



VỀ NHỮNG PHƯƠNG PHÁP TÁI CHẾ VÀ TÁI SỬ DỤNG PHÉ THẢI NGÀNH KHAI THÁC VÀ CHẾ BIẾN KHOÁNG SẢN

Phạm Văn Luận*, Lê Việt Hà

Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Hà Nội, Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO

CHUYÊN MỤC: Công trình khoa học

Ngày nhận bài: 12/9/2023

Ngày nhận bài sửa: 20/9/2023

Ngày chấp nhận đăng: 25/9/2023

*Tác giả liên hệ:

Email: phamvanluan@humg.edu.vn

TÓM TẮT

Trong quá trình khai thác, tuyển và chế biến khoáng sản luôn tạo ra một lượng phế thải khổng lồ. Ở Việt Nam nói riêng và thế giới nói chung, phế thải ngành công nghiệp khai khoáng là một trong những thách thức lớn nhất đối với môi trường. Nếu không được quản lý đúng cách, những loại phế thải này có tác động tiêu cực đến môi trường và tạo thành mối nguy hiểm cho con người. Tuy nhiên, những thách thức về môi trường hoàn toàn có thể được giải quyết. Khi các ngành công nghiệp khai thác, tuyển và chế biến khoáng sản tích hợp lại tạo thành mô hình kinh tế tuần hoàn, nhằm phát triển quá trình sản xuất "không phế thải" thông qua tái chế và tái sử dụng các loại phế thải của ngành công nghiệp khai khoáng. Nói cách khác, phế thải của ngành công nghiệp khai khoáng phải được coi là nguồn tài nguyên thứ cấp có giá trị kinh tế. Báo cáo này, trình bày tổng quan về các nghiên cứu và những xu hướng mới trong tái chế và tái sử dụng phế thải của ngành công nghiệp khai khoáng trên thế giới. Từ đó đưa ra các định hướng, nhằm phát triển bền vững ngành công nghiệp khai thác và chế biến khoáng sản của Việt Nam.

Từ khóa: tái chế, tái sử dụng, phế thải công nghiệp khai khoáng, kinh tế tuần hoàn

@ Hội Khoa học và Công nghệ Mỏ Việt Nam

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phế thải của ngành công nghiệp khai khoáng là một trong những thách thức lớn nhất đối với môi trường. Nếu không được quản lý đúng cách, những phế thải này có thể tác động có hại và không thể phục hồi đối với môi trường và con người. Đặc biệt, ở Việt Nam, những loại phế thải này thường được xử lý tại các bãi chôn lấp, nên tạo ra những rủi ro nghiêm trọng cho môi trường. Để giảm thiểu tác động đến môi trường, đòi hỏi Nhà nước phải có một phương pháp quản lý phế thải tổng thể, kết hợp với giảm lượng phế thải phát sinh. Tái chế và tái sử dụng phế thải để tạo thành nền kinh tế tuần

hoàn là phương pháp hiệu quả nhất đang được thế giới áp dụng. Ngành công nghiệp khai khoáng có thể tích hợp tạo thành mô hình kinh tế tuần hoàn không phế thải, thông qua việc tái chế và tái sử dụng phế thải. Trên thực tế, phế thải ngành công nghiệp khai khoáng cần được coi là nguồn tài nguyên thứ cấp. Do đó, việc tăng cường tái chế và tái sử dụng các loại phế thải sẽ là mô hình phát triển bền vững cho ngành công nghiệp khai khoáng của Việt Nam.

Mô hình kinh tế tuần hoàn thể hiện trách nhiệm với môi trường và phát triển bền vững. Báo cáo này, trình bày những xu hướng mới và thực tế phát



triển của ngành công nghiệp tái chế trên thế giới. Nhằm cung cấp cho các nhà quản lý, các nhà hoạt động trong lĩnh vực khai khoáng ... những công nghệ mới đang được áp dụng cho công nghiệp tái chế. Từ đó, đưa ra các định hướng phát triển ngành công nghiệp tái chế của Việt Nam, nhằm phát triển bền vững ngành công nghiệp khai khoáng và tiết kiệm tài nguyên cho nước nhà.

2. DỮ LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phân loại phế thải ngành công nghiệp khai khoáng

Phế thải là một vấn đề phức tạp và mang tính chủ quan. Tuy nhiên, phế thải thường được nhiều cơ quan môi trường trên thế giới định nghĩa là *“bất kỳ chất nào bị thải bỏ, loại bỏ, bị thải loại, bị bỏ không mong muốn hoặc dư thừa dù có hoặc không nhằm đến mục đích thương mại hoặc tái chế”* [4].

Phế thải được tạo ra theo nhiều cách khác nhau, thành phần và khối lượng của nó phụ thuộc phần lớn vào các mô hình sản xuất, cơ cấu kinh tế và tiêu thụ. Phế thải có thể tồn tại ở thể rắn, lỏng và khí. Tuy nhiên, phế thải dưới bất kỳ hình thức nào, cũng là mối quan tâm lớn nhất của thế giới, nó là nguyên nhân gây ra những mối quan tâm về sức khỏe cộng đồng và môi trường. Những rủi ro về môi trường có thể bao gồm ô nhiễm nước ngầm, nước mặt và không khí. Vì vậy, những tác động của phế thải, đặc biệt là phế thải ngành khai thác và chế biến khoáng sản đang là mối quan tâm hàng đầu trên thế giới.

Phế thải ngành công nghiệp khai khoáng là một trong những loại phế thải lớn nhất trên thế giới và được coi là có ít hoặc không có giá trị kinh tế. Do đó, chúng thường được loại bỏ hoặc chôn lấp. Bảng 1 giới thiệu một số loại phế thải sinh ra trong ngành khai thác và chế biến khoáng sản [4].

Bảng 1. Các loại phế thải trong ngành công nghiệp khai khoáng

Loại phế thải	Đặc điểm
Đất đá phủ	Vật liệu đất đá được loại bỏ để tiếp cận các vỉa khoáng sản và thường được tích trữ. Đất đá phủ có khả năng gây ô nhiễm môi trường thấp, nhưng có thể liên quan đến hệ thống thoát nước axit.
Đá thải	Chứa các chất có ích ở hàm lượng rất thấp để thu hồi một cách kinh tế. Đá thải có thành phần khoáng vật, đặc tính hóa học và vật lý không đồng nhất do sự lắng đọng của các phế thải từ các khu vực khác nhau của mỏ. Tùy thuộc vào khoáng sản được khai thác, đá thải có thể hình thành sự thoát nước axit.
Đuôi thải nhà máy tuyển	Đuôi thải của nhà máy tuyển chứa các chất có ích và hóa học còn sót lại, thường được lắng đọng dưới dạng bùn trong các hồ chứa phế thải quặng đuôi.
Xỉ của nhà máy hòa luyện	Vật liệu giống thủy tinh hoặc vô định hình được sản xuất dưới dạng phụ phẩm trong quá trình nấu chảy và tinh luyện kim loại. Mặc dù một số xỉ như xỉ lò cao có thể lành tính với môi trường và được ứng dụng rộng rãi trong các ngành xây dựng và nông nghiệp, nhưng sự hiện diện của các kim loại nặng bị cuốn hoặc hòa tan gây ra những thách thức cho việc tái sử dụng.
Nước thải	Tạo ra từ một số quy trình sản xuất với các mức độ khác nhau về chất lượng và khả năng gây ô nhiễm môi trường. Điển hình như: nước mỏ; nước sử dụng trong nhà máy; nước của quá trình hòa tách (chứa khoáng chất hòa tan, hóa chất và kim loại); nước thải (nước đã xử lý thải vào nước mặt) và nước thoát từ mỏ (nước mặt hoặc nước ngầm có khả năng chảy ra từ mỏ).
Bùn thải	Cặn lắng hoặc bùn còn lại sau quá trình xử lý tại chỗ đối với nước thải và nước thải mỏ. Bùn có thể bị ô nhiễm bởi kim loại nặng và các hóa chất còn sót lại. Việc tái chế



