỡ 100 mesh, chất thải trên cơ sở sắt tạo thành được sử dụng làm ví dụ so sánh, chất thải này chứa 26% REO, 0,81% Co, 2,16% FeO, 1,26% Al₂O₃ và Fe₂O₃, v.v. phần còn lại là chất khác sau khi thử nghiệm.

2. Hòa tan bằng axit và loại bỏ sắt và nhôm:

A. hòa tan bằng axit: cho 2000 kg khối chất nêu trên cùng với 3000 lít nước vào bình phản ứng, duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 80⁰C đến 90⁰C, cho thêm 1350 lít axit clohydric 10N và 29 kg natri clorat theo một số mẻ, tiếp tục khuấy trong khi bảo toàn nhiệt trong 1,5 giờ sau khi axit clohydric và natri clorat đã được thêm vào, và khối chất tạo thành không chứa các ion sắt (II) sau khi thử nghiệm.

B. Loại bỏ sắt và nhôm: khuấy khối chất thu được từ bước A trong điều kiện bảo toàn nhiệt, trong khi cho thêm từ từ 1400 lít natri hydroxit 3N để làm tăng độ pH đến mức nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,0, và sau đó tiếp tục khuấy trong thời gian 40 phút.

C. Lọc: lọc khối chất thu được từ bước B để thu được dung dịch nước chứa các nguyên tố đất hiếm và coban mà nguyên tố sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp nước này để thu được sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố đất hiếm, coban, v.v..

D. Rửa cặn lọc: trộn cặn lọc thu được từ bước C và nước, gia nhiệt đến nhiệt độ 80⁰C và khuấy trong 1 giờ, rửa hai lần, và lọc. Phần nước lọc được bảo quản, và cặn lọc được bán dưới dạng sản phẩm phụ.

Tất cả các phần nước lọc được kết hợp để thu được 7900 lít dung dịch chứa nguyên tố đất hiếm và coban, các kết quả thử nghiệm chi tiết của ví dụ này được thể hiện trong mục “Ví dụ so sánh” của Bảng 1. Theo tính toán, do coban không được hòa tan hoàn toàn, tổng lượng axit clohydric được thêm vào lớn hơn lượng theo lý

thuyết để hòa tan các nguyên tố đất hiếm là khoảng 45,6%.

Phương án 3

Phần minh họa sau đây có liên quan đến Fig.1.

Hợp kim cobalt-niken-sắt, thu được từ xỉ lò thổi làm nóng chảy niken bằng các quy trình “làm loãng trong lò điện”, “tách sten coban bằng từ tính”, v.v., được nghiền thành bột bằng máy nghiền kiểu nhai và máy nghiền khô đến cỡ hạt đi qua lỗ rây cỡ 100 mesh, và hợp kim này chứa 4,8% trọng lượng Co, 16,2% trọng lượng Ni, 1,12% trọng lượng Cu, 73,3% trọng lượng Fe và phần còn lại là chất khác sau khi thử nghiệm.

Cho 1500 kg khối chất nêu trên vào bình phản ứng cùng với 1200 lít nước và 75 kg axit sulfuric 98% để trộn lẫn và tiến hành phản ứng, sau đó rải khối chất thu được vào đồ chứa nông sạch chịu được axit, đảo vài lần, và phun nước bổ sung để duy trì khối chất này ở trạng thái nửa ẩm - nửa khô, cho đến khi tỷ lệ % sắt (II) trong tổng hàm lượng sắt giảm xuống đến mức 7,2% trọng lượng.

Hòa tan bằng axit, oxy hóa và thủy phân: cho khối chất thu được từ bước nêu trên cùng với 3000 lít nước vào bình phản ứng, cho thêm từ từ 2460 lít axit sulfuric 5N và 180 kg canxi hypoclorit cùng với nước clorin 60% có bán trên thị trường, duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 70 đến 90°C, tiếp tục khuấy trong điều kiện bảo toàn nhiệt trong 40 phút sau khi axit sulfuric và canxi hypoclorit đã được thêm vào, và khối chất thu được không chứa các ion sắt (II) sau khi thử nghiệm.

