



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0049454

(51)^{2022.01} B09B 3/00; C01G 11/00; C22B 7/00;
C01G 21/00; C22B 3/16; C22B 3/44;
C01B 25/234; C01G 13/00

(13) B

(21) 1-2022-08243

(22) 16/06/2021

(86) PCT/EP2021/066244 16/06/2021

(87) WO2021/255096 23/12/2021

(30) 20180341.8 16/06/2020 EP

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/05/2023 422A

(73) YARA INTERNATIONAL ASA (NO)

Drammensveien 131, 0277 Oslo, Norway

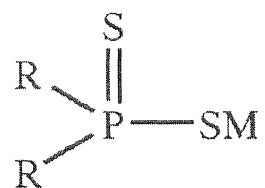
(72) KITA, Patrycja (PL); VOJNOVIC, Tanja (NO); SUND, Lene (NO); BØYESEN, Katrine, Lie (NO); JØRGENSEN, Tom, Rames (NO).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ HỖN HỢP RẮN CHỨA KIM LOẠI NẶNG NGUY HIỂM

(21) 1-2022-08243

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chuyển hóa hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng. Phương pháp này bao gồm các bước a) trộn và hòa tan hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm bằng dung dịch axit, nhờ đó thu được hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm; b) kết tủa kim loại nặng từ hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm bằng cách: đo độ pH của hỗn hợp axit sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, và điều chỉnh độ pH của hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm đến ít nhất 0,9 nếu độ pH đo được thấp hơn 0,9; và cho hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng; và c) kết tủa kim loại nặng từ hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm bằng cách điều chỉnh giá trị độ pH của hỗn hợp tới giá trị bằng ít nhất 0,9 nếu độ pH được đo ở bước b) thấp hơn 0,9 và cho phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng; và d) phân tách kết tủa kim loại nặng ra khỏi phần dịch nổi ở trên, nhờ đó thu được hỗn hợp rắn trơ chứa kim loại nặng bao gồm kim loại nặng kết tủa và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng bao gồm dịch nổi ở trên. Chất kết tủa kim loại nặng được dùng bao gồm axit điorgano-dithiophosphinic hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng có Công thức 1



Công thức 1

trong đó R là gốc hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó gốc hydrocarbon này có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac.

1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới lĩnh vực xử lý hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kim loại nặng như cadimi, đồng, niken, chì, kẽm và thủy ngân chỉ được chấp nhận ở một hàm lượng nhất định, tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể, do chúng có độc tính, và do vậy chúng cần phải được loại bỏ hoàn toàn hoặc hàm lượng của chúng cần phải được giảm đáng kể. Nhiều quy trình đã được phát triển trong những năm qua để loại bỏ các kim loại này.

Ví dụ, cadimi là nguyên tố có sẵn tự nhiên trong vỏ trái đất. Cụ thể, đá phosphat khai thác từ các mỏ phosphat thường chứa cadimi với lượng từ 0,15 đến 507 mg/kg đá phosphat có hàm lượng phospho (P_2O_5) trung bình khoảng 30% khối lượng (Swe Swe Mar & Masanori Okazaki, Microchemical Journal 104 (17-21), September 2012). Nếu như cadimi không được loại bỏ từ đá phosphat trước khi xử lý hoặc trong quy trình nitro-phosphat, thì phân bón thu được từ quy trình này sẽ chứa cadimi. Một số dạng cadimi có thể được thực vật hấp thụ và, do đó, lọt vào chuỗi thức ăn. Cadimi có thể gây tổn hại cho phổi, thận, và xương. Do đó, cần phải hạn chế hàm lượng cadimi trong phân bón. Liên minh châu Âu hiện đang xem xét giới hạn ở mức 60 mg cadimi trên 1 kilogram phospho (tính theo P_2O_5). Tuy nhiên, Phần Lan đang áp dụng một giới hạn thậm chí còn thấp hơn, như 21,5 mg cadimi trên 1 kilogram P_2O_5 .

Cách kết tủa các kim loại nặng, như cadimi trong quy trình nitro-phosphat, đã được biết đến trước đây. US 4,986,970 bộc lộ phương pháp loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, chủ yếu là từ nước cái thu được từ quy trình Odda, bằng cách sử dụng các muối kim loại của các dithiocarbonic axit-O-este, còn được gọi là xantat.

US 2004/0179984 bộc lộ quy trình và hỗn hợp để loại bỏ các ion kim loại nặng, như các ion cadimi, đồng, chì, niken, arsen, mangan, kẽm, và thủy ngân từ quy trình axit phosphoric ướt. Quy trình này bao gồm việc xử lý axit phosphoric trước khi hoặc sau khi lọc thạch cao bằng axit điorgano-dithiophosphinic (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc

muối amoni của chúng), axit điorgano-đithiophosphoric thứ nhất (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng) và tùy ý axit điorgano-đithiophosphoric thứ hai (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng), kết tủa các kim loại như cadimi, đồng, chì, niken, arsen, mangan, kẽm và thủy ngân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 85°C và tốt hơn nếu từ 50 đến 80°C, và phân tách phân lọc bằng cách lọc hoặc tuyển nổi.

EP 0091043 bộc lộ việc sử dụng các chất loại bỏ kim loại nặng tương tự như các chất đã bộc lộ trong US 2004/0179984 để loại bỏ cadimi bằng cách kết tủa từ quy trình Odda.