Loại phế thải	Đặc điểm
	và thu hồi các kim loại có giá trị từ bùn thải đang được khám phá rộng rãi. Tùy thuộc vào quy trình, bùn thải có thể được xếp loại là vật liệu nguy hại.
Nước a xit thoát ra từ mỏ	Được tạo ra từ đá thải mỏ, phế thải quặng đuôi hoặc các hố kín tại mỏ đang hoạt động hoặc bị bỏ hoang và các công trình dưới lòng đất.
Khí thải dạng khí và dạng hạt	Khí thải trong khí quyển dưới dạng bụi hạt và khí độc như SO _x , NO _x , CO, CO ₂ , các hợp chất hữu cơ kim loại, polychlorinated-p-dibenzodioxins và dibenzofurans (PCCD / Fs) phát ra trong quá trình xử lý kim loại ở nhiệt độ cao. Những khí thải này được phân loại là vật liệu nguy hiểm ở hầu hết các nước do sự hiện diện của các kim loại nặng độc hại, các hợp chất cơ kim loại độc hại và PCCD / Fs.

2.2. Những xu hướng mới và thực tế xử lý phế thải ngành công nghiệp khai khoáng

2.2.1. Xử lý đất đá phủ, đá thải khai thác và đuôi thải nhà máy tuyển

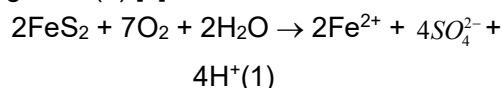
Theo Bảng 1, đá thải và đất đá phủ có nguồn gốc từ các vật liệu nằm bên trên khu vực khai thác được bóc tách để tiếp cận thân quặng. Những phế thải này thường không chứa chất có ích hoặc chứa chất có ích với hàm lượng thấp và được coi là không có giá trị kinh tế. Còn đuôi thải nhà máy tuyển là phần còn lại sau quá trình tuyển. Về cơ bản, phế thải nhà máy tuyển bao gồm đá, đất, dạng hạt với các hạt mịn đến siêu mịn. Đá thải, đất đá phủ và đuôi thải của các nhà máy tuyển có thành phần khoáng vật không đồng nhất, do sự lắng đọng của các phế thải phát sinh từ các khâu công nghệ khác nhau trong dây chuyền khai thác và chế biến khoáng sản. Hơn nữa, số lượng và độ phức tạp của chúng thay đổi đáng kể tùy thuộc vào loại thành phần có ích, phương pháp khai thác và chế biến được sử dụng. Vì vậy, phương pháp tái chế, tái sử dụng loại phế thải này phụ thuộc chủ yếu vào tính chất vật lý và hoá lý của chúng.

Trên thế giới loại phế thải này được sử dụng rộng rãi làm nguyên liệu thô cho xi măng, bê tông và cốt liệu. Đá thải và đất đá phủ cũng có thể được tái sử dụng làm tài nguyên thứ cấp, làm vật liệu lấp đầy, làm vật liệu che phủ cho các kho chứa phế thải và làm đất nền để phục hồi mỏ. Bùn thải của mỏ có thể được xử lý lại để thu hồi kim loại và hợp chất có ích, hoặc có thể được tái sử dụng làm chất kết tụ hoặc hấp phụ để loại bỏ phốt pho trong

nước thải, cũng như sử dụng làm các chất phụ gia cho đất nông nghiệp. Đuôi thải của nhà máy tuyển có thể được xử lý lại để thu hồi kim loại và hợp chất khác. Quặng đuôi giàu cát được trộn với xi măng làm chất lấp đầy trong các mỏ hầm lò. Phế thải giàu sét được sử dụng để sản xuất gạch, xi măng, gạch lát nền, thiết bị vệ sinh và đồ gốm. Ngoài ra, phế thải siêu mafic còn được sử dụng trong sản xuất thủy tinh và phế thải giàu phlogopit được sử dụng trong xử lý nước thải.

2.2.2. Thu hồi kim loại từ nước thải axit mỏ

Thoát nước a xit từ mỏ (AMD) là một vấn đề môi trường liên quan đến việc nước thải có tính a xit, sunphat và kim loại vào môi trường. AMD được tạo ra khi các khoáng chất mang sunfua như pyrit (FeS₂) tiếp xúc với oxy và nước, cũng như sự hiện diện của các vi sinh ưa axit. Nói chung, quá trình oxy hóa FeS₂ khi có oxy và nước diễn ra theo phương trình (1) [5]:



AMD cũng có thể được tạo ra từ nhiều nguồn khác nhau như đá thải mỏ, đuôi thải nhà máy tuyển hoặc trong các hố của các mỏ đang hoạt động, đóng cửa hoặc bị bỏ hoang. Thách thức lớn nhất đối với các quy trình xử lý AMD là phát sinh thêm các phế thải mới đòi hỏi phải xử lý hoặc tiêu hủy. Hơn nữa, bã sau xử lý vẫn còn chứa các chất phụ gia thêm vào trong quá trình xử lý.

AMD rất giàu sunphat kim loại hòa tan được hình thành từ quá trình oxy hóa pyrit và các khoáng vật sunfua khác như pyrotin, marcasit, chalcocit,



covellit, arsenopyrit và chalcopyrit. Nên cần phải có khâu công nghệ thu hồi kim loại trong quy trình xử lý AMD. Quy trình công nghệ kiểu này có các ưu điểm nổi bật như: giảm lượng bùn thải và muối hoà tan; giảm chi phí xử lý môi trường; tạo ra sản phẩm hàng hóa để bù đắp một phần chi phí xử lý AMD. Cho đến nay, việc loại bỏ hoặc thu hồi kim loại dưới dạng kết tủa hydroxit từ AMD bằng kiềm (như NaOH) là phương pháp được áp dụng rộng rãi nhất. Nhưng kỹ thuật này có một số nhược điểm như: tạo ra khối lượng lớn bùn đặc nguy hại và rất khó thực hiện việc chiết tách riêng từng kim loại từ dung dịch [6, 7].

Gần đây, các nhà khoa học có cái nhìn mới về mô hình xử lý AMD. Về cơ bản, các nghiên cứu đã chuyển sang hướng thu hồi các vật liệu có giá trị từ AMD, song song với việc khắc phục hậu quả ô nhiễm môi trường của nó. Ngoài các kim loại có giá trị, trong quá trình xử lý AMD còn thu được những sản phẩm khác có giá trị kinh tế. Ví dụ, trong quá trình xử lý AMD có thể thu được các sản phẩm khác như: lưu huỳnh, axit sunfuric, chất màu và sunfat kim loại; sản xuất điện năng; các hợp chất kiềm thổ như canxi các bonat và magie hydroxit; vật liệu xây dựng như thạch cao và xi măng; nguyên liệu sản xuất phân bón; chất hấp phụ được sử dụng trong xử lý nước thải đô thị và công nghiệp và các chất màu như ferrihydrit.