Loại bỏ sắt: cho thêm từ từ khoảng 38 kg bột canxi hydroxit vào khối chất thu được từ bước nêu trên để điều chỉnh độ pH có tính axit nằm trong khoảng 3,5 đến 4.0, và sau đó tiếp tục khuấy trong 40 phút.

Lọc: lọc khối chất thu được từ bước trên đây để thu được dung dịch nước chứa các nguyên tố coban, niken và đồng mà nguyên tố sắt đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp dung dịch nước này để thu được các sản phẩm tương ứng chứa coban, niken và đồng.

Rửa: trộn lẫn cặn lọc thu được từ bước trên đây và nước, gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C kết hợp với khuấy trong 0,5 giờ, rửa hai lần, và

lọc để thu được phần nước lọc của quá trình rửa và sản phẩm phụ là cặn lọc.

Tất cả các phần nước lọc được kết hợp để thu được 6720 lít dung dịch chứa các nguyên tố coban, niken và đồng, các kết quả thử nghiệm chi tiết của phương án này được thể hiện trong mục “Phương án 3” của Bảng 1. Theo tính toán, tổng lượng axit sulfuric được thêm vào lớn hơn lượng theo lý thuyết để hòa tan các nguyên tố có giá trị cao là coban, niken và đồng là khoảng 22,7%.

Lưu ý:

1. Loại chất thải chứa neodim-sắt-bo được sử dụng trong phương án 1, phương án 2 và ví dụ so sánh là giống nhau. Kết luận có thể rút ra từ các kết quả so sánh là: phương pháp theo sáng chế có các ưu điểm về thu được các nguyên tố có giá trị với hiệu suất cao, mức tiêu thụ axit và kiềm thấp, v.v..

2. Chất thải được sử dụng trong phương án 3 là khác với các chất thải được sử dụng trong phương án 1, phương án 2 và ví dụ so sánh, do đó, mức tiêu thụ axit và kiềm giữa phương án 3 và các phương án khác là không tương đương.

Bảng 1: Bảng so sánh các phương án và ví dụ so sánh

Ví dụ so sánh	Loại chất thải trên cơ sở sắt	Lượng	Các kết quả thử nghiệm						Tổng lượng tiêu thụ axit (N)	Tổng lượng tiêu thụ kiềm (N)
			Đơn vị	REO	Co	FeO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
Phương án 1	Cặn neodym-sắt-bo ở trạng thái sắt oxit, Kg	2000	% trọng lượng	26	0,81	2,16	1,26	lượng còn lại	13500	4200
	Dung dịch thu được chứa các nguyên tố có giá trị cao	7900	g/l	61,35	0,065	0,0005	0,003		Mức tiêu thụ axit/sản phẩm đơn vị (N/Kg)	Mức tiêu thụ kiềm/sản phẩm đơn vị (N/Kg)
	Hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao hoặc trung bình		%	93,20	3,17				27,82	8,66
	Lượng								Tổng mức tiêu thụ axit (N)	Tổng mức tiêu thụ kiềm (N)
Phương án 2	Cặn neodym-sắt-bo ở trạng thái hợp kim (Kg)	2000	% trọng lượng	19,84	0,60	56,5	1,46	22,1	7500	390
	Dung dịch thu được chứa các nguyên tố có giá trị cao (L)	5760	g/l	67,82	2,01	0,0005	0,002		Mức tiêu thụ axit/sản phẩm đơn vị (N/Kg)	Mức tiêu thụ kiềm/sản phẩm đơn vị (N/Kg)
	Hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao		%	98,45	96,48				18,65	0,97
	Lượng								Tổng mức tiêu thụ axit (N)	Tổng mức tiêu thụ kiềm (N)

