



(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)



1-0033234

(51)⁸ C02F 1/58; C02F 1/72

(13) B

(21) 1-2018-02205

(22) 08/09/2016

(86) PCT/JP2016/076483 08/09/2016

(87) WO2017/073177 04/05/2017

(30) 2015-213328 29/10/2015 JP

(45) 25/09/2022 414

(43) 27/08/2018 365A

(73) KATAYAMA CHEMICAL, INC. (JP)

1-6-7 Higashiawaji, Higashiyodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 5330023, Japan

(72) MURAKAMI, Makoto (JP); IRISA, Kazuyuki; (JP); HIRASHIMA, Hidenori; (JP).

(74) Công ty TNHH Dương và Trần (DUONG & TRAN CO., LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA PHỨC CHẤT XYANUA VÀ
CHẤT XỬ LÝ DÙNG CHO PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua, bao gồm bước xử lý phức chất xyanua trong nước thải chứa phức chất xyanua khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (I) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9, hoặc khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (II) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 8. Sáng chế cũng đề xuất chất xử lý nước thải chứa phức chất xyanua để sử dụng trong phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua, trong đó phương pháp này cho phép loại bỏ các phức chất xyanua hiệu quả, an toàn và ít tốn kém ra khỏi nước thải chứa phức chất xyanua bằng các quy trình đơn giản, và chất xử lý nước thải chứa phức chất xyanua được sử dụng cho phương pháp này.

Theo sáng chế, xyanua ở dạng bất kỳ có trong nước thải, cụ thể là ở dạng các phức chất xyano (các phức chất xyanua) bền và dễ phân hủy trong số các phức chất xyano bền, các phức chất xyano dễ phân hủy và các ion xyanua có thể được xử lý theo các quy trình đơn giản.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Xyanua có tác động mạnh mẽ đến hệ sinh thái, và vì vậy nước thải chứa xyanua (sau đây còn được gọi là “nước thải xyanua”) không thể được xả thải trực tiếp vào môi trường tự nhiên mà không qua xử lý. Mức xyanua trong nước thải được kiểm soát theo Luật phòng chống ô nhiễm nguồn nước, và vì vậy nước thải phải được loại bỏ các chất độc hại bằng cách xử lý loại bỏ xyanua để đáp ứng tiêu chuẩn nước thải (nhỏ hơn hoặc bằng 1 mg/l) trước khi xả vào cống rãnh và hệ thống tương tự. Ở một số khu vực, tiêu chuẩn này nghiêm ngặt hơn so với tiêu chuẩn được đề cập ở trên, mà được kiểm soát theo quy định của chính quyền địa phương.

Xyanua có mặt trong nước thải ở ba dạng khác nhau, tức là, dạng các phức chất xyano bền, các phức chất xyano dễ phân hủy và các ion xyanua, tùy thuộc vào nguồn nước thải, hàm lượng của các dạng này có thể khác nhau.

Các phương pháp khác nhau để loại bỏ xyanua khỏi nước thải có chứa xyanua đã được đề xuất và đưa vào sử dụng thực tế. Tuy nhiên các phương pháp này có các mặt thuận lợi và hạn chế và được sử dụng theo tình trạng của nước thải.

Ví dụ, các phương pháp sau đây có thể được đề cập: các phương pháp phân hủy oxy hóa như (1) phương pháp clo hóa kiềm trong đó nước thải chứa xyanua được điều chỉnh để có tính kiềm tiếp theo là phun clo để phân hủy bằng cách oxy hóa xyanua; (2) phương pháp oxy hóa ozon trong đó xyanua được phân hủy bằng cách oxy

hóa thành khí nitơ và muối hydro cacbonat nhờ khả năng oxy hóa mạnh của ozon; và (3) phương pháp oxy hóa điện phân (phương pháp điện phân) trong đó xyanua được phân hủy bằng dòng điện với các điện cực không tan để thực hiện phản ứng oxy hóa; các phương pháp phức chất không tan như (4) phương pháp xanh Phổ (Prussian blue) trong đó hợp chất cung cấp ion sắt như sắt (II) sulfat được bổ sung vào nước thải chứa xyanua để tạo thành sắt (II)/sắt (III) xyanua không tan được kết tủa và được loại bỏ; (5) phương pháp kẽm oxit trong đó kẽm clorua và chất khử được bổ sung và phức chất không tan được tạo thành được kết tủa và được loại bỏ; (6) phương pháp đồng khử trong đó muối đồng (II) và chất khử được bổ sung vào và phức chất không tan được tạo thành được kết tủa và được loại bỏ; (7) phương pháp xử lý sinh học trong đó các vi sinh vật (vi khuẩn phân hủy xyanua) phù hợp với xyanua phân hủy các xyanua; và các phản ứng thủy nhiệt như (8) phương pháp thủy phân nhiệt trong đó nước thải chứa xyanua được duy trì ở nhiệt độ cao để cho phép thủy phân các hợp chất xyanua thành amoniac và axit formic và các kim loại nặng cùng tồn tại được lắng đọng ở dạng các chất nguyên chất hoặc các oxit và (9) phương pháp oxy hóa ẩm trong đó không chỉ xyanua được phân hủy mà các vật liệu ô nhiễm hữu cơ cũng được phân hủy bằng cách oxy hóa.