2.2.3. Thu hồi kim loại và tái chế bụi luyện kim

Bụi luyện kim bao gồm các hỗn hợp không đồng nhất của các oxit phức tạp có nguồn gốc từ cấp liệu bị cuốn vào khí thải từ các lò luyện và tinh chế. Khối lượng lớn các phế thải này được tạo ra trong các quá trình như: luyện gang bằng lò cao; chuẩn bị nguyên và nhiên liệu (luyện than cốc, thiêu kết ...); lò điện hồ quang (EAF); lò chuyển (BOF); luyện thép không gỉ; ... Các đặc tính hóa lý của bụi luyện kim rất khác nhau phụ thuộc vào quy trình và thông số công nghệ, quy trình vận hành và loại nguyên liệu thô được sử dụng. Ví dụ, để sản xuất ra 1 tấn thép kim loại nóng (tHM) sẽ tạo ra khoảng 7 - 45 kg bụi lò cao chứa từ 100 - 150 g Zn [4]. Những vật liệu này được xếp vào nhóm phế thải nguy hại, vì chúng chứa các kim loại độc hại như Pb, Cr, Zn và Cd. Do đó, chúng không thể được xử lý tại các bãi chôn lấp nếu chưa qua tiền xử lý. Mặc dù, những vật liệu này chứa nhiều kim loại có giá trị, nhưng việc tuần hoàn trong sơ đồ công nghệ thường bị hạn chế bởi khả năng tích tụ các hợp chất kim loại dễ bay hơi và có hại cho quá trình sản xuất. Để thu hồi các kim loại có giá trị từ bụi luyện kim thường dùng công nghệ hòa luyện và thủy luyện. Bảng 2 trình bày một số tính chất đặc trưng và các phương án tái chế áp dụng cho các loại bụi luyện kim [4].

Bảng 2. Đặc tính của bụi luyện kim và quy trình tái chế và giảm thiểu

Loại phế thải	Đặc tính	Quy trình tái chế và giảm thiểu	Khó khăn khi tái chế
Bụi lò cao	7-45 kg bụi/tấn gang lỏng (tHM); 100 -150 g Zn/tHM	Đóng bánh và tái chế trong chính quá trình sản xuất, làm nguồn bổ sung sắt và các bon	Khả năng tái chế bị hạn chế bởi sự tích tụ của các hợp chất kim loại dễ bay hơi, hợp chất hữu cơ kim loại, polychlorinated dibenzo-p-dioxin và dibenzofurans (PCDD/Fs) sinh ra trong quy trình công nghệ. Cần phải có hệ thống làm sạch sạch khí thải phức tạp nhưng khí thải vẫn có vấn đề cần phải xử lý.
Bụi luyện cốc	Chứa khoảng > 1 kg than cốc / tấn cốc	Phụ gia trong nhà máy thiêu kết làm nhiên liệu phụ và chất khử	
Thiêu kết quặng sắt	Thay đổi	Đóng bánh và tái chế trong chính quá trình sản xuất cũng làm các chất phụ gia, phụ trợ trong lò cao và lò điện hồ quang (EAFs).	



Loại phế thải	Đặc tính	Quy trình tái chế và giảm thiểu	Khó khăn khi tái chế
Bụi lò chuyển	14 – 143 kg bụi/ tấn thép lỏng; 0,75 – 24 kg Zn/ tấn thép lỏng	Đóng bánh và tái chế trong quá trình sản xuất. Thu hồi kim loại bằng cách sử dụng các quy trình hòa luyện, thủy luyện và plasma. Hóa rắn và ổn định bụi.	Vật liệu cần được kiểm soát, vì khả năng phát tán dài hạn của các kim loại độc trong bụi đã hóa rắn hoặc ổn định hầu như chưa được biết đến. Khả năng tái chế bị hạn chế bởi sự tích tụ của các hợp chất kim loại dễ bay hơi, hàm lượng kim loại có giá trị thay đổi, các đặc tính phức tạp của khoáng vật và hóa học trong bụi. Chi phí cho dây chuyền thu hồi kim loại từ bụi cao.
Bụi lò điện hồ quang	15 – 20 kg bụi/tấn thép. Hàng năm phát sinh trên 8,5 Mt		
Bụi khi làm thép không gỉ	10 – 70kg bụi/tấn thép		
Bụi khi luyện ferro Crom (HcFeCr)	18 – 25 kg bụi/ tấn HcFeCr	Hệ thống tái chế bụi tích hợp trong quy trình sản xuất. Giảm phát thải bụi bằng cách bắt buộc sử dụng các lò nung kín, kết tụ cấp liệu, sử dụng hệ thống làm sạch khí ướt phức tạp, kiểm soát chất lượng nguyên liệu thô và các thông số trong quy trình sản xuất.	Khả năng tái chế bị giới hạn bởi sự tích tụ của các hợp chất kim loại dễ bay hơi trong quy trình công nghệ và hàm lượng các kim loại có giá trị thay đổi. Khí thải chưa đáp ứng yêu cầu thải. Hệ thống làm sạch khí ướt phức tạp, tốn kém và không phải lúc nào cũng có sẵn.
Bụi khi luyện ferro mangan (HcFeMn)	Chứa đến 25% Mn và các kim loại bay hơi khác.		
Bụi khi luyện các kim loại cơ bản (Cu)	Chứa đến 30% Cu và một lượng lớn Fe, S, Zn, và các kim loại (As, Sb, Pb, Cd, Bi)	Bụi này đã được tái chế. Thu hồi kim loại bằng phương pháp hòa luyện, thủy luyện hoặc kết hợp cả hai.	Khả năng tái chế bụi của nhà máy luyện bị hạn chế bởi sự tích tụ của các kim loại độc dễ bay hơi như: As, Sb, Pb, Cd và Bi, hàm lượng kim loại thấp, các đặc tính khoáng vật và hóa học phức tạp của bụi.

2.2.3.1. Thu hồi kim loại và tái chế bụi luyện kim đen bằng công nghệ hòa luyện

Việc tái chế trực tiếp bụi luyện kim đen bị hạn chế bởi sự hiện diện của các hợp chất kim loại độc hại dễ bay hơi như Zn, Cd, As và Pb. Ví dụ, vì trong nguyên liệu sản xuất thường có thép mạ kẽm phế liệu nên trong sản xuất thép luôn tồn tại các hợp chất chứa Zn như zincit (ZnO) và đặc biệt là Franklinit (ZnFe₂O₄). Công nghệ hòa luyện để xử

lý bụi luyện kim đen xoay quanh quá trình khử Zn bằng các bon: ZnFe₂O₄(r) → ZnO(r) + Fe₂O₃(r) → Zn(k) + Fe(r) → ZnFe₂O₄ trong bụi. Kết quả là kẽm bay hơi, sau đó được thu hồi bằng các thiết bị ngưng tụ ở khâu sau. Ngày nay, phương pháp hòa luyện được áp dụng rộng rãi để tái chế bụi luyện kim đen, vì có tính khả thi về mặt kỹ thuật và kinh tế. Một số quy trình công nghệ hòa luyện để thu hồi kim loại và tái chế các loại bụi luyện kim cho ở Bảng 3 [4].

**Bảng 3. Một số quy trình công nghệ thu hồi kim loại và tái chế bụi luyện kim**

Công nghệ	Quy trình công nghệ	Sản phẩm
Lò quay (bụi chứa Zn), ví dụ FASTMET®, INMETCO®	Khử các bon ở trạng thái rắn và khử kẽm trong bụi sản xuất thép ở dạng viên bằng cách sử dụng lò quay (RHF) trong khoảng nhiệt độ 1200–1400°C. Bụi sau nung được xử lý để thu hồi kẽm.	Khí thô giàu ZnO
Premus®	Bụi của sản xuất thép được khử ở trạng thái rắn trong lò đa nhiệt (nhiệt trong khoảng 1000–1100°C) bằng than cốc hoặc than mịn, sau đó nấu chảy sắt nóng đóng bánh (HBI) trong lò EAF.	Khí thô giàu ZnO (Zn > 55%), nạp trực tiếp HBI vào EAF.
Lò đứng	Lò đứng sử dụng than cốc ở dạng tầng sôi để nấu chảy và khử bụi luyện thép trong khoảng nhiệt độ 1500–1600°C.	Khí thô giàu ZnO, kim loại nóng / thép thô và xỉ nghèo thân thiện với môi trường.
Oxyfines™	Quá trình oxy-nhiên liệu để nấu chảy bụi mịn trong khoảng nhiệt độ 1600–1700°C.	
Enviroplas™	DC - lò plasma hồ quang để nấu chảy-khử bụi mịn của luyện thép và luyện sắt trong khoảng nhiệt độ 1600–1700°C.	
OxyCup®	Lò đứng để khử và nấu chảy bụi luyện kim đen ở dạng kết tụ trong khoảng nhiệt độ 1500–1600°C.	
Waelz	Lò Waelz khử các oxit kim loại ở dạng viên bằng các bon ở nhiệt độ 1100-1200°C. Khi đó, các hợp chất của Zn và Pb sẽ bay hơi đi vào bụi lò. Bụi lò giàu ZnO và PbO tiếp tục được xử lý.	