Phương án 2	Loại chất thải trên cơ sở sắt	Lượng	Các kết quả thử nghiệm						Tổng mức tiêu thụ axit (N)	Tổng mức tiêu thụ kiềm (N)
			Đơn vị	REO	Co	FeO	Al ₂ O ₃	Water		
Phương án 2	Cặn neodim-sắt-bo ở trạng thái sắt (II) (Kg)	2000	% trọng lượng	23,5	0,65	63,3	1,32	8,4	9200	60
	Dung dịch thu được chứa các nguyên tố có giá trị cao (L)	6160	g/l	74,6	1,96	0,0005	0,003		Mức tiêu thụ axit/sản phẩm đơn vị (N/Kg)	Mức tiêu thụ kiềm/sản phẩm đơn vị (N/Kg)
	Hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao		%	97,77	92,87				19,51	0,13
Phương án 3	Loại chất thải trên cơ sở sắt	Lượng	Các kết quả thử nghiệm						Tổng mức tiêu thụ axit (N)	Tổng mức tiêu thụ kiềm (N)
			Đơn vị	Co	Ni	Cu	Fe	Nước		
Phương án 3	Bột coban-niken-sắt ở trạng thái hợp kim	1500	% trọng lượng	4,8	16,2	1,12	73,3		13767	1027
	Dung dịch thu được chứa các nguyên tố có giá trị cao	6720	g/l	10,31	35,42	2,31	0,0005		Mức tiêu thụ axit/sản phẩm đơn vị (N/Kg)	Mức tiêu thụ kiềm/sản phẩm đơn vị (N/Kg)
	Hiệu suất của các nguyên tố có giá trị cao hoặc trung bình		%	96,23	97,95	92,40			42,65	3,18

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp loại bỏ sắt và nhôm ra khỏi chất thải trên cơ sở sắt chứa các nguyên tố có giá trị cao bằng cách oxy hóa tự nhiên, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(1) nghiền bột: nghiền chất thải trên cơ sở sắt thành bột có cỡ hạt đi qua lỗ rây cỡ 40 mesh;

(2) khơi mào phản ứng: trộn đều bột đã nghiền và nước theo tỷ lệ trọng lượng của nước với bột nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5:1, và sau đó cho thêm axit với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1 mol H^+ /kg theo trọng lượng của bột chất thải kết hợp với khuấy đều;

(3) oxy hóa tự nhiên trong không khí: rải chất thải thu được từ bước (2) trong đồ chứa nông chịu được axit hoặc rải lên nền sạch chịu được axit, đảo chất thải này vài lần, và phun nước để duy trì độ ẩm của nó trong suốt quá trình thực hiện, đơn chất sắt, sắt (II) và các nguyên tố có giá trị cao được chuyển hóa thành các muối hoặc hydroxit hoặc oxit tương ứng bằng cách oxy hóa tự nhiên trong không khí cho đến khi tỷ lệ % sắt (II) trong tổng hàm lượng sắt giảm xuống thấp hơn 20% trọng lượng;

(4) hòa tan bằng axit, oxy hóa và thủy phân: cho nước và/hoặc phần nước lọc của quá trình rửa thu được từ bước (7) vào bình phản ứng cùng với khối chất thu được từ bước (3) kết hợp với khuấy, và gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, cho thêm axit và chất oxy hóa theo một số mẻ, duy trì độ pH cuối của phản ứng ở mức ≤ 2 , tiếp tục khuấy trong thời gian từ 0,5 đến 1 giờ trong điều kiện bảo toàn nhiệt, và kiểm tra để xác định rằng ion sắt (II) không có mặt;

(5) loại bỏ sắt và nhôm: khuấy khối chất thu được từ bước (4) trong điều kiện bảo toàn nhiệt, cho thêm từ từ chất kiềm để đạt được độ pH nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4,0, sau đó tiếp tục khuấy trong thời gian từ 20 đến 40 phút;

(6) lọc: lọc khối chất thu được từ bước (5) để thu được dung dịch chứa các

nguyên tố có giá trị cao mà sắt và nhôm đã được loại bỏ ra khỏi đó, tinh chế và tách tiếp nước lọc để thu được các sản phẩm tương ứng chứa các nguyên tố có giá trị cao;