Ví dụ, Công bố đơn xin cấp bằng độc quyền sáng chế của Nhật Bản chưa được thẩm định số H05(1993)-68979 (Tài liệu sáng chế số 1) bộc lộ phương pháp loại bỏ dung dịch nước chứa xyanua và/hoặc phức chất xyano mà có thể còn chứa các chất rắn bằng cách oxy hóa dung dịch này với ít nhất một đương lượng hợp chất peroxit trên một đương lượng xyanua khi có mặt hợp chất kim loại nặng được chọn từ nhóm gồm Mn, Co, Ni, Cu, Cd và Zn ở độ pH từ 8 đến 12 và nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ đóng băng của dung dịch đến 80°C, trong đó hợp chất peroxit này là một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm gồm perborat của kim loại kiềm và perborat của kim loại kiềm thổ, percacbonat của kim loại kiềm và peroxit của kim loại kiềm thổ và hợp chất peroxit này ở dạng rắn hoặc dung dịch hoặc dạng phân tán trong nước được thêm vào dung dịch này để được loại bỏ hoặc tạo thành *tại chỗ* từ hydro peroxit và các thành phần còn lại từ nhóm gồm các ion metaborat, các ion kim loại kiềm và các ion kim loại kiềm thổ.

Trong Công bố đơn xin cấp bằng độc quyền sáng chế của Nhật Bản chưa được

thẩm định số 2013-146696 (Tài liệu sáng chế số 2), chủ đơn của sáng chế này bộc lộ phương pháp xử lý nước thải chứa xyanua bao gồm bước bổ sung vào nước thải chứa xyanua một lượng hợp chất mangan, hợp chất đồng và/hoặc hợp chất nhôm mà có thể loại bỏ xyanua trong nước thải sau đó loại bỏ muối không tan trong nước được tạo ra trong các điều kiện độ pH từ 6 đến 9,5.

Danh sách trích dẫn

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế số 1: Công bố đơn xin cấp bằng độc quyền sáng chế của Nhật Bản chưa được thẩm định số H05(1993)-68979

Tài liệu sáng chế số 2: Công bố đơn xin cấp bằng độc quyền sáng chế của Nhật Bản chưa được thẩm định số 2013-146696

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Tuy nhiên, các phương pháp thông thường như ở trên yêu cầu các bước và các thủ tục phức tạp và theo đó có thể cần nhiều hơn một bình phản ứng. Ngoài ra, các phức chất xyanua có thể không được loại bỏ đầy đủ khỏi nước thải chứa phức chất xyanua, không tuân thủ các tiêu chuẩn nước thải về nồng độ xyanua trong nước thải được xử lý (nhỏ hơn hoặc bằng 1 mg/l) và đạt được nồng độ phù hợp với tiêu chuẩn nước thải nghiêm ngặt hơn có tính đến tác động môi trường, do đó dẫn đến không có khả năng xả nước thải được xử lý vào các cống rãnh.

Theo Luật phòng chống ô nhiễm nguồn nước, tiêu chuẩn về các kim loại nặng trong nước thải cũng được thiết lập và, tương tự như xyanua, nước thải không tuân thủ các tiêu chuẩn này không được thải vào các cống rãnh. Ví dụ, tiêu chuẩn nước thải cho đồng (hàm lượng đồng) là nhỏ hơn hoặc bằng 3 mg/l, và khi các hợp chất đồng được sử dụng trong các phương pháp thông thường nêu trên, cần phải làm giảm hàm lượng đồng trong nước thải được xử lý ở mức bằng hoặc thấp hơn mức tiêu chuẩn nước thải.

Luật phòng chống ô nhiễm nguồn nước quy định rằng tiêu chuẩn nước thải về nồng độ ion hydro (độ pH) là từ 5,0 đến 9,0 ở khu vực đại dương và từ 5,8 đến 8,6 ngoài khu vực đại dương. Trong các phương pháp thông thường nêu trên trong đó độ pH của nước thải được điều chỉnh để có tính axit hoặc tính kiềm, không chỉ nồng độ xyanua trong nước thải mà độ pH cũng cần được điều chỉnh để nằm trong phạm vi tiêu

chuẩn nước thải bằng cách xử lý trung hòa trước khi xả vào các cống rãnh.

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua, phương pháp này cho phép loại bỏ hiệu quả, an toàn và ít tổn kém phức chất xyanua ra khỏi nước thải chứa phức chất xyanua theo các quy trình đơn giản, và chất xử lý được sử dụng cho phương pháp này.