2.2.3.2. Thu hồi kim loại và tái chế bụi luyện kim đen bằng công nghệ thủy luyện

Công nghệ hòa luyện có ưu điểm là quy trình đơn giản, thu hồi nhanh, công suất lớn, ... khi xử lý bụi luyện kim chứa nhiều kẽm ở dạng $ZnFe_2O_4$. Tuy nhiên, công nghệ này rất nhạy cảm về chi phí sản xuất vì yêu cầu nhiệt năng cao, hệ thống thu gom bụi phức tạp và hệ thống thu hồi kim loại dễ bay hơi từ khí thải. Do đó, ngày nay công nghệ thủy luyện đang dần thay thế hỏa luyện trong quy trình xử lý bụi luyện kim. Công nghệ thủy luyện có những ưu điểm cơ bản như: dây chuyền công nghệ linh hoạt, phù hợp với nhiều quy mô sản xuất, chi phí đầu tư thấp và ít hoặc không có những rủi ro về môi trường liên quan đến khí thải, bụi và tiếng ồn. Tuy nhiên, công nghệ thủy luyện đòi hỏi phải quản lý cẩn thận nước thải và các giải pháp xử lý

nước thải. Ngoài ra, việc áp dụng công nghệ thủy luyện trong xử lý bụi luyện kim cũng gặp nhiều trở ngại, vì đặc tính vật lý, hóa học và thành phần phức tạp của bụi. Ví dụ, hầu hết kẽm trong bụi lò EAF đều tồn tại ở dạng Franklinit ($ZnFe_2O_4$) ổn định và không hòa tan trong hầu hết các môi trường có tính axit, kiềm và chelat ở điều kiện thường. Hơn nữa, các quy trình công nghệ thủy luyện sử dụng dung môi hòa tách là axit, kiềm hoặc chelat có độ hòa tan chọn lọc kém, nên thường hòa tan nhiều kim loại khác. Vì vậy, làm tăng độ phức tạp của quy trình làm sạch dung dịch.

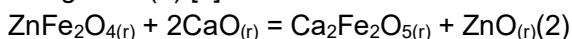
2.2.3.3. Xu hướng mới trong tái chế, tái sử dụng bụi của nhà máy luyện kim

a) Tiền xử lý và hòa tách bụi luyện kim đen

Do sự hiện diện của $ZnFe_2O_4$ trong bụi nên có rất nhiều khó khăn khi hòa tách bụi trong môi



trường thông thường. Gần đây, một số nghiên cứu đã tập trung vào quá trình tiền xử lý nhiệt đối với bụi chứa Zn trước khi hòa tách. Chairaksa-Fujimoto và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc bổ sung CaO đến sự chuyển hóa của ZnFe₂O₄ trong bụi lò EAF công nghiệp. Các tác giả khẳng định rằng ZnFe₂O₄ có thể bị phân hủy bằng cách xử lý nhiệt trong phạm vi nhiệt độ 900 –1100 °C khi có mặt của CaO. Phản ứng theo phương phân cực tạo ra ZnO và Ca₂Fe₂O₅, như được trình bày trong phương trình (2) [1]:



Dựa trên tính khả thi về mặt nhiệt động học của phản ứng (2) ở các nhiệt độ được khảo sát, các tác giả đã chứng minh rằng 100% ZnO có thể được hòa tách chọn lọc trong môi trường axit hoặc kiềm thông thường sau 4 giờ. Vì khả năng hòa tan của sắt và canxi không đáng kể trong các điều kiện thí nghiệm, nên dư lượng Ca₂Fe₂O₅ có thể được sử dụng làm chất trợ dung khử photpho trong quá trình luyện thép.

b) Hòa tách bụi bằng dung môi không chứa nước

Để tăng khả năng hòa tách và tính chọn riêng, việc sử dụng các dung môi hữu cơ như: chất lỏng ion, dung môi hỗn hợp eutectic (DES), dung môi hữu cơ và carbon dioxide siêu tới hạn đã được nhiều nhà nghiên cứu dùng để hòa tách kim loại. Trong những năm gần đây, chất lỏng ion (dạng ion protic) và các axit cacboxyl thể lỏng chứa ion được nhiều nhà nghiên cứu dùng để hòa tách kim loại từ quặng và phế thải. Chất lỏng ion ngày càng được sử dụng rộng rãi do không bay hơi, độc tính thấp, độ dẫn ion tốt và vùng thế điện hóa rộng. Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã sử dụng chất lỏng ion 1-butyl- 3-metyl-imidazolium hydro sulphat (bmim⁺(HSO₄⁻)) với sự có mặt của chất oxy hoá

hydrogen peroxide (H₂O₂) và kali peroxymonosulfate (oxone) để hòa tách phế thải đồng thau có chứa 3,4% Al; 5,81% Ca; 22% Cu; 12,17% Si và 53,92% Zn. Kết quả nghiên cứu cho thấy 50% thể tích [bmim⁺] HSO₄⁻ phân ly trong dung môi, đây là một chất lỏng ion hiệu quả để hòa tách tro đồng, ngay cả khi không sử dụng bất kỳ chất oxy hóa nào thì hiệu suất hòa tách vẫn lên đến 99% đối với Zn và 24,82% đối với Cu. Các nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng kẽm nguyên chất trong phế thải đồng thau có thể được thu hồi bằng cách hòa tách trong chất lỏng ion axit bronsted, rồi điện phân dung dịch để thu hồi kẽm.

Nhiều ôxit kim loại tan tốt trong dung môi eutectic gốc choline clorua (HOC₂H₄N(CH₃)₃⁺Cl⁻) ở nhiệt độ thấp. Các ôxit ZnO, PbO₂ và Cu₂O tan đáng kể trong dung môi urê / choline clorua eutectic (tỷ lệ 2:1) ở 60°C. Trong khi đó, ở điều kiện này các ôxit nhôm và sắt có độ hòa tan rất thấp (xem Bảng 4). Một vài công nghệ khác sử dụng dung môi không chứa nước để xử lý phế thải ngành luyện kim được trình bày trong Bảng 5.

Bảng 4. Độ hòa tan của các oxit kim loại trong eutectic urê / choline clorua 2:1 ở 60°C

Oxit kim loại	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Độ hòa tan, ppm
Al ₂ O ₃	2045	<1
CaO	2580	6
CuO	1326	470
Cu ₂ O	1235	8725
Fe ₂ O ₃	1565	49
Fe ₃ O ₄	1538	40
MnO ₂	535	493
NiO	1990	325
PbO ₂	888	9157
ZnO	1975	8466

Bảng 5. Một số công nghệ mới trong tiền xử lý và sử dụng dung môi không chứa nước

Cách tiếp cận	Những phát hiện chính
Hòa tách bụi lò cao bằng axit cacboxylic và các dung môi không chứa nước	Sử dụng dung môi không chứa nước để chiết xuất chọn riêng Zn lên đến 85,7% bằng cách sử dụng axit prop-2-eonic. Mức độ hòa tan sắt tối thiểu (khoảng 8,5% Fe). Khử độc bã và nước thải bằng chất nền oxit sắt.