Một vấn đề liên quan tới việc kết tủa các kim loại nặng là không thể tránh được sự tạo thành hỗn hợp chứa kim loại nặng dưới dạng hỗn hợp rắn cần được vớt bỏ. Các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng, chẳng hạn như hỗn hợp rắn chứa cadimi, có thể dễ rỉ ra cadimi và các kim loại nặng khác, do đó có hại đối với môi trường. Về mặt này, tiêu chuẩn EU NS-EN 12457-2 cho phép phân loại các hỗn hợp rắn theo quy trình thử nghiệm ngâm chiết. Theo tiêu chuẩn EU NS-EN 12457-2, hỗn hợp chứa kim loại nặng trơ và không nguy hiểm được xác định là hỗn hợp ngâm chiết lần lượt ít hơn 0,04 ppm và từ 0,04 đến 2,00ppm cadimi, hoặc ít hơn 0,5ppm và từ 0,5 đến 5ppm arsen, hoặc ít hơn 2 ppm và từ 2 đến 50ppm đồng, hoặc ít hơn 0,01ppm và từ 0,01 đến 0,5ppm thủy ngân, hoặc ít hơn 0,4 ppm và từ 0,4 đến 10ppm niken, hoặc ít hơn 0,5ppm và từ 0,5 đến 10ppm chì, hoặc ít hơn 4 ppm và từ 4 đến 50ppm kẽm, vào dung dịch nước, khi xử lý hỗn hợp theo tiêu chuẩn này và có thể được thải bỏ một cách an toàn mà không cần có các biện pháp phòng ngừa bổ sung. Mặt khác, hỗn hợp ngâm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi, hoặc nhiều hơn 5ppm arsen, hoặc nhiều hơn 50ppm đồng, hoặc nhiều hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc nhiều hơn 10ppm niken, hoặc nhiều hơn 10ppm chì, hoặc nhiều hơn 50ppm kẽm, vào dung dịch nước khi xử lý hỗn hợp theo tiêu chuẩn EU NS-EN 12457-2, cần được phân loại là nguy hiểm và phải tuân theo các yêu cầu đặc biệt đối với các chất thải bỏ. Rõ ràng là, khả năng áp dụng thực tế của một quy trình khai thác kim loại nặng, như quy trình chiết xuất cadimi, có liên quan chặt chẽ với hạng phân loại (trơ, không nguy hiểm hoặc nguy hiểm) của hỗn hợp kim loại nặng thu được từ kết tủa của chúng.

US 4,762,693 bộc lộ phương pháp xử lý chất thải chứa cadimi trong đó chất thải được xử lý và được chuyển hóa thành chất rắn phù hợp về mặt sinh thái và phân cô kim loại nặng. Phương pháp này bao gồm bước điều chỉnh độ pH tới các giá trị như 8,5 hoặc 9 để tách riêng cadimi hydroxit. Tuy nhiên, US 4,986,970 cũng bộc lộ rằng việc kết tủa ở độ pH 4-6 được coi là không thực tế do khi đó các phosphat khác nhau sẽ kết tủa với lượng lớn. Tương tự, EP 0091043 cũng bộc lộ rằng việc xử lý nước cái axit ở độ pH cao hơn bị ngăn cản bởi sự có mặt đồng thời của các kết tủa phức hợp chứa các hợp chất phosphat, silicagel, canxi, magie, và nhôm. Do đó, có thể kết luận rằng sự kết tủa ở các giá trị pH cao như 8,5 và 9,0 có vấn đề là tạo ra một lượng lớn chất thải, bao gồm cả các phosphat vẫn còn hữu ích.

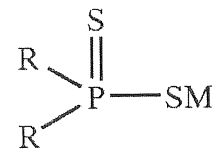
Nói chung, cũng còn có các hỗn hợp kim loại nặng nguy hiểm khác với hỗn hợp được tạo ra từ sự kết tủa cadimi từ khối phân bón nóng chảy và chứa phospho. Vì vậy, vấn đề ngâm chiết kim loại nặng từ hỗn hợp chứa kim loại nặng cần phải được giải quyết cho tất cả các loại hỗn hợp chứa cadimi nguy hiểm.

Do đó, cần có giải pháp để xử lý các hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm, như hỗn hợp chứa cadimi, thành hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm. Nói cách khác, cần phải có giải pháp cố định các kim loại nặng trong hỗn hợp thu được từ sự kết tủa các kim loại nặng này, sao cho không những kết tủa được các kim loại nặng này để tạo ra hỗn hợp có hàm lượng các kim loại nặng ở mức đủ thấp, mà còn thu được hỗn hợp kim loại nặng kết tủa không nguy hiểm, có nghĩa là các kim loại nặng này không được rỉ ra khỏi hỗn hợp kim loại nặng với mức lớn hơn các tiêu chuẩn quy định đã nêu, để có thể được thải bỏ một cách an toàn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất Phương pháp chuyển hóa hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm, bao gồm một hoặc nhiều kim loại nặng, thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa một hoặc nhiều kim loại nặng. Phương pháp này bao gồm: a) bước trộn và hòa tan hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm bằng dung dịch axit, nhờ đó thu được hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm; b) bước kết tủa các kim loại nặng này từ hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm bằng cách cho hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng ở độ pH bằng ít nhất 0,9, được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần

thể tích nước; cụ thể bằng cách: đo độ pH của hỗn hợp axit sau khi pha loãng 13 lần thể tích trong nước và điều chỉnh độ pH của hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm đến ít nhất 0,9 nếu độ pH đo được thấp hơn 0,9; và cho hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng; và c) bước phân tách kết tủa kim loại nặng ra khỏi phần dịch nổi ở trên, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng là hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và dịch nổi ở trên là hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng; trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit điorgano-dithiophosphinic hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng, có Công thức 1:



Công thức 1

và trong đó R là gốc hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó gốc hydrocarbon này có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac.