Giải pháp của các vấn đề

Các tác giả của sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu để đạt được mục đích được mô tả như trên và, kết quả là, phát hiện rằng các xyanua trong nước thải chứa phức chất xyanua có thể được xử lý hiệu quả khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (I) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9, hoặc khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (II) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 8. Do đó, các tác giả đã hoàn thành sáng chế.

Vì vậy, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua, bao gồm bước xử lý phức chất xyanua trong nước thải chứa phức chất xyanua khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (I) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9, hoặc khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (II) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 8.

Sáng chế cũng đề xuất chất xử lý nước thải chứa phức chất xyanua để sử dụng trong phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua nêu trên, bao gồm: hydro peroxit ở dạng dung dịch nước của hydro peroxit hoặc dung dịch nước của hợp chất cung cấp hydro peroxit và, hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II) ở dạng dung dịch nước của hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế có thể đề xuất phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua, phương pháp này cho phép loại bỏ hiệu quả, an toàn và ít tổn kém các phức chất xyanua ra khỏi nước thải chứa phức chất xyanua bằng các quy trình đơn giản và chất xử lý được sử dụng cho phương pháp này.

Vì vậy, nước thải được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế có thể được xả thải ra tự nhiên vì nó ít tác động tới môi trường. Do đó, phương pháp theo sáng chế cực kỳ hữu ích về mặt công nghiệp.

Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo sáng chế thể hiện

hiệu quả mạnh hơn khi đáp ứng một trong các điều kiện sau:

- (1) nước thải chứa phức chất xyanua có nồng độ phức chất xyanua và nồng độ xyanua tổng tương ứng từ 1 mg/l đến 10 mg/l;
- (2) hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II) được thêm vào nước thải chứa phức chất xyanua với hàm lượng đồng lớn hơn hoặc bằng 0,05 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1, và hydro peroxit được thêm vào với nồng độ lớn hơn hoặc bằng 1 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1;
- (3) hợp chất đồng (I) là hợp chất được chọn từ đồng (I) clorua, đồng (I) florua, đồng (I) bromua, đồng (I) iodua, đồng (I) nitrat và đồng (I) sulfat, và hợp chất đồng (II) là hợp chất được chọn từ đồng (II) clorua, đồng (II) florua, đồng (II) bromua, đồng (II) iodua, đồng (II) nitrat và đồng (II) sulfat; và
- (4) nước thải chứa phức chất xyanua sau khi xử lý có nồng độ xyanua tổng nhỏ hơn hoặc bằng 1 mg/l.

Mô tả chi tiết sáng chế

(1) Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua

Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo sáng chế đặc trưng ở chỗ phức chất xyanua trong nước thải chứa phức chất xyanua được xử lý khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (I) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9 hoặc khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (II) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 8.

Khi được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II) và hydro peroxit” có nghĩa là nước thải chứa phức chất xyanua chứa cả hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II) (sau đây cả hai hợp chất này có thể được gọi chung là “hợp chất đồng”) và hydro peroxit. Sự có mặt đồng thời các thành phần này có thể do sự bổ sung hợp chất đồng và hydro peroxit hoặc, như được mô tả dưới đây, do sự tạo thành các chất này trong nước thải chứa phức chất xyanua. Khi các thành phần này được thêm vào, thứ tự bổ sung không được giới hạn một cách cụ thể, và có thể thêm vào một cách đồng thời hoặc riêng biệt.

Cơ chế (cơ chế tác động) loại bỏ phức chất xyanua bằng phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo sáng chế là không rõ ràng. Tuy nhiên, tác giả sáng chế giả định như sau:

Theo phương pháp được mô tả trong Tài liệu sáng chế số 1 được mô tả trên đây, dung dịch nước chứa xyanua được loại bỏ các chất độc hại bằng cách thêm hợp chất peroxit như hydro peroxit khi có mặt kim loại nặng bao gồm đồng, và Tài liệu sáng chế số 1 chỉ ra rằng đạt được hiệu quả khử (loại bỏ) xyanua trong khoảng độ pH kiềm từ 8 đến 12. Trong khi đó, theo các kết quả trong Ví dụ thử nghiệm được mô tả sau đây, hiệu quả loại bỏ phức chất xyanua ở độ pH 10 thấp hơn hiệu quả thu được ở độ pH từ 7 đến 9.

Cụ thể, có một xu hướng là phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo sáng chế thể hiện hiệu quả loại bỏ phức chất xyanua vượt trội trong các điều kiện độ pH trái với hiệu quả bộc lộ ở Tài liệu sáng chế số 1. Từ quan điểm này, các tác giả sáng chế tin rằng cơ chế này khác với cơ chế của Tài liệu sáng chế số 1.