Cách tiếp cận	Những phát hiện chính
Hòa tách chọn lọc các nguyên tố đất hiếm (REE) từ cặn bauxit bằng các chất lỏng kỵ nước chứa nhóm chức phân ly.	Hòa tách có chọn lọc các oxit kim loại bằng các chất lỏng ion theo nhiệm vụ cụ thể của các nhóm chức cacboxyl. Mức độ hòa tan 70-85% REE từ cặn bauxit bằng chất lỏng ion betainium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (HbetTf2N) (ở 150°C, thời gian hòa tách 4 giờ và nồng độ bùn 10%), tiếp theo chiết ly trong dung dịch axit ở nhiệt độ phòng. Hòa tan ($t > 55^\circ\text{C}$): $6\text{HbetTf}_2\text{N} + \text{REE}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{REE}(\text{bet})_3(\text{Tf}_2\text{N})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (3)$ $\text{REE}(\text{bet})_3(\text{Tf}_2\text{N})_3 + 3\text{HCl}_{(l)} \rightarrow \text{REECl}_{3(l)} + 3\text{HbetTf}_2\text{N} \quad (4)$ Khả năng hòa tan của kim loại được tăng cường nhờ kiểm soát nhiệt độ và pH. Các kim loại Ca, Na và Al cũng bị hòa tan, còn Fe, Si và Ti hòa tan rất thấp, nên nâng cao tính chọn riêng của quá trình hòa tách.
Xử lý bùn của máy lọc khí lò luyện chì bằng phương pháp thủy luyện từng bước trong dung dịch NaCl và NaClO ₃ để thu hồi Pb, Se và Hg	Dùng NaCl để hòa tách và chiết Pb. Sử dụng CaO để kết tủa và làm giàu Se và Hg, sau đó từng bước hòa tách Se và Hg trong HCl và natri clorat, rồi kết tủa để thu hồi các nguyên tố riêng lẻ có độ tinh khiết cao (Pb, Hg và Se).
Trích ly thủy nhiệt để thu hồi Zn từ ZnFe ₂ O ₄ trong bụi lò EAF bằng cách sử dụng hỗn hợp sắt clorua hexahydrat	Sử dụng hỗn hợp sắt clorua hexahydrat để hòa tan có chọn lọc Zn và Pb từ bụi lò EAF, sau đó hòa tách ZnCl ₂ trong môi trường nước: $2(\text{FeCl}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 3\text{ZnFe}_2\text{O}_{4(r)} \rightarrow 4\text{Fe}_2\text{O}_{3(r)} + 3\text{ZnCl}_{2(r)} + 12\text{H}_2\text{O} \quad (5)$ Sau quá trình khử độc, bã thải oxit sắt có thể được sử dụng làm chất trợ dung hoặc nguyên liệu thô trong sản xuất thép.
Bụi lò EAF chứa ZnFe ₂ O ₄ được tiền xử lý bằng CaO, sau đó hòa tách bằng NH ₄ Cl để trích ly Zn	Hiệu suất trích ly Zn trên 80% từ ZnFe ₂ O ₄ được xử lý bằng CaO (Phương trình (2)) sau đó hòa tan ZnO bằng NH ₄ Cl 2M, (70°C, tỷ lệ R/L 1:300, 2 giờ) theo phản ứng: $\text{ZnO}_{(r)} + 2\text{NH}_4\text{Cl}_{(l)} \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad (6)$ Khả năng hòa tách hạn chế của Ca và tính tan không đáng kể của Fe để tạo ra bã thải Ca ₂ Fe ₂ O ₅ trở có thể sử dụng làm chất trợ dung trong luyện gang và thép.
Thu hồi kim loại từ bụi lò EAF bằng cách sử dụng chất lỏng ion (eutectic sâu)	Sử dụng chất lỏng ion choline clorua và urê trong quá trình hòa tách chọn lọc Zn và Pb từ hỗn hợp các chất nền oxit kim loại và cho ra bã thải các oxit sắt và aluminosilicat không hòa tan có thể tái chế.
Hòa tách chọn lọc và thu hồi Bi ₂ O ₃ từ bụi lò chuyển của nhà máy luyện đồng	Hiệu suất hòa tách trên 90% Bi dưới dạng Bi ₂ O ₃ từ bụi đồng đã được xử lý sơ bộ bằng cách sử dụng H ₂ SO ₄ và NaCl, tiếp theo là quá trình thủy phân BiCl ₃ từ dung dịch để tạo thành Bi ₂ O ₃ rắn tinh khiết: $\text{Bi}_2\text{O}_{3(r)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(dd)} \rightarrow \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_{3(r)} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (7)$ $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_{3(r)} + 6\text{HCl} \rightarrow \text{BiCl}_{3(dd)} + 2\text{Na}_2\text{SO}_{4(r)} \quad (8)$ $\text{BiCl}_{3(dd)} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{T}^\circ\text{C}} \text{BiOCl}_{(r)} + 2\text{HCl}_{(l)} \quad (9)$ $\text{BiOCl}_{(r)} + 2\text{NaOH}_{(l)} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_{3(r)} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \quad (10)$



c) Tổng hợp vật liệu cấu trúc và chức năng từ bụi

Hiện nay, có nhiều nghiên cứu đang được tiến hành để tăng giá trị của bụi bằng cách kết hợp các vật liệu này để tổng hợp thành các vật liệu cấu trúc và chức năng như: thủy tinh, gốm sứ và sắt từ mềm. Hầu hết các nghiên cứu đã chứng minh khả năng tổng hợp thành vật liệu ferrit tính từ mềm (MFe_2O_4 , với M là Ni, Cr, Zn, Mn, v.v.) từ phản ứng ở trạng thái rắn, thiêu kết, ép nóng hoặc hóa rắn bụi luyện kim. Năm 2017, Wang và các cộng sự đã

đề xuất một quy trình tổng hợp vật liệu ferrit Ni-Zn có cường độ từ hóa cao (M_s khoảng $60,5 \text{ emug}^{-1}$) và lực khử từ thấp (H_c khoảng $49,8 \text{ Oe}$) từ phản ứng ở trạng thái rắn của bụi lò EAF bằng $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ở 1100°C trong 2 giờ [8]. Ngoài ra, còn có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc tổng hợp vật liệu nano lõi từ $Fe_3O_4 - TiO_2$ từ bụi lò EAF với mức độ siêu thuận từ và hoạt tính quang xúc tác cao sử dụng để phân hủy oxy hóa học (COD) trong nước thải nhà máy thép. Một số quy trình mới đang được sử dụng để tổng hợp vật liệu cấu trúc và chức năng từ bụi luyện kim cho ở Bảng 6.

Bảng 6. Một số cách tiếp cận mới nhằm tăng giá trị của bụi luyện kim màu

Cách tiếp cận	Nội dung của quy trình
Hành vi nhiệt và hóa của các loại thủy tinh khác nhau trong tro bay luyện thép và chuyển chúng thành gốm thủy tinh	Tổng hợp thủy tinh trơ về mặt hóa học và thủy tinh màu từ hỗn hợp 10% tro bay luyện thép, hệ thống gốm thủy tinh CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ và các loại vật liệu vô cơ khác.
Ổn định các cấu tử niken từ bụi aluminat và ferrit và khảo sát hành vi hòa tách của chúng	Thiêu kết ($600-1480^\circ\text{C}$; 3 giờ) bùn thải chứa niken, niken liên kết trong niken aluminat ($NiAl_2O_4$) và niken ferrit ($NiFe_2O_4$) được ổn định và độc tính hòa tách thấp (TCLP).
Tổng hợp vật liệu ferrit mangan từ tính từ quặng mangan hàm lượng thấp	Tổng hợp ferrit mangan có từ tính (gần $27,24 \text{ emug}^{-1}$) từ quặng Mn hàm lượng thấp bằng quá trình hòa tách axit oxy hóa, đồng kết tủa và nung ($1000-1200^\circ\text{C}$).
Gốm kết cấu làm từ đất sét và bụi lò luyện thép	Tổng hợp vật liệu gạch và gạch rỗng đạt tiêu chuẩn TCLP từ hỗn hợp đất sét nung kết chứa tới 20% trọng lượng bụi lò EAF ở 1100°C .
Gốm cấu trúc từ đất sét và bụi lò EAF	Tổng hợp gốm cấu trúc có chứa đến 5% trọng lượng bụi EAF có các tính chất hóa học, cơ học tốt và TCLP thấp.
Tái chế bụi lò EAF thành gốm	Tổng hợp gốm nung từ hỗn hợp bụi lò EAF và đất sét tự nhiên với các chỉ tiêu khoáng vật học và cơ lý phù hợp cho các ứng dụng xây dựng dân dụng.
Tổng hợp hạt nano $Fe_3O_4 - TiO_2$ lõi từ tính từ bụi lò EAF	Tổng hợp vật liệu nano $Fe_3O_4 - TiO_2$ từ bụi lò EAF với mức độ siêu từ tính và hoạt tính quang xúc tác để phân hủy oxy hóa học (COD) trong nước thải nhà máy thép.
Tổng hợp vật liệu ferrit Ni-Zn từ bụi lò EAF chứa Zn đã qua xử lý	Quy trình một bước để tổng hợp các ferrit Ni-Zn với cường độ từ hóa cao (M_s khoảng $60,5 \text{ emug}^{-1}$) và lực khử từ thấp (H_c khoảng $49,8 \text{ Oe}$) từ phản ứng ở trạng thái rắn của bụi EAF với $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tại 1100°C trong 2 giờ.