Nhằm mục đích của sáng chế này, các hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm được xác định là hỗn hợp ngâm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi, hoặc nhiều hơn 5ppm arsen, hoặc nhiều hơn 50ppm đồng, hoặc nhiều hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc nhiều hơn 10ppm niken, hoặc nhiều hơn 10ppm chì, hoặc nhiều hơn 50ppm kẽm, vào dung dịch nước khi xử lý hỗn hợp theo phương pháp gián lược của Tiêu chuẩn châu Âu NS-EN 12457-2, bằng cách sử dụng 10 l nước trên 1 kg hỗn hợp (“Tiêu chuẩn EU cải biến” (Modified EU Standard) cho vật liệu có cỡ hạt nhỏ hơn 4 mm – như sẽ được mô tả dưới đây). Nhằm mục đích của sáng chế này, bằng cách sử dụng tiêu chuẩn EU cải biến, chỉ cần đo được mức ngâm chiết từ hỗn hợp rắn nhiều hơn 2ppm cadimi, hoặc nhiều hơn 5ppm arsen, hoặc nhiều hơn 50ppm đồng, hoặc nhiều hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc nhiều hơn 10ppm niken, hoặc nhiều hơn 10ppm chì, hoặc nhiều hơn 50ppm kẽm, là đủ để coi hỗn hợp rắn này là nguy hiểm. Đối với tất cả các mục đích thực tế, bất kỳ hỗn hợp nào được coi là nguy hiểm theo tiêu chuẩn thực tế của EU cũng có thể được xác định là nguy hiểm theo tiêu chuẩn EU cải biến.

Nhằm mục đích của sáng chế này, các hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm được xác định là hỗn hợp ngâm chiết bằng hoặc ít hơn 2ppm cadimi, hoặc bằng hoặc ít hơn 5ppm arsen, hoặc bằng hoặc ít hơn 50ppm đồng, hoặc bằng hoặc ít hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc bằng hoặc ít hơn 10ppm niken, hoặc bằng hoặc ít hơn 10ppm chì, hoặc bằng hoặc ít hơn 50ppm kẽm, vào dung dịch nước khi xử lý hỗn hợp theo tiêu chuẩn EU cải biến. Nhằm mục đích của sáng chế này, bằng cách sử dụng tiêu chuẩn EU cải biến, chỉ cần đo được mức ngâm chiết từ hỗn hợp rắn bằng hoặc ít hơn 2ppm cadimi, hoặc bằng hoặc ít hơn 5ppm arsen, hoặc bằng hoặc ít hơn 50ppm đồng, hoặc bằng hoặc ít hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc bằng hoặc ít hơn 10ppm niken, hoặc bằng hoặc ít hơn 10ppm chì, hoặc bằng hoặc ít hơn 50ppm kẽm, là đủ để coi hỗn hợp rắn này là không nguy hiểm. Hỗn hợp như vậy có thể thực sự không nguy hiểm hoặc tro theo tiêu chuẩn EU nhưng đối với tất cả các mục đích thực tế, tất cả những gì có liên quan là vật liệu này được coi là không nguy hiểm và tiêu chuẩn EU cải biến là đủ để đánh giá hầu hết các vật liệu.

Nhằm mục đích của sáng chế này, hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng là hỗn hợp lỏng chứa ít hơn 12ppm, tốt hơn nếu ít hơn 8ppm, tốt hơn nữa nếu ít hơn 4ppm, tốt nhất nếu ít hơn 1ppm theo khối lượng cadimi, hoặc bằng hoặc ít hơn 5ppm arsen, hoặc bằng hoặc ít hơn 50ppm đồng, hoặc bằng hoặc ít hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc bằng hoặc ít hơn 10ppm niken, hoặc bằng hoặc ít hơn 10ppm chì, hoặc bằng hoặc ít hơn 50ppm kẽm.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện thấy rằng phương pháp theo sáng chế đã đưa ra được giải pháp để chuyển hóa các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm mà có thể được thải bỏ một cách an toàn: các kim loại nặng này được cố định chặt hơn trong hỗn hợp chứa kim loại nặng thu được sau chuyển hóa, và do đó hỗn hợp thu được sau chuyển hóa này có thể được bảo quản mà không cần quan tâm đến, ví dụ, các điều kiện thời tiết như mưa, các kim loại nặng ngâm chiết từ hỗn hợp này, khiến cho hỗn hợp này trở thành nguồn tiềm ẩn gây nguy hại cho môi trường. Ngoài ra, hàm lượng kim loại nặng trong hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm cao hơn hàm lượng kim loại nặng trong hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm ban đầu, do đó dẫn đến tổng khối lượng và thể tích của hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm nhỏ hơn khối lượng và thể tích tương ứng của hỗn

hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm. Nói cách khác, phương pháp theo sáng chế này cho phép làm giảm được lượng hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm đặc trưng ở chỗ nó chứa các kim loại nặng và ngậm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi, hoặc nhiều hơn 5ppm arsen, hoặc nhiều hơn 50ppm đồng, hoặc nhiều hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc nhiều hơn 10ppm niken, hoặc nhiều hơn 10ppm chì, hoặc nhiều hơn 50ppm kẽm, theo tiêu chuẩn EU cải biến.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm này là hỗn hợp chứa cadimi, cụ thể là hỗn hợp chứa cadimi mà ngậm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi vào dung dịch nước, theo tiêu chuẩn EU cải biến, và hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm này là hỗn hợp chứa cadimi, cụ thể là hỗn hợp chứa cadimi mà ngậm chiết bằng hoặc ít hơn 2ppm cadimi vào dung dịch nước, theo tiêu chuẩn EU cải biến, và hỗn hợp lỏng này hầu như không chứa cadimi.

Nhằm mục đích của sáng chế này, hỗn hợp chứa cadimi nguy hiểm được xác định là hỗn hợp ngậm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi vào dung dịch nước, khi xử lý hỗn hợp theo phương pháp giản lược của Tiêu chuẩn châu Âu NS-EN 12457-2, bằng cách sử dụng 10 l nước trên 1 kg hỗn hợp (“Tiêu chuẩn EU cải biến” cho vật liệu có cỡ hạt nhỏ hơn 4 mm – như sẽ được mô tả dưới đây). Nhằm mục đích của sáng chế này, bằng cách sử dụng tiêu chuẩn EU cải biến, chỉ cần đo được mức ngậm chiết từ hỗn hợp rắn nhiều hơn 2ppm cadimi là đủ để coi hỗn hợp rắn này là nguy hiểm. Đối với tất cả các mục đích thực tế, bất kỳ hỗn hợp nào được coi là nguy hiểm theo tiêu chuẩn thực tế của EU cũng có thể được xác định là nguy hiểm theo tiêu chuẩn EU cải biến.