Theo phương pháp được mô tả trong Tài liệu sáng chế số 1, dung dịch nước chứa xyanua cần được xử lý có nồng độ xyanua không được giới hạn cụ thể, và dung dịch chứa xyanua có nồng độ xyanua là 100 ppm (mg/l) được sử dụng trong các ví dụ. Trong khi đó, phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo sáng chế để xử lý loại nước thải chứa phức chất xyanua mà việc loại bỏ phức chất xyanua thường được cho là khó khăn, và hiệu quả của phương pháp này được chứng minh. Do đó, cũng từ quan điểm này, các tác giả sáng chế tin rằng cơ chế này khác với cơ chế của Tài liệu sáng chế số 1.

(Nước thải chứa phức chất xyanua)

Nước thải chứa phức chất xyanua cần được xử lý theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể vào các nguồn nước thải và các yếu tố tương tự ở mức độ mà nước thải chứa phức chất xyanua.

Khi nước thải chứa phức chất xyanua có nồng độ phức chất xyanua và nồng độ xyanua tổng tương ứng từ 1 mg/l đến 10 mg/l, thu được hiệu quả loại bỏ xyanua cao.

Các ví dụ về nước thải chứa phức chất xyanua gồm nước thải chứa phức chất xyanua chứa các hợp chất xyanua của các kim loại, các ion xyanua, các phức chất xyano và các ion phức chất xyanua được xả từ các nhà máy luyện kim, các nhà máy hóa chất, các nhà máy mạ kim loại, các nhà máy sản xuất than cốc, các nhà máy xử lý bề mặt kim loại và các nơi tương tự; nước thải chứa phức chất xyanua được xả trong

suốt quá trình xử lý nước nhiễm xạ; và nước thải chứa phức chất xyanua được xả từ các thiết bị xử lý đất.

(Hợp chất đồng (I) và hợp chất đồng (II))

Hợp chất đồng được sử dụng trong sáng chế không được giới hạn cụ thể ở mức độ mà hợp chất này tan được hoặc phân tán được trong nước và là hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II) mà có thể tạo thành ion đồng (I) hoặc ion đồng (II) trong nước. Hợp chất này có thể là hợp chất đồng hữu cơ hoặc hợp chất đồng vô cơ.

Các ví dụ về hợp chất đồng hữu cơ bao gồm các hợp chất đồng (II) được chọn từ đồng (II) axetat, đồng (II) benzoat, đồng (II) xitrat, đồng naphthenat và đồng (II) oleat.

Các ví dụ về hợp chất đồng vô cơ bao gồm hợp chất đồng (I) được chọn từ đồng (I) clorua, đồng (I) florua, đồng (I) bromua, đồng (I) iodua, đồng (I) nitrat và đồng (I) sulfat, và hợp chất đồng (II) được chọn từ đồng (II) clorua, đồng (II) florua, đồng (II) bromua, đồng (II) iodua, đồng (II) nitrat và đồng (II) sulfat.

Các hợp chất đồng hữu cơ có thể làm tăng nhu cầu oxy hóa học (COD) của nước thải chứa phức chất xyanua sau khi xử lý. Do đó, trong số các hợp chất đồng nêu trên, hợp chất đồng vô cơ được ưu tiên, hợp chất đồng (I) vô cơ được ưu tiên hơn, đồng (I) clorua và đồng (I) sulfat được ưu tiên hơn nữa và đồng (I) clorua được ưu tiên đặc biệt vì hiệu quả loại bỏ phức chất xyanua và chi phí xử lý nước thải chứa phức chất xyanua.

Khi thêm hợp chất đồng vào nước thải chứa phức chất xyanua, việc xử lý có thể được tiến hành cùng với chất khử kim loại để tạo ra được nồng độ đồng mong muốn. Hợp chất đồng có thể được sử dụng sau khi pha loãng hoặc hòa tan trong nước như nước công nghiệp.

Ví dụ về chất khử kim loại bao gồm chất tạo chelat dạng lỏng và các chất tương tự.

Khi hợp chất đồng (I) là muối đồng (I), sẽ tốt hơn nếu điều chế dung dịch muối đồng (I) trong dung môi là axit clohydric, dung dịch nước halogenua của kim loại kiềm hoặc etanol do độ ổn định của muối đồng (I) trong dung dịch.

Phương pháp theo sáng chế bao gồm phương án trong đó hợp chất đồng (I) là hợp chất cung cấp ion đồng (I) được tạo ra trong nước thải thông qua sự khử hợp chất

đồng (II) bằng cách bổ sung chất đồng (II) cùng với chất khử vào nước thải chứa phức chất xyanua hoặc bổ sung hợp chất đồng (II) để khử nước thải chứa phức chất xyanua.

Các ví dụ về chất khử bao gồm các muối sulfit, các muối sắt (II), hydrazin và các chất tương tự.