2.3.4. Thu hồi kim loại, tái chế và tái sử dụng xỉ luyện kim

Xỉ luyện kim được tạo ra trong quá trình hòa luyện và tinh luyện kim loại. Tùy thuộc vào quy trình và điều kiện công nghệ, xỉ luyện kim chứa một lượng đáng kể các kim loại bị cuốn hoặc hòa tan, có thể gây nguy hại lâu dài đến môi trường. Ví dụ, crom trong thép không gỉ và xỉ hợp kim ferrocrom có thể gây ra các vấn đề môi trường nghiêm trọng,

vì crom dễ bị hòa tan tạo ra crom hóa trị 6 có tính linh động và độc tính cao. Bảng 7 giới thiệu một số khả năng và những khó khăn trong việc tái chế, tái sử dụng xỉ luyện kim [4]. Một số nhà nghiên cứu đã tập trung vào sử dụng xỉ luyện kim trong các lĩnh vực khác nhau của nền kinh tế. Đặc biệt, có nhiều nghiên cứu sâu về việc sử dụng xỉ luyện kim để làm vật liệu xây dựng, sản xuất gốm sứ, các vật liệu chức năng và vật liệu tạo gen.

Bảng 7. Đặc tính và khả năng tái chế, tái sử dụng của các loại xỉ luyện kim

Loại xỉ	Thành phần khoáng vật điển hình	Khả năng tái chế và tái sử dụng
Xỉ lò cao	Hệ CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ . Thành phần khoáng vật kết tinh chủ yếu bao gồm mellilit (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ - Ca ₂ Al ₂ SiO ₇), và merwinite (Ca ₃ MgSi ₂ O ₈)	Tạo hạt và sử dụng làm chất phụ gia trong xi măng Pooc-lăng, geopolyme, và các chất hấp thụ khác. Làm nguội chậm và sử dụng làm cốt liệu xây dựng và kết tụ đất.
Xỉ lò EAF	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ ; β-Ca ₂ SiO ₄ ; (Mg, Mn)(Cr, Al, Fe) ₂ O ₄ dung dịch rắn spinel; CaAl ₂ SiO ₆ ; (Fe, Mg, Mn)O; Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅ dung dịch rắn loại wüstit.	Các cấu tử hợp kim hòa tan hoặc cuốn theo xỉ. Hàm lượng tạp chất cao khó cho tinh chế xỉ. Được tái chế bằng cách nấu chảy để làm chất trợ dung. Xây dựng quy trình công nghệ thu hồi kim loại và làm sạch xỉ. Sự hiện diện của một lượng lớn các nguyên tố hợp kim độc hại như: Cr và Ni nên gây khó khăn khi sử dụng chúng trong lĩnh vực khác.
Xỉ luyện thép	α-Ca ₂ SiO ₄ ; Ca ₂ Fe ₂ O ₅ ; β-Ca ₂ SiO ₄ ; FeO - MnO - MgO dung dịch rắn; Ca ₃ SiO ₅ ; MgO; dung dịch rắn wüstite.	
Xỉ thép không gỉ (AOD)	FeCr ₂ O ₄ ; FeFe ₂ O ₄ ; dung dịch rắn Ni - Cr - Fe; Ca ₂ SiO ₄ ; CaF ₂ ; Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ ; Ca ₂ SiO ₄ ; Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂ ; MgO; Hợp kim Fe - Cr; Hợp kim Fe - Ni	
Xỉ luyện PMG và lò chuyển	Fayalitic (2FeO.SiO ₂) trộn lẫn với một số magnetit hòa tan. Crom tồn tại dưới dạng các spinel (Fe, Mg)Cr ₂ O ₄ , đặc biệt là trong các lò nấu luyện quặng tinh.	Làm sạch xỉ và thu hồi kim loại. Sự tích tụ Cr ₂ O ₃ trong quá trình xử lý dưới dạng các spinel (Fe, Mg)Cr ₂ O ₄ trong lò nấu luyện quặng tinh làm hạn chế khả năng tái chế và tái sử dụng.
Xỉ luyện kim loại cơ bản (Cu, Ni)	Hệ xỉ Fayalitic (2FeO.SiO ₂) và FeO-CaO-SiO ₂ với một số magnetit hòa tan.	Làm sạch xỉ và thu hồi kim loại. Xỉ chuyển đổi có thể tái chế dưới dạng chất trợ dung cho nấu chảy trước và cho nấu luyện.
Xỉ ferro	Xỉ HcFeCr: Hệ Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ chứa nhiều pha khác nhau như MgO - MgO.Al ₂ O ₃ -2MgO.SiO ₂ -2CaO.SiO ₂ , MgO.Cr ₂ O ₃ , (Mg ₂ (Cr, Al, Si) ₂ O ₆).	Làm sạch xỉ và thu hồi kim loại. Khả năng hòa tan, tính linh động và độc tính cao của các loại Cr hóa trị 6 bị cuốn vào hoặc hòa tan trong xỉ làm hạn chế các cơ hội tái sử dụng.



Nhiều nghiên cứu trước đây không chú trọng nhiều đến sự tích hợp toàn diện giữa các đặc tính cần thiết của xỉ đối với hiệu suất của quá trình luyện và tác động của xỉ tới môi trường sau khi hóa rắn và thải bỏ. Tức là, chỉ quan tâm đến việc tạo ra xỉ để nâng cao hiệu suất luyện, mà không quan tâm đến tác động môi trường của xỉ thải. Nhưng đến nay, các nghiên cứu trong ngành luyện kim đã chuyển hướng sang cả kỹ thuật trong và sau quá trình xử lý các đặc tính của xỉ để đạt được hiệu quả luyện kim, hiệu suất sử dụng năng lượng trong lò và tạo ra xỉ thân thiện với môi trường.

2.3.4.1. Công nghệ ổn định cấu trúc và thay đổi đặc tính xỉ nhằm tái chế xỉ thân thiện môi trường

Những nghiên cứu về ổn định các kim loại độc hại bị hòa tan hoặc cuốn theo xỉ đã được nhiều tác giả quan tâm trong những năm gần đây. Kühn và Mudersbach đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc bổ sung MgO, Al₂O₃ và FeO vào xỉ ở nhiệt độ cao. Các tác giả đã phát hiện ra rằng việc bổ sung các hợp chất này trước khi kết tinh xỉ ở nhiệt độ cao đã làm giảm khả năng hòa tan của kim loại crom vào xỉ khi đông đặc [2]. Ví dụ, khi bổ sung CaO / SiO₂ (tỷ lệ 1:1) và MgO vào quá trình kết tinh của hệ xỉ CaO-SiO₂-Cr₂O₃-CaF₂-MgO đã thu được xỉ đông đặc chứa chủ yếu các spinel khó tan MgCr₂O₄ và chứa không đáng kể các pha dễ tan CaCr₂O₄ và Ca₅(CrO₄)₃F. Khả năng tan thấp của hệ xỉ được ổn định bởi MgO về bản chất là do sự chiếm ưu thế của các spinel MgCr₂O₄, có chức năng liên kết Cr trong spinel ổn định. Ngoài ra, việc bổ sung alumin vào xỉ nóng chảy cũng mang lại hiệu quả trong việc liên kết crom trong spinel MgAl₂O₄-MgCr₂O₄ ổn định.