Nhằm mục đích của sáng chế này, hỗn hợp chứa cadimi không nguy hiểm được xác định là hỗn hợp ngậm chiết bằng hoặc ít hơn 2ppm cadimi vào dung dịch nước, khi xử lý hỗn hợp theo tiêu chuẩn EU cải biến. Nhằm mục đích của sáng chế này, bằng cách sử dụng tiêu chuẩn EU cải biến, chỉ cần đo được mức ngậm chiết từ hỗn hợp rắn bằng hoặc ít hơn 2ppm cadimi là đủ để coi hỗn hợp rắn này là không nguy hiểm. Hỗn hợp như vậy có thể thực sự không nguy hiểm hoặc tro theo tiêu chuẩn EU nhưng đối với tất cả các mục đích thực tế, tất cả những gì có liên quan là vật liệu này được coi là không nguy hiểm và tiêu chuẩn EU cải biến là đủ để đánh giá hầu hết các vật liệu.

Nhằm mục đích của sáng chế này, hỗn hợp lỏng hầu như không chứa cadimi là hỗn hợp lỏng chứa ít hơn 12ppm cadimi, tốt hơn nếu ít hơn 8ppm, tốt hơn nữa nếu ít hơn 4ppm, tốt nhất nếu ít hơn 1ppm cadimi theo khối lượng.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, dung dịch axit được dùng có độ pKa nhỏ hơn 2,3.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm còn chứa từ 1% đến 10% khối lượng phospho và từ 1% đến 18% khối lượng canxi.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm là sản phẩm cuối của quá trình kết tủa các kim loại nặng, như quy trình Odda.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm còn chứa từ 1% đến 10% khối lượng phospho và từ 1% đến 18% khối lượng canxi, hoặc là sản phẩm cuối của quá trình kết tủa các kim loại nặng, như quy trình Odda, và độ pH ở bước b) được điều chỉnh nếu cần đến giá trị nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,6, được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, R trong Công thức 1 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimetylpentyl.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, chất kết tủa kim loại nặng là natri diisobutylđithiophosphinat.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, có bùn rắn trong hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm và trong đó, trước bước kết tủa b), thực hiện bước:

d) lấy ra ít nhất một phần bùn rắn trong hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, bước e) bao gồm việc:

e) bổ sung chất tạo keo tụ, nhờ đó tạo ra chất keo tụ,

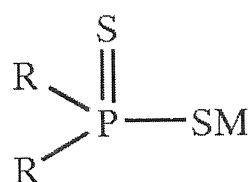
trong đó chất tạo keo tụ được bổ sung sau bước trộn và hòa tan a).

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, chất tạo keo tụ được bổ sung trước bước kết tủa b), và/hoặc trong bước kết tủa b) và/hoặc sau bước kết tủa b).

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, chất tạo keo tụ được bổ sung sau bước kết tủa.

Theo một phương án thực hiện phương pháp theo sáng chế này, chất tạo keo tụ là polyme dạng cation.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng axit diorgano-đithiophosphinic hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của axit này để chuyển hóa các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng. Axit diorgano-đithiophosphinic này hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của nó có Công thức 1



Công thức 1

trong đó R là gốc hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó gốc hydrocarbon này có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac.

Trong quá trình sử dụng này, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm là hỗn hợp chứa cadimi, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm là hỗn hợp chứa cadimi và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa cadimi.

Trong quá trình sử dụng này, R trong Công thức 1 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimetylpentyl.

Trong quá trình sử dụng này, chất kết tủa kim loại nặng là natri diisobutylđithiophosphinat.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo

Fig.1 là ảnh chụp thiết bị lắc với lọ chứa mẫu ở vị trí nằm ngang (ảnh trên) và lọ chứa dung dịch mẫu trước khi lắc (ảnh dưới).

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Trong toàn bộ bản mô tả và yêu cầu bảo hộ của sáng chế này, các từ “bao gồm” và các biến thể của chúng có nghĩa là “bao gồm nhưng không bị giới hạn ở”, và chúng không được dự định để (và không) loại trừ các gốc khác, các chất phụ gia khác, các hợp phần khác, số nguyên khác hoặc bước khác. Trong toàn bộ bản mô tả và yêu cầu bảo hộ của sáng chế này, các từ ở dạng số ít cũng bao hàm nghĩa số nhiều trừ khi ngữ cảnh có nghĩa khác. Cụ thể, khi mạo từ không xác định (trong bản mô tả tiếng Anh) được sử dụng, thì danh từ liên quan được dự định là bao hàm cả số ít và số nhiều, trừ khi ngữ cảnh có nghĩa khác.

Các dấu hiệu, số nguyên, đặc tính, hợp chất, gốc hóa học, hoặc các nhóm được mô tả trong một khía cạnh, phương án hoặc ví dụ cụ thể về đối tượng cần được hiểu là có thể áp dụng cho khía cạnh, phương án hoặc ví dụ bất kỳ khác được mô tả ở đây trừ khi không tương thích. Tất cả các dấu hiệu được bộc lộ trong bản mô tả này (bao gồm phần mô tả, phần yêu cầu bảo hộ, phần tóm tắt và các hình vẽ), và/hoặc tất cả các bước của phương pháp hoặc quy trình bất kỳ được bộc lộ, có thể được kết hợp theo tổ hợp bất kỳ, ngoại trừ các tổ hợp trong đó ít nhất một số các dấu hiệu và/hoặc bước như vậy loại trừ lẫn nhau. Sáng chế không bị giới hạn ở các chi tiết của các phương án bất kỳ nêu trên. Sáng chế mở rộng tới dấu hiệu mới bất kỳ, hoặc tổ hợp dấu hiệu mới bất kỳ được bộc lộ trong bản mô tả này (bao gồm phần mô tả, phần yêu cầu bảo hộ, phần tóm tắt và các hình vẽ), hoặc bước mới bất kỳ, hoặc tổ hợp bước mới bất kỳ, của phương pháp hoặc quy trình bất kỳ được bộc lộ.