(Hydro peroxit)

Hydro peroxit được sử dụng trong sáng chế có thể là dung dịch nước của hydro peroxit có nồng độ trong khoảng từ 3 đến 60% mà là các dung dịch có sẵn trên thị trường chủ yếu để sử dụng trong công nghiệp.

Hydro peroxit được tạo ra từ các hợp chất cung cấp hydro peroxit (còn được gọi là “chất tạo hydro peroxit”) và hydro peroxit được tạo ra bằng cách điện phân nước hoặc các dung dịch kiềm công nghiệp cũng có thể được sử dụng.

Các ví dụ về hợp chất cung cấp hydro peroxit bao gồm các peraxit vô cơ mà có thể giải phóng hydro peroxit trong nước như axit percacbonic, axit perboric và axit peroxydisulfuric; các peraxit hữu cơ như axit peraxetic; và các muối của chúng. Các ví dụ về muối này bao gồm natri percacbonat, natri perborat và muối tương tự.

Hydro peroxit và hợp chất cung cấp hydro peroxit có thể được sử dụng sau khi pha loãng hoặc hòa tan trong nước như nước công nghiệp để tạo ra nồng độ hydro peroxit mong muốn khi bổ sung.

(Nồng độ của các hóa chất)

Nồng độ hợp chất đồng trong nước thải chứa phức chất xyanua có thể được chọn một cách phù hợp tương ứng với các điều kiện của nước thải và các điều kiện tương tự. Nói chung, tốt hơn là hợp chất đồng được thêm vào nước thải chứa xyanua với nồng độ đồng lớn hơn hoặc bằng 0,05 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.

Các ví dụ cụ thể về nồng độ (mol đương lượng) của đồng trong hợp chất đồng là 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 và 2,0 so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.

Tốt hơn là nồng độ của đồng trong hợp chất đồng từ 0,1 đến 2 mol đương lượng và tốt hơn nữa là từ 0,2 đến 1 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.

Nồng độ hydro peroxit trong nước thải chứa phức chất xyanua có thể được chọn một cách phù hợp tương ứng với các điều kiện của nước thải và các điều kiện tương tự. Nhìn chung, tốt hơn là hydro peroxit được thêm vào nước thải chứa xyanua với nồng độ hydro peroxit lớn hơn hoặc bằng 1 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.

Khi nồng độ hydro peroxit nhỏ hơn 1 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1, hiệu quả loại bỏ xyanua có thể là không đủ.

Các ví dụ cụ thể về nồng độ của hydro peroxit (mol đương lượng) về phương diện hydro peroxit bao gồm 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 và 10,0 so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.

Tốt hơn là nồng độ hydro peroxit từ 1 đến 10 mol đương lượng và tốt hơn nữa là từ 2 đến 5 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.

(Sự có mặt đồng thời của hợp chất đồng và hydro peroxit)

Để cho phép sự có mặt đồng thời của hợp chất đồng và hydro peroxit trong nước thải chứa phức chất xyanua cần được xử lý theo sáng chế, hydro peroxit ở dạng dung dịch nước của hydro peroxit hoặc dung dịch nước của hợp chất cung cấp hydro peroxit và hợp chất đồng ở dạng dung dịch nước của hợp chất đồng có thể được thêm đồng thời hoặc riêng biệt vào nước thải chứa phức chất xyanua.

Hợp chất cung cấp hydro peroxit có thể là hợp chất được lấy làm ví dụ trong phần (hydro peroxit).

Như được mô tả trên đây, tốt hơn là hợp chất đồng và hydro peroxit được thêm vào ở dạng các dung dịch nước. Nồng độ của các dung dịch nước này có thể được chọn một cách phù hợp bằng cách lấy các lượng hữu hiệu tương ứng với xyanua tổng trong nước thải, có xem xét đến khả năng bổ sung các chất này vào nước thải chứa phức chất xyanua, khả năng phản ứng của các hợp chất được bổ sung với phức chất xyanua và các yếu tố tương tự.

Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo sáng chế bao gồm, cụ thể hơn là, xử lý phức chất xyanua trong nước thải chứa phức chất xyanua khi có

mặt đồng thời hợp chất đồng (I) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9, hoặc khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (II) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 8.

Khi bổ sung hợp chất đồng và hydro peroxit và trong suốt phản ứng giữa các hợp chất được bổ sung và phức chất xyanua, tốt hơn là dung dịch hỗn hợp được khuấy đồng nhất khi xem xét đến hiệu quả loại bỏ phức chất xyanua. Tốt hơn là dung dịch hỗn hợp này được khuấy tại mỗi thời điểm khi hóa chất được thêm vào.

Để xúc tiến phản ứng trong khi khuấy trộn, tốt hơn nếu dung dịch hỗn hợp được làm ấm đến một mức độ nào đó. Tốt hơn nếu nhiệt độ này trong khoảng từ 20 đến 60°C.