Các nghiên cứu nổi bật từ trước đến nay ủng hộ giả thuyết: các đặc tính hóa lý của xỉ ở trạng thái nóng chảy có thể điều chỉnh để thu được xỉ luyện kim có cấu trúc và thành phần ổn định thân thiện với môi trường, phù hợp cho quá trình tái sử dụng và tái chế xỉ. Về bản chất, công nghệ can thiệp vào xỉ là một cách tiếp cận đầy hứa hẹn để kiểm soát các đặc tính đông đặc và kết tinh của xỉ nhằm cải thiện khả năng tương thích với môi trường. Kỹ

thuật tạo xỉ có thể cải thiện tính thân thiện với môi trường thông qua việc liên kết các loại kim loại độc hại trong các pha spinel ổn định. Tóm lại, các mục tiêu của kỹ thuật tạo xỉ có thể đạt được bằng cách tích hợp các khía cạnh sau: quá trình xử lý sau tháo xỉ; quá trình đông đặc và kết tinh xỉ; xác định thành phần khoáng và các hợp kim bị cuốn vào trong xỉ; đánh giá hiệu quả của các phương pháp xử lý dựa trên chỉ tiêu TCLP của xỉ dùng một lần hoặc tái sử dụng và tương quan giữa quy trình công nghệ, cấu trúc và tính chất của xỉ với khả năng tái chế và hiệu quả môi trường.

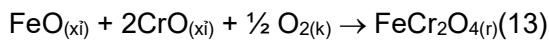
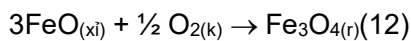
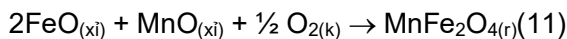
2.3.4.2. Công nghệ ổn định cấu trúc và đặc tính của xỉ để thu hồi kim loại

Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã sử dụng phương pháp tuyển vật lý để thu hồi kim loại từ xỉ. Khi kiểm soát được đặc tính đông đặc và kết tinh của xỉ, có thể điều chỉnh sự phát triển xỉ ở các giai đoạn nhất định theo đặc tính mong muốn và cần thiết cho việc thu hồi kim loại từ xỉ. Điều này có nghĩa là các kim loại hoặc hợp kim ở các pha rời rạc trong xỉ làm nguội nhanh có thể sử dụng phương pháp tuyển vật lý để phân tách ra khỏi xỉ. Trên thực tế, việc thu hồi các kim loại và hợp kim bị hòa tan hoặc cuốn theo xỉ có thể được tăng cường bằng kỹ thuật tiền xử lý xỉ ở giai đoạn xỉ nóng, để thay đổi các đặc tính cấu trúc vi mô của xỉ trong quá trình kết tinh và hóa rắn. Cách tiếp cận này dựa trên giả thuyết rằng: các pha nhất định với các đặc tính mong muốn trong xỉ đông đặc có thể được điều chỉnh và duy trì trong quá trình đông đặc để tạo điều kiện tốt cho việc tách chúng khỏi xỉ đông đặc.

Sự hình thành trong xỉ một số pha có từ tính cao được tạo ra bằng cách xử lý hóa rắn xỉ sau lò nung. Dựa trên tính chất từ của các vật liệu ferrite (MFe₂O₄, với M là Mn, Ni, Cr, Mo, v.v.) được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau trong xỉ kết tinh, chúng có thể được tách khỏi các phần không từ bằng phương pháp tuyển từ. Nói cách khác, việc biến đổi các hợp chất nghịch từ của các kim loại chuyển tiếp trong xỉ thành ferrit từ tính cao bằng quá trình đông đặc và kết tinh có kiểm soát



của xỉ nóng chảy là một phương pháp đầy hứa hẹn để tăng khả năng thu hồi các hợp kim có giá trị từ xỉ luyện thép. Chẳng hạn như $MnFe_2O_4$ và $(Mg, Fe, Mn)O$ trong xỉ kết tinh có từ tính có thể được tách khỏi các thành phần không từ tính của xỉ luyện thép. Ví dụ, công nghệ xử lý xỉ bao gồm quá trình oxy hóa xỉ $CaO-FeO-SiO_2$ trong không khí và nóng chảy xỉ $CaO-FeO-SiO_2-MnO-Cr_2O_3$ để kết tủa các ferrit. Sau đó thu hồi ferrit bằng phương pháp tuyển từ. Các phản ứng oxy hóa xảy ra theo các phương trình (11, 12 và 13):



Dựa trên khả năng nhiệt động học của quá trình biến đổi pha trong xỉ lỏng được cho trong các phương trình (11-13), Shatokha và cộng sự cũng đã nghiên cứu thu hồi chọn riêng sắt và mangan từ xỉ $CaO-SiO_2-FeO$ và $CaO-SiO_2-FeO-MnO$ bị oxy hóa [6]. Cho đến nay, các nghiên cứu đã làm rõ giả thuyết: các kim loại chuyển tiếp ổn định được tạo ra trong xỉ lỏng, sau khi đông đặc có thể tách ra khỏi xỉ đông đặc bằng phương pháp tuyển từ.

2.3.4.3. Tổng hợp vật liệu chức năng từ xỉ rắn

Xỉ luyện kim có tiềm năng lớn để làm nguyên liệu sản xuất các vật liệu chức năng như gốm thủy tinh nung kết, gốm xốp, gạch gốm, zeolit có chức năng xử lý nước thải, vật liệu chịu lửa và một số ứng dụng khác. Cho đến nay, vật liệu chức năng gốm, sứ, thủy tinh nung kết đang là những lựa chọn thay thế cho sản xuất gốm thủy tinh thông thường với chi phí thấp. Những vật liệu này có nhiều ứng dụng mới trong các ngành công nghiệp: xúc tác; cách nhiệt; hỗ trợ kết cấu nhẹ; đồ nấu ăn; gạch men và các ứng dụng quân sự. Việc sản xuất gốm thủy tinh nung kết với các đặc tính chức năng như hoạt tính xúc tác, tính chất quang và điện, cũng như các tính chất cơ học mong muốn từ xỉ luyện kim dựa trên hệ $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-FeO_x$ đang được các nhà nghiên cứu quan tâm trong những năm gần đây. Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã chứng minh: việc kết hợp xỉ luyện kim vào gốm thủy tinh chức năng không chỉ làm tăng khả

năng tái chế với chi phí thấp và tăng cơ hội tái sử dụng của xỉ, mà còn dẫn đến việc hình thành các pha ổn định với độ tinh hòa tan thấp. Ví dụ, việc bổ sung MgO / Al_2O_3 (tỷ lệ 1:1 hoặc 1:2) vào quá trình kết tinh xỉ đã làm tăng tính cơ học và ổn định crom trong gốm thủy tinh tổng hợp từ xỉ lò EAF.