Việc liệt kê các giá trị số bằng khoảng các trị số bao gồm tất cả các giá trị và phân số nằm trong khoảng này, cũng như các điểm ở biên. Cụm từ “nằm trong khoảng từ ... đến ...” được dùng với khoảng giá trị có thể đo được, như thông số, lượng, thời gian, và tương tự, được dự định để bao gồm các giới hạn liên quan tới phạm vi được đề cập.

Thuật ngữ “khoảng” được dùng với khoảng giá trị có thể đo được, như thông số, lượng, thời gian, và tương tự, được dự định để biểu thị sai số đo lường liên quan tới kỹ

thuật được dùng để đo các thông số, lượng, thời gian, và tương tự như vậy, và được coi là với sai số bằng 5% hoặc ít hơn, tùy thuộc vào kỹ thuật đo được sử dụng. Cần phải hiểu rằng bản thân giá trị mà thuật ngữ “khoảng” đề cập đến cũng được bao hàm.

Trong bản mô tả sáng chế này, trừ khi có chỉ dẫn khác, các giá trị độ pH được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích với nước. Nói cách khác, giá trị độ pH được đo sau khi trộn một thể tích của mẫu chưa được pha loãng với 13 thể tích nước.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất Phương pháp chuyển hóa hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn trơ chứa kim loại nặng và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp chuyển hóa hỗn hợp rắn chứa cadimi nguy hiểm thành hỗn hợp rắn trơ chứa cadimi và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa cadimi.

Phương pháp theo sáng chế này có thể được áp dụng cho hỗn hợp rắn bất kỳ chứa các kim loại nặng và ngậm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi, hoặc nhiều hơn 5ppm arsen, hoặc nhiều hơn 50ppm đồng, hoặc nhiều hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc nhiều hơn 10ppm niken, hoặc nhiều hơn 10ppm chì, hoặc nhiều hơn 50ppm kẽm, theo tiêu chuẩn EU cải biến. Ví dụ về nguyên liệu ban đầu là hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm như vậy bao gồm hỗn hợp thu được từ quá trình chiết các kim loại nặng từ nước cái phân bón như được mô tả trong EP 0091043, US 2004/0179984 hoặc US 4762693. Do đó, cụ thể, nguyên liệu ban đầu này là các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm mà có thể còn chứa phospho và canxi. Cụ thể, nguyên liệu ban đầu này có thể chứa từ 1% đến 10% khối lượng phospho và từ 1% đến 18% khối lượng canxi. Phương pháp này có thể là đặc biệt thích hợp để áp dụng với hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng thu được từ quá trình chiết các kim loại nặng từ nước cái phân bón có chứa phosphat và canxi, nước cái như vậy là sản phẩm của quá trình phân hóa đá phosphat bằng axit.

Trong bước thứ nhất, bước a), là bước trộn và hòa tan, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm được trộn và được hòa tan bằng dung dịch axit. Trong bước trộn và hòa tan này, các kim loại nặng được ngậm chiết từ hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm vào dung dịch axit, nhờ đó thu được hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm. Không cần có bước nghiền thành bột trước bước trộn và hòa tan. Tuy nhiên, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể thực hiện bước nghiền thành bột như vậy nhằm làm giảm kích thước của các hạt hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm và, do đó,

tạo điều kiện thuận lợi cho việc hòa tan các hạt này vào dung dịch axit. Trong các phương án cụ thể, hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm này là hỗn hợp rắn chứa cadimi nguy hiểm.

Như được xác định ở đây, dung dịch axit là dung dịch bất kỳ có độ pKa bằng hoặc thấp hơn 7. Dung dịch axit này và nồng độ mol của dung dịch axit này có thể được chọn để giảm thể tích của dung dịch axit cần dùng và để tối đa hóa lượng kim loại nặng được ngâm chiết vào hỗn hợp axit. Việc giảm độ pKa, cũng như việc tăng nồng độ mol của dung dịch axit được chọn có thể cải thiện được quá trình ngâm chiết các kim loại nặng từ hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm vào hỗn hợp axit lỏng. Tốt hơn nếu dung dịch axit này có thể có độ pKa thấp hơn 2,3, tốt hơn nữa nếu thấp hơn 1,2, tốt nhất nếu thấp hơn 0. Theo cách này, có thể đạt được việc phân hủy tối ưu các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm trong bước trộn và ngâm chiết. Kết quả là sẽ thu được lượng tối đa các kim loại nặng kết tủa trong bước kết tủa và, do đó, lượng tối thiểu kim loại nặng trong hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng.