Thời gian cần thiết cho phản ứng trong điều kiện khuấy có thể thay đổi theo lượng nước thải chứa xyanua, loại và nồng độ của xyanua, loại và quy mô thiết bị xử lý và các yếu tố tương tự; thời gian này có thể được chọn một cách phù hợp sao cho xyanua được tiếp xúc đầy đủ với hợp chất được bổ sung. Nhìn chung, thời gian khuấy có thể là 10 phút đến 6 giờ và tốt hơn là từ 20 đến 60 phút.

Trong phương pháp theo sáng chế, có thể loại bỏ muối không tan trong nước mà muối này có thể được tạo ra trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9 trong nước thải chứa phức chất xyanua sau khi bổ sung hợp chất đồng (I) và hydro peroxit hoặc trong điều kiện độ pH từ 6 đến 8 trong nước thải chứa phức chất xyanua sau khi bổ sung hợp chất đồng (II) và hydro peroxit.

Khi nước thải chứa phức chất xyanua không có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 9 hoặc từ 6 đến 8, độ pH của nước thải cần xử lý có thể được điều chỉnh đến khoảng nêu trên theo các cách đã biết.

Để điều chỉnh độ pH, có thể thêm axit hoặc bazơ mà không ngăn cản các phản ứng theo sáng chế như axit sulfuric hoặc natri hydroxit vào nước thải cần xử lý.

Trong phương pháp xử lý nước thải chứa xyanua theo sáng chế, hóa chất phổ biến như chất chống tạo bọt, chất kết bông polyme, chất chống gỉ, chất ức chế ăn mòn, chất làm phân tán cặn và chất kiểm soát cặn có thể còn được sử dụng ở khoảng nồng độ mà không làm hạn chế hiệu quả theo sáng chế.

Để loại bỏ muối không tan trong nước, các thiết bị đã biết như thiết bị cô đặc và bể lắng có thể được sử dụng. Chất hoạt động bề mặt có thể được thêm vào nước

thải cần được xử lý ở khoảng nồng độ mà không làm cản trở hiệu quả theo sáng chế.

(Nước thải chứa xyanua sau khi xử lý)

Theo phương pháp xử lý được mô tả trên đây, nồng độ xyanua tổng (mg/l) chứa phức chất xyanua và nồng độ đồng được tạo ra do bổ sung các hóa chất có thể bị giảm đáng kể đến nồng độ mà bằng hoặc thấp hơn tiêu chuẩn nước thải và tuân thủ các tiêu chuẩn nước thải nghiêm ngặt hơn, và vì vậy nước thải sau khi xử lý có thể được xả vào các cống rãnh hoặc tuần hoàn mà không cần xử lý trung hòa đặc biệt nào.

Cụ thể, nồng độ xyanua tổng chứa phức chất xyanua có thể giảm còn nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 mg/l và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1 mg/l, và nồng độ đồng có thể giảm còn nhỏ hơn hoặc bằng 3 mg/l và tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 1 mg/l.

(2) Chất xử lý nước thải chứa xyanua

Sáng chế cũng đề xuất chất xử lý nước thải chứa phức chất xyanua được đặc trưng ở chỗ chất xử lý này chứa hydro peroxit, ở dạng dung dịch nước của hydro peroxit hoặc dung dịch nước của hợp chất cung cấp hydro peroxit và hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II), ở dạng dung dịch nước của hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả cụ thể qua các ví dụ thử nghiệm mà không làm giới hạn sáng chế.

(Ví dụ thử nghiệm 1) Thử nghiệm kiểm chứng hiệu quả loại bỏ xyanua tổng số

Trong Ví dụ thử nghiệm 1, nước thải chứa xyanua được sử dụng là nước chứa xyanua được điều chế như sau và có chất lượng nước được chỉ ra trong Bảng 1.

Nước chứa xyanua được điều chế bằng dung dịch nước của kali feroxyanua, dung dịch nước của kali xyanua, dung dịch nước của canxi clorua dihydrat, dung dịch nước của natri clorua, dung dịch nước của natri sulfat và dung dịch nước của natri hydro cacbonat.

Bảng 1

Chỉ tiêu	Nồng độ (mg/l)
Xyanua tổng số *	5,0
(Xyanua tự do)	(2,5)
(Phức chất xyanua)	(2,5)
Ca	80
Na	947
K	6
Cl	798
SO ₄	67
HCO ₃	1220

* Xyanua tổng = (xyanua tự do) + (phức chất xyanua)

Các hóa chất được thêm vào trong Ví dụ thử nghiệm 1 được sử dụng ở dạng các dung dịch trong nước được nêu dưới đây.

Dung dịch đồng (I) trong nước: dung dịch trong nước được điều chế bằng cách trộn 70 g axit hydrochloric 35% (hóa chất loại đặc biệt, do hãng Kishida Chemical Co., Ltd. sản xuất), 20 g đồng (I) clorua (hóa chất loại đặc biệt, do hãng Kishida Chemical Co., Ltd. sản xuất) và 10 g nước ở tỷ lệ này.