2.3.4.4. Tổng hợp các zeolit chức năng từ xỉ

Zeolit là chất rắn xốp dạng tinh thể với hệ thống lỗ và kênh phức tạp, khoảng cách giữa các phân tử nằm trong khoảng từ 0,3 đến 3nm. Về cơ bản, zeolit là các aluminosilicat tinh thể liên kết ion với các nguyên tố nhóm I hoặc nhóm II. Cấu trúc của zeolit bao gồm một khung với các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ và $[AlO_4]^{5-}$ liên kết với nhau bằng cách chia sẻ các nguyên tử oxy ở các góc. Những vật liệu này thường được sử dụng làm chất hấp thụ và chất xúc tác. Li và cộng sự đã nghiên cứu quá trình tổng hợp natri aluminat ($6Na_2O.6Al_2O_3.12SiO_2$) và zeolit sodalite ($4Na_2O.3Al_2O_3.6SiO_2$) từ xỉ lò EAF mang tiền chất Ti. Hiệu quả của zeolit tinh thể tổng hợp từ các thông số khảo sát ở tỷ lệ mol SiO_2 / Al_2O_3 (2:1) và H_2O / Na_2O (100:1), nhiệt độ thủy nhiệt ($140^\circ C$) và thời gian (3 giờ), được đánh giá thông qua việc sử dụng zeolit để loại bỏ các ion Cu^{2+} khỏi các dung dịch nước [3]. Ngoài ra, còn có thể tổng hợp hydrotalcite ($Mg_3Al(OH)_8Cl.2H_2O$, $Mg_6Al(OH)_{16}CO_3.4H_2O$) và zeolit từ xỉ lò cao để làm vật liệu hấp thụ của các ion photpho. Hiệu suất hấp phụ ion photpho của hydrotalcit và zeolit được tổng hợp lần lượt là 40 mg và 333 mg photpho/gam, cao hơn nhiều so với 1,5 mg photpho/gam đối với xỉ thô. Do đó, việc tổng hợp các zeolit chức năng từ xỉ luyện kim sẽ mang lại cơ hội sử dụng các vật liệu này với chi phí thấp.

3. KẾT LUẬN

➤ Sự phát triển nhanh và mạnh của nhiều ngành công nghiệp trong nước trong những năm qua, đã kéo theo nhu cầu về các khoáng sản thô và tinh ngày càng tăng. Đây chính là cơ hội để thúc đẩy ngành công nghiệp khai khoáng và chế biến khoáng sản của Việt Nam phát triển. Tuy nhiên, mô hình tuyến tính về tiêu thụ tài nguyên đã dẫn đến lượng phát sinh phế thải từ ngành công nghiệp



khai khoáng ngày càng lớn. Trong những năm qua, nguồn cung cấp quặng chất lượng cao và dễ chế biến trong nước đã cạn kiệt nên ngành công nghiệp khai khoáng của Việt Nam buộc phải khai thác và xử lý các loại quặng thấp cấp hơn và phức tạp hơn. Tình trạng này dẫn đến khối lượng phế thải phát sinh trong quá trình khai thác và chế biến khoáng sản ngày càng lớn. Hầu hết, các loại phế thải ở Việt Nam được xử lý bằng phương pháp chôn lấp truyền thống gây ô nhiễm môi trường và tổn thất tài nguyên. Vì vậy, việc kiểm soát và xử lý các phế thải theo hướng thân thiện với môi trường là một thách thức lớn cho ngành công nghiệp khai khoáng. Do đó, để phát triển bền vững ngành công nghiệp khai khoáng của Việt Nam, chúng ta cần đi theo mô hình kinh tế tuần hoàn;

➤ Việt Nam hoàn toàn có thể tiếp cận và áp dụng công nghệ tiên tiến trên thế giới để tái chế và tái sử dụng các loại phế thải của ngành công nghiệp khai khoáng. Tuy nhiên, cơ hội tái chế các loại phế thải trên tại Việt Nam cũng gặp một số thách thức như: kinh nghiệm còn non trẻ; những e

ngại khi sử dụng vật liệu sản xuất từ phế thải; chi phí đầu tư lớn; các loại phế thải này có giá trị thấp và nằm xa khu vực chế biến nên khó triển khai thực tế cũng như khó tiếp cận các thị trường tiềm năng. Tuy nhiên, để sớm thực hiện được mô hình kinh tế tuần hoàn, chúng ta cần chú trọng đến những vấn đề sau:

- Quản lý phế thải cần tập trung vào quản lý cách thức tạo ra và xử lý phế thải nhằm biến phế thải thành sản phẩm có giá trị thương mại và thân thiện với môi trường;
- Ban hành những chính sách về phế thải và coi phế là nguồn tài nguyên thứ cấp; các chính sách hỗ trợ cho việc phát triển công nghiệp tái chế và khuyến khích (bắt buộc) sử dụng những sản phẩm tái chế từ phế thải;
- Tuyên truyền và giáo dục về tầm quan trọng của việc tái chế và sử dụng các sản phẩm tái chế từ phế thải;
- Đầu tư nhiều hơn cho các nghiên cứu phát triển công nghệ tái chế và tái sử dụng phế thải □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Chairaksa-Fujimoto R., Inoue Y., Umeda N., Itoh S. & Nagasaka T. (2015). New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition. *International Journal of Minerals, Metallurgy và Materials*, vol. 22, no. 8. pp. 788–797.
- [2]. Kuhn M., Mudersbach D. (2004). Treatment of liquid EAF slag from stainless steelmaking to produce environmental friendly construction materials. *Proceedings of the 2nd International Conference on Process Development in Iron và Steelmaking*, Lulea, Sweden, 6-9 June 2004. Vol. 2. pp. 369–377.
- [3]. Li, Y., Peng T., Man W., Ju I., Zheng F., Zhang M. & Guo M. (2016). Hydrothermal synthesis of mixtures of NaA zeolite và sodalite from Tibearing electric arc furnace slag. *RSC Advances*, vol. 6. pp. 8358–8366.
- [4]. Ndlovu S., Simate G.S. & Matinde E. (2017). Waste Production và Utilization in the Metal Extraction Industries. Taylor & Francis
- [5]. Simate G.S., Ndlovu S. (2014). Acid mine drainage: Challenges và opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2. pp. 1785–1803.
- [6]. Shatokha V., Semukina A. & Sridhar S. (2013). A study on transformation of some transition metal oxides in molten steelmaking slag to magnetically susceptible compounds. *Journal of Mining and Metallurgy B*, vol. 49, no. 2. pp. 169–174
- [7]. Wang H, Gao J., Liu W. & Zhang M. (2016). Recovery of metal-doped zinc ferrite from zinc-containing electric arc furnace dust: Process development và examination of elemental migration. *Hydrometallurgy*, vol. 166.
- [8]. Wang H. et al (2017). Facile synthesis of metal-doped Ni-Zn ferrite from treated Zn-containing electric arc furnace dust. *Ceramics International*, vol. 43. pp. 1980–1987.

**ABOUT RECYCLING METHODS AND REUSES OF MINERAL INDUSTRY WASTES**

Luan Van Pham*, Ha Viet Le

Hanoi University of Mining and Geology, 18 Pho Vien, Ha Noi, Vietnam

ARTICLE INFOR

TYPE: Research Article

Received: 12/8/2023

Revised: 20/9/2023

Accepted: 25/9/2023

* Corresponding author:

Email: phamvanluan@humg.edu.vn

ABSTRACT

Large amounts of wastes are always generated in the processes of mining, beneficiation and processing of minerals. Mineral wastes of the world in general, and of Vietnam in particular, are one of the biggest challenges for the environment. If not managed properly, these types of wastes can cause irreversible damages to the environment and constitute hazards to the human kind. However, environmental challenges of mineral wastes may be completely solved if mining, beneficiation and processing industries are to integrate to form a complete circular economy in order to develop "zero-waste" production processes through recycling and reuse of wastes of the mineral industry. In other words, wastes from the mineral industry must be considered as secondary resources with true economic values. This report presents an overview of the researches and new trends in mineral waste recycling and reuse around the world. From the reviews, the report provides orientations for sustainable development of mining and mineral processing industry of Vietnam.

Keywords: recycling, reuse, mineral industry waste, circular economy

@ Vietnam Mining Science and Technology Association