(7) rửa: gia nhiệt phần cặn lọc thu được từ bước (6) và nước đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, khuấy, rửa và lọc, sau đó nước lọc của quá trình rửa này được tái sử dụng trong bước (4) và cặn lọc trở thành sản phẩm phụ.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, chất thải trên cơ sở sắt nêu trên là chất ở trạng thái hợp kim hoặc sắt (II), chứa sắt làm thành phần chính và còn chứa ít nhất một trong số các nguyên tố có giá trị cao, các nguyên tố có giá trị cao này được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tố đất hiếm, coban, niken, titan, crom, chì, bismut, đồng, mangan và kẽm.
3. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, tốt hơn nếu chất thải trên cơ sở sắt nêu trên có cỡ hạt đi qua cỡ lỗ rây nằm trong khoảng từ 40 đến 100 mesh.
4. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, axit nêu trên là axit clohydric hoặc axit sulfuric.
5. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, chất kiềm nêu trên là dung dịch amoniac và/hoặc hydroxit hoặc oxit của kim loại kiềm và/hoặc kim loại kiềm thổ.
6. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, chất oxy hóa nêu trên là clorat hoặc hypoclorit và/hoặc hydro peroxit.

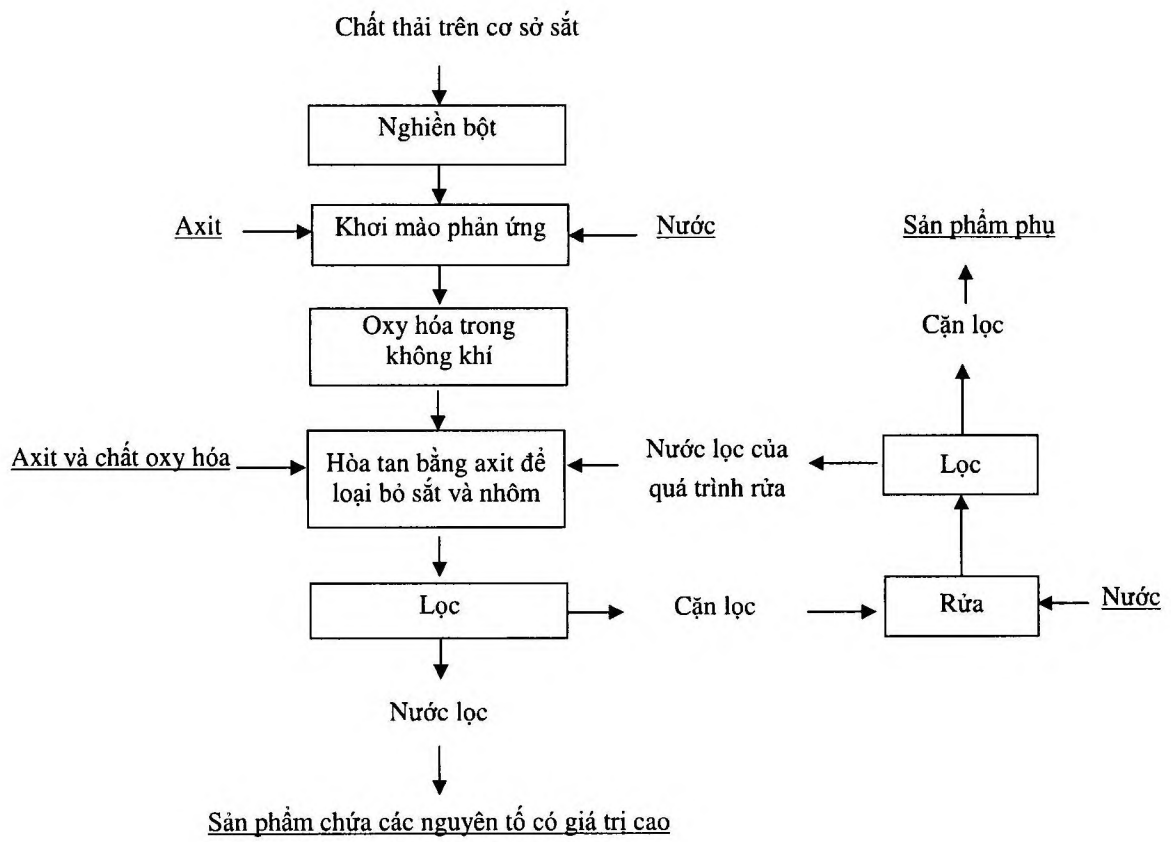


Fig.1