Dung dịch axit này có thể được chọn từ các dung dịch axit clorơ, axit hypophosphorơ, axit iodic, axit nitric, axit pecloric, axit periodic, axit sulfamic, axit tertaflboric, axit thioxyanic, axit cromic, axit phosphorơ, axit selenic, axit sulfuric, axit arsenic hoặc axit pyrophosphoric. Tốt hơn nếu nồng độ mol của dung dịch axit này nằm trong khoảng từ 3 đến 8 M, tốt hơn nữa nếu từ 3 đến 6 M, tốt nhất nếu từ 3,5 đến 4,5 M. Các dung dịch có nồng độ từ 2 đến 8 M axit nitric hoặc axit clohydric, tốt hơn nếu từ 3 đến 6 M axit nitric hoặc axit clohydric, tốt hơn nữa nếu từ 3,5 đến 4,5 M axit nitric hoặc axit clohydric được thấy là thích hợp để thực hiện bước trộn và hòa tan trong phương pháp theo sáng chế này. Bằng cách sử dụng các dung dịch này, có thể ngâm chiết được từ 70% đến 80% khối lượng từ tổng lượng kim loại nặng, như cadimi, mà có mặt trong hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm vào dung dịch axit, khi bước trộn và hòa tan này được thực hiện ở nhiệt độ từ 20°C đến 50°C, tốt hơn nếu từ 25°C đến 50°C, tốt hơn nữa nếu từ 35°C đến 45°C, trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 24 giờ, tốt hơn nữa nếu từ 30 phút đến 1,5 giờ, tốt nhất nếu từ 45 phút đến 1 giờ, và trộn từ 30g đến 150g, tốt hơn nếu từ 45g đến 75 g, tốt nhất nếu từ 65g đến 75g hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm với 100g dung dịch axit này. Việc tăng nhiệt độ, tăng thời gian phản ứng và giảm tỷ lệ giữa khối lượng của hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm và khối lượng của dung dịch

axit đều dẫn đến làm tăng tỷ lệ ngâm chiết các kim loại nặng vào dung dịch axit. Do đó, có thể điều chỉnh nhiệt độ, thời gian phản ứng và khối lượng của dung dịch axit được sử dụng trong bước trộn và hòa tan này để ngâm chiết được ít nhất 70% các kim loại nặng, như cadimi, từ hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm vào dung dịch axit.

Ngoài ra, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ có thể dễ dàng điều chỉnh các điều kiện phản ứng trong bước trộn và hòa tan tùy theo kiểu loại cụ thể của hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm làm nguyên liệu ban đầu. Nói chung, kim loại nặng càng liên kết mạnh trong hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm, thì độ pK_a càng phải thấp và/hoặc nồng độ mol của dung dịch axit càng phải cao và/hoặc nhiệt độ càng phải cao và/hoặc tỷ lệ giữa khối lượng của hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm và khối lượng của dung dịch axit càng phải cao và/hoặc thời gian phản ứng càng phải dài hơn.

Đã phát hiện ra rằng không nhất thiết tất cả các kim loại nặng có mặt trong nguyên liệu nguy hiểm ban đầu phải được ngâm chiết vào dung dịch axit. Như nêu trên, tốt hơn nếu từ 70% đến 80% khối lượng của tổng lượng kim loại nặng, như cadimi, và đồng, mà có mặt trong hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm có thể được ngâm chiết vào hỗn hợp axit lỏng. Các kim loại nặng không được ngâm chiết sẽ nằm lại ở thể rắn, thông thường dưới dạng các hạt nhỏ, và do đó, sẽ được tách ra trong bước tiếp sau, cùng với kim loại nặng kết tủa. Nguyên liệu rắn còn sót lại này dưới đây được gọi là cặn bùn. Do đó, lượng kim loại nặng không được ngâm chiết trong bước trộn và hòa tan có thể là một phần của hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm cuối cùng. Tuy nhiên, trong phạm vi nồng độ các kim loại nặng không được ngâm chiết trong quá trình tiếp xúc ban đầu với axit trong bước trộn và hòa tan này, phần cặn bùn còn sót lại được coi là không nguy hiểm và không ảnh hưởng tới bản chất của hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm.

Theo phương án thực hiện khác của phương pháp theo sáng chế này, ít nhất một phần của cặn bùn còn sót lại có thể được loại bỏ trong bước tiền xử lý trước khi bổ sung chất kết tủa. Tác dụng của bước tiền xử lý này có thể là cải thiện hiệu quả phản ứng của chất kết tủa kim loại nặng. Việc phân tách cặn bùn có thể được thực hiện bằng công nghệ tiêu chuẩn bất kỳ để phân tách như, nhưng không bị giới hạn ở, lọc, sự ly tâm, tuyển nổi

hoặc lắng gạn. Cụ thể, việc phân tách này có thể được thực hiện bằng cách ly tâm để phân tách một cách hiệu quả nhất phần chất rắn ra khỏi cặn bùn.

Trong bước thứ hai b) của phương pháp theo sáng chế này, tức bước kết tủa, các kim loại nặng được kết tủa từ hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm bằng cách cho hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm này phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng ở độ pH bằng ít nhất 0,9 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước). Cụ thể hơn, trước tiên độ pH của hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm được đo. Mục đích của bước này là để kiểm tra xem liệu giá trị độ pH này có đủ cao hay không để phản ứng kết tủa kim loại nặng có thể xảy ra trong bước kết tủa. Đã phát hiện ra rằng để thu hồi được ít nhất 80% các kim loại nặng trong hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm vào hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm sẽ được phân tách trong bước phân tách, cần đạt được độ pH bằng ít nhất 0,9 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước) trong bước kết tủa. Do đó, trong bước đo độ pH, cần đo xem liệu độ pH này có thấp hơn 0,9 hay không. Điều này sẽ phụ thuộc vào độ pKa và nồng độ mol của dung dịch axit được sử dụng trong bước trộn và hòa tan a).

Nếu độ pH được đo trong bước đo độ pH thấp hơn 0,9 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước), thì độ pH này có thể được điều chỉnh trong bước kết tủa. Độ pH có thể được điều chỉnh trước hoặc sau khi phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng. Mọi chất thích hợp để làm tăng độ pH hoặc, nói cách khác, mọi chất bazơ hóa học thông thường như, nhưng không giới hạn ở, natri hydroxit, kali hydroxit hoặc amoni hydroxit có thể được sử dụng để làm tăng độ pH. Tuy nhiên, theo một phương án, việc tăng độ pH được thực hiện bằng cách sử dụng khí amoniac. Bằng cách sử dụng khí amoniac, có thể giảm thiểu được lượng chất lỏng, cụ thể là nước, cần đưa vào hệ thống. Ngoài ra, do amoniac được dùng phổ biến trong các quy trình sản xuất khác nhau, đặc biệt là để sản xuất phân bón, nên một lượng đủ amoniac có thể dễ dàng được trích ra cho mục đích này và sẽ không gây ra bất kỳ vấn đề hoặc lo ngại gì nếu được tái tuần hoàn trở lại quy trình sản xuất phân bón. Hơn nữa, như nêu trên, phương pháp theo sáng chế này có thể là đặc biệt thích hợp để được áp dụng cho hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng thu được từ quá trình chiết kim loại nặng từ nước cái phân bón. Do đó, có lợi nếu hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng thu được trong bước phân tách có thể chứa amoniac mà sau đó được

tái tuần hoàn đến quy trình sản xuất phân bón mà từ đó các hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm được tạo ra.