Dung dịch đồng (II) trong nước: dung dịch trong nước được điều chế bằng cách hòa tan 19,6 g đồng (II) sulfat pentahydrat (hóa chất, do hãng Kishida Chemical Co., Ltd. sản xuất) và 80,4 g nước ở tỷ lệ này.

Dung dịch nước của hydro peroxit: hydro peroxit (30%, hóa chất, do hãng Kishida Chemical Co., Ltd. sản xuất).

Thêm lần lượt 200 mL nước thải chứa xyanua tương ứng được phân tán, các dung dịch nước của các hợp chất đồng vô cơ và dung dịch nước của hydro peroxit vào cốc có mỏ dung tích 200 mL để đạt được các nồng độ nêu trong Bảng 2, và độ pH của các mẫu nước được điều chỉnh để đạt được các giá trị được nêu trong Bảng 9 bằng cách bổ sung dung dịch axit sulfuric trong nước (2%) hoặc dung dịch natri hydroxit trong nước (2% hoặc 24%), nhờ đó thu được các mẫu nước.

Trong ví dụ 9, chất khử là natri hydro sulfit được thêm vào nước thải chứa xyanua ở nồng độ 100 mg/l.

Các mẫu nước thu được được khuấy trong máy khuấy (do hãng Miyamoto Corporation sản xuất, Jar Tester (sử dụng chất kết bông mẫu nước), kiểu: MJS-6, hình dạng của cánh khuấy: cánh khuấy kép, đường kính cánh khuấy tối đa: 60 mm) ở tốc độ

quay là 120 vòng trên phút trong 60 phút.

Sau khi khuấy, các mẫu nước được lọc qua bộ lọc số 5C, và nồng độ xyanua tổng (T-CN) trong nước lọc được đo theo Phần 38 của JIS K0102 để đánh giá hiệu quả loại bỏ xyanua trong mỗi mẫu nước.

Trong thử nghiệm này, thử nghiệm với mẫu trắng (Ví dụ so sánh 1) được tiến hành đồng thời mà không bổ sung các dung dịch nước của các hợp chất đồng vô cơ hoặc dung dịch nước của hydro peroxit.

Các kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 2 cùng với các hợp chất được bổ sung và lượng các chất này cũng như là độ pH của các mẫu nước.

Bảng 2

	Hóa chất và lượng của chúng						Độ pH của mẫu nước	Nước đã xử lý			
	Hydro peroxit H ₂ O ₂		Hợp chất đồng (I) Cu ⁺		Hợp chất đồng (II) Cu ²⁺			Nồng độ xyanua tổng (mg/l)	Nồng độ xyanua tự do (mg/l)	Nồng độ phức chất xyanua (mg/l)	Nồng độ đồng còn lại (mg/l)
	Nồng độ trong nước chứa xyanua (mg/l)	So với nồng độ mol xyanua tổng bằng 1 (mol đương lượng)	Nồng độ trong nước thải chứa xyanua (mg/l)	So với nồng độ mol xyanua tổng bằng 1, theo hàm lượng đồng (mol đương lượng)	Nồng độ trong nước thải chứa xyanua (mg/l)	So với nồng độ mol xyanua tổng bằng 1, theo hàm lượng đồng (mol đương lượng)					
Ví dụ so sánh 1 (mẫu trắng)	-	-	-	-	-	-	7,0	4,72	1,77	0,95	-
Ví dụ 1	23	3,4	3,6	0,29	-	-	7,0	0,15	0,04	0,11	1,73
Ví dụ 2	23	3,4	-	-	3,6	0,29	7,0	0,69	0,04	0,65	1,85
Ví dụ so sánh 2	-	-	3,6	0,29	-	-	7,0	4,58	1,99	2,59	2,77
Ví dụ so sánh 3	-	-	-	-	3,6	0,29	7,0	2,65	1,80	0,85	2,00
Ví dụ so sánh 4	23	3,4	-	-	-	-	7,0	3,78	1,19	2,59	-
Ví dụ 3	23	3,4	3,6	0,29	-	-	8,1	0,24	0,01	0,23	1,79
Ví dụ 4	23	3,4	-	-	3,6	0,29	8,0	1,09	0,01	1,08	1,88

Ví dụ so sánh 5	-	-	3,6	0,29	-	-	8,0	4,54	1,83	2,71	2,97
Ví dụ so sánh 6	-	-	-	-	3,6	0,29	8,1	4,81	1,98	2,83	3,26
Ví dụ 5	23	3,4	3,6	0,29	-	-	9,0	0,33	0,02	0,31	1,20
Ví dụ so sánh 7	23	3,4	-	-	3,6	0,29	9,0	2,34	0,13	2,21	1,61
Ví dụ 6	10	1,5	3,6	0,29	-	-	7,0	0,65	0,05	0,60	1,76
Ví dụ 7	10	1,5	-	-	3,6	0,29	7,0	0,75	0,05	0,70	1,68
Ví dụ 8	7	1,0	1,0	0,08	-	-	6,0	1,47	0,09	1,38	0,20
Ví dụ so sánh 8	23	3,4	3,6	0,29	-	-	10,0	2,13	0,05	2,08	0,30
Ví dụ so sánh 9	23	3,4	-	-	3,6	0,29	10,0	1,87	0,07	1,80	0,71
Ví dụ 9*	23	3,4	-	-	3,6	0,29	8,1	0,10	0,01	0,09	-

* Đối với ví dụ 9, natri hydro sulfit được thêm vào nước thải chứa xyanua ở nồng độ 100 mg/l.