Khi nguyên liệu nguy hiểm ban đầu được lấy từ, ví dụ, quy trình sản xuất phân bón nơi sản phẩm mong muốn cuối có chứa phospho, thì một mục tiêu có thể là kết tủa các kim loại nặng nhưng giữ lại phospho trong dịch nổi ở trên. Phospho trong dịch nổi ở trên sau đó có thể được tái tuần hoàn để sử dụng tiếp. Trong bước kết tủa, trong đó độ pH được điều chỉnh nếu cần, thì độ pH cần cao hơn 0,9 và được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, để cho phép kết tủa có hiệu quả các kim loại nặng, như đã nêu trên. Để so sánh, việc kết tủa phospho được cho là quan trọng hơn ở các giá trị pH cao hơn 1,6. Ví dụ, theo một số phương án, hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm thu được trong bước trộn và hòa tan có thể chứa từ 1% đến 10% khối lượng phospho. Trong các phương án như vậy, độ pH ở bước kết tủa có thể được điều chỉnh, nếu cần, tới các giá trị nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,6 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước), từ 1,2 đến 1,6 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước) hoặc từ 1,4 đến 1,6 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước). Bằng cách sử dụng độ pH trong phạm vi này, có thể đạt được tỷ lệ tương đối cao giữa kết tủa kim loại nặng và kết tủa phosphat. Điều này có nghĩa là có thể tối đa hóa lượng kết tủa kim loại nặng để thu được hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng và, đồng thời, làm giảm đến mức tối thiểu lượng kết tủa phospho. Với việc giảm lượng kết tủa phospho, thì cũng giảm được kích cỡ của khối hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm cần loại bỏ sau đó. Hơn nữa, như đã nêu trên, việc thu hồi phospho từ hỗn hợp nước không chứa kim loại nặng có thể là đặc biệt quan trọng để cho phép tái tuần hoàn phospho có giá trị tới quy trình sản xuất phân bón. Do đó, theo một số phương án nhất định, phương pháp theo sáng chế này còn bao gồm bước thu hồi phospho từ hỗn hợp nước không chứa kim loại nặng.

Phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng được thực hiện trong bước kết tủa. Theo một phương án của phương pháp theo sáng chế này, R trong Công thức 1 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimetylpentyl. Tốt hơn nếu R được chọn từ xyclohexyl, octyl, hexyl và phenyletyl. Hai nhóm R trong Công thức 1 có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Theo một phương án của phương pháp này, chất kết tủa kim loại nặng được chọn từ đixyclohexyl, đixyclopentyl, di(*o*-tolyl)phosphin, diphenyl, *tert*-butylphenyl-dithiophosphinat và các muối natri và amoni của chúng.

Theo một phương án của phương pháp này, chất kết tủa kim loại nặng là natri diisobutyl-dithiophosphinat.

Nói chung, chất kết tủa kim loại nặng có thể được điều chế theo phương pháp được mô tả trong US 4308214 và các ví dụ tương ứng bằng cách gia nhiệt 67,2 phần khối lượng lưu huỳnh với từ 114,8 đến 284,8 phần khối lượng nước tới nhiệt độ bằng khoảng 70°C. Sau đó thêm vào hỗn này từ 29,5 đến 64,5 phần khối lượng di-phosphin có bán trên thị trường. Sau khi thêm di-phosphin, bổ sung từ 67,5 đến 193,5 phần khối lượng diethyl phosphin với tốc độ sao cho trong khoảng thời gian cần thiết để thêm vào tất cả diethylphosphin, 80,0 phần khối lượng dung dịch natri hydroxit 50% cũng được thêm vào với tốc độ không đổi để trung hòa axit dithiophosphinic tương ứng tạo thành.

Lượng chất kết tủa kim loại nặng và hiệu quả của phản ứng kết tủa kim loại nặng sẽ phụ thuộc vào lượng kim loại nặng có mặt trong hỗn hợp axit lỏng thu được từ bước trộn và hòa tan. Nói chung, nồng độ các kim loại nặng càng cao, thì tổng lượng chất kết tủa kim loại nặng sẽ càng lớn. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ có thể dễ dàng xác định và thiết lập được lượng chất kết tủa kim loại nặng tối ưu bằng cách sử dụng các thử nghiệm thông thường. Cụ thể, trong bước kết tủa, từ 0,01 đến 50kg, từ 0,1kg đến 10kg hoặc từ 0,15kg đến 1,5kg chất kết tủa kim loại nặng được cho phản ứng với mỗi tấn hỗn hợp axit thu được trong bước trộn và hòa tan.

Phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 3 phút đến 1,5 giờ, từ 5 phút đến 1 giờ, hoặc từ 10 đến 30 phút, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 80°C, từ 10°C đến 50°C hoặc từ 20°C đến 40°C. Do kết tủa kim loại nặng này có thể kém bền ở nhiệt độ lớn hơn 40°C, có thể mong muốn tiến hành phản ứng ít hơn 10 phút ở các nhiệt độ cao hơn. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ có thể dễ dàng điều chỉnh các điều kiện phản ứng phù hợp với chất kết tủa kim loại nặng để đạt được đủ mức kết tủa các kim loại nặng sao cho tạo ra được hỗn hợp lỏng hầu như không chứa các kim loại nặng trong bước phân tách.