Từ kết quả thử nghiệm trong Bảng 2, nhận thấy rằng có thể loại bỏ hiệu quả xyanua khỏi nước thải chứa xyanua trong các ví dụ từ 1 đến 9 trong đó hợp chất đồng và hydro peroxit có mặt trong nước thải chứa xyanua chứa phức chất xyanua và muối không tan trong nước được tạo ra trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9 được loại bỏ.

Các kết quả của thử nghiệm này cũng chỉ ra rõ ràng như sau:

quan sát thấy hiệu quả loại bỏ xyanua đủ trong quá trình xử lý kết hợp hợp chất đồng (I) với hydro peroxit ở độ pH 6 đến 9 (các ví dụ 1, 3, 5, 6 và 8) và trong quá trình xử lý kết hợp hợp chất đồng (II) với hydro peroxit ở độ pH từ 7 đến 8 (các ví dụ 2, 4, 7 và 9);

quan sát thấy hiệu quả loại bỏ xyanua đủ với nồng độ hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II) nhỏ hơn hoặc bằng 1 mol đương lượng so với nồng độ xyanua tổng trong nước thải chứa phức chất xyanua;

mặt khác, không quan sát thấy hiệu quả loại bỏ xyanua đủ trong các quá trình xử lý chỉ sử dụng hợp chất đồng (I) (Ví dụ so sánh 2) và chỉ hợp chất đồng (II) (Ví dụ so sánh 3) ở độ pH 7, trong các quá trình xử lý chỉ sử dụng hợp chất đồng (I) (Ví dụ so sánh 5) và chỉ hợp chất đồng (II) (Ví dụ so sánh 6) ở độ pH 8, và trong quá trình xử lý chỉ sử dụng hydro peroxit ở độ pH 7 (Ví dụ so sánh 4), đối với tất cả các quá trình này lượng hóa chất được thêm vào có thể là không đủ; và

mặc dù kỳ vọng rằng có thể quan sát thấy hiệu quả loại bỏ xyanua đủ trong quá trình xử lý kết hợp sử dụng hợp chất đồng (II) với hydro peroxit ở độ pH 9 (Ví dụ so sánh 7) và trong quá trình xử lý kết hợp sử dụng hợp chất đồng (I) với hydro peroxit (Ví dụ so sánh 8) và kết hợp hợp chất đồng (II) với hydro peroxit (Ví dụ so sánh 9) ở độ pH 10, mà giống với quá trình trong Tài liệu sáng chế số 1, nhưng hiệu quả này là không đủ để xử lý nước thải chứa phức chất xyanua.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua, bao gồm bước xử lý phức chất xyanua trong nước thải chứa phức chất xyanua khi có mặt đồng thời hợp chất đồng (I) và hydro peroxit trong điều kiện độ pH từ 6 đến 9, trong đó hợp chất đồng (I) này là hợp chất được chọn từ đồng (I) clorua, đồng (I) florua, đồng (I) bromua, đồng (I) iodua, đồng (I) nitrat và đồng (I) sulfat.
2. Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo điểm 1, trong đó nước thải chứa phức chất xyanua có nồng độ phức chất xyanua và nồng độ xyanua tổng tương ứng từ 1 mg/l đến 10 mg/l.
3. Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất đồng (I) được thêm vào nước thải chứa phức chất xyanua với nồng độ đồng lớn hơn hoặc bằng 0,05 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1, và hydro peroxit được thêm vào với nồng độ lớn hơn hoặc bằng 1 mol đương lượng so với nồng độ mol của xyanua tổng chứa phức chất xyanua mà được coi là bằng 1.
4. Phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nước thải chứa phức chất xyanua sau khi xử lý có nồng độ xyanua tổng nhỏ hơn hoặc bằng 1 mg/l.
5. Chất xử lý nước thải chứa phức chất xyanua để sử dụng trong phương pháp xử lý nước thải chứa phức chất xyanua theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 4, bao gồm:
hydro peroxit, ở dạng dung dịch nước của hydro peroxit hoặc dung dịch nước của hợp chất cung cấp hydro peroxit và, hợp chất đồng (I), ở dạng dung dịch nước của hợp chất đồng (I).