Bước phân tách, tức bước c), có thể được thực hiện bằng công nghệ tiêu chuẩn bất kỳ để phân tách như, nhưng không bị giới hạn ở, lọc, ly tâm, tuyển nổi hoặc lắng gạn. Ví

dụ, có thể thực hiện bước tạo keo tụ trước bước kết tủa. Bước tạo keo tụ có thể được tiến hành tương tự trước bước phân tách ít nhất một phần cặn bùn từ một phần hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm. Điều này cho phép phân tách các chất rắn một cách hiệu quả.

Theo một số phương án, bước tạo keo tụ cũng có thể được thực hiện đồng thời, hoặc sau khi, bổ sung chất kết tủa trong bước kết tủa. Việc tạo ra các chất keo tụ như vậy có thể trợ giúp cho việc phân tách hỗn hợp rắn lơ lửng chứa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng.

Việc tạo keo tụ có thể được thực hiện trước, trong hoặc sau bước kết tủa hoặc kết hợp các trường hợp này hoặc, theo một số phương án, không thực hiện việc tạo keo tụ. Theo một phương án thực hiện, bước tạo keo tụ được thực hiện sau bước kết tủa.

Nếu việc tạo keo tụ được tiến hành ở nhiều hơn một bước, thì chất tạo keo tụ có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Chất tạo keo tụ có thể được dùng là, ví dụ, polyme dạng cation với tỷ lệ mang điện tích nằm trong khoảng từ 20% đến 60%, hoặc từ 25% đến 50% hoặc từ 35% đến 45%. Như được xác định trong bản mô tả này, chất keo tụ polyme dạng cation là polyme trong đó từ 20% đến 60%, tốt hơn nếu từ 25% đến 50%, tốt hơn nữa nếu từ 20% đến 50% các gốc tạo thành chất keo tụ polyme dạng cation là các gốc có điện tích cation, chất keo tụ polyme dạng anion là polyme trong đó từ 1% đến 10% các gốc tạo thành chất keo tụ polyme dạng anion là các gốc có điện tích anion, hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ về polyme dạng cation bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) với phân tử lượng nằm trong khoảng từ 7,1 đến $9,5 \times 10^6$ Dalton. Cụ thể, polyme của acrylamit và monome clo-metyl hóa có thể được sử dụng.

Các tác giả sáng chế đã bất ngờ phát hiện thấy rằng phương pháp theo sáng chế này đã đưa ra được giải pháp để chuyển hóa các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm, như hỗn hợp rắn chứa cadimi nguy hiểm, thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm mà có thể được thải bỏ một cách an toàn. Ngoài ra, hàm lượng kim loại nặng trong hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng trở cao hơn hàm lượng kim loại nặng trong hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm và khối lượng cũng như thể tích của hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng trở, do đó, nhỏ hơn khối lượng và thể tích tương ứng của hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm. Nói cách khác, phương pháp theo sáng chế này cho phép làm giảm được lượng hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm.

Tiếp theo, còn phát hiện thấy rằng có thể thu được kết tủa mà không cần bổ sung chất kết tủa trong bước kết tủa, mà chỉ cần tăng độ pH và ở độ pH bằng khoảng 2, có thể kết tủa được 40% kim loại nặng trong dung dịch axit. Tuy nhiên, hỗn hợp kết tủa thu được này vẫn còn nguy hiểm.

Ngoài ra, sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chất kết tủa kim loại nặng có công thức I nêu trên để chuyển hóa các hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp chuyển hóa hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn trơ chứa kim loại nặng và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng. Nhằm mục đích của sáng chế này, hỗn hợp chứa cadimi nguy hiểm được xác định là hỗn hợp ngâm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi vào dung dịch nước, khi xử lý hỗn hợp này theo phương pháp giản lược của Tiêu chuẩn châu Âu NS-EN 12457-2, bằng cách sử dụng 10 l nước trên 1 kg hỗn hợp (“Tiêu chuẩn EU cải biến” cho vật liệu có cỡ hạt nhỏ hơn 4 mm – như sẽ được mô tả dưới đây). Do đó, theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp đánh giá khả năng ngâm chiết của hỗn hợp thử nghiệm theo tiêu chuẩn EU cải biến như được mô tả sau đây. Phương pháp này bao gồm các bước sau:

- chuẩn bị hỗn hợp thử nghiệm rắn khô; tốt hơn là với khối lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 40 g;
- điều chế hỗn hợp thử nghiệm lỏng bằng cách bổ sung dung môi, tốt hơn là nước, vào hỗn hợp thử nghiệm rắn khô, nhờ đó thiết lập được tỷ lệ chất lỏng/rắn bằng $10 \pm 0,2$ l/kg;
- khuấy trộn hỗn hợp thử nghiệm lỏng này trong khoảng thời gian từ 23,5 giờ đến 24,5 giờ trên thiết bị lắc; tốt hơn nếu việc khuấy trộn này được thực hiện với tốc độ khoảng 90 vòng/phút;
- sau khi khuấy trộn, cho phép phần chất rắn lơ lửng lắng xuống, tốt hơn là trong từ 15 đến 20 phút;

- thực hiện bước lọc thứ nhất phân tách hỗn hợp thử nghiệm lỏng với phần chất rắn lơ lửng; tốt hơn nếu bước lọc thứ nhất này được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị lọc có cỡ lỗ bằng 15-18 μm ;
- thực hiện bước lọc thứ hai để lọc bùn lọc thu được sau bước lọc thứ nhất, bằng cách sử dụng thiết bị lọc có cỡ lỗ khoảng 0,8 μm ;
- tùy ý, thực hiện bước lọc thứ ba để lọc bùn lọc thu được sau bước lọc thứ hai, bằng cách sử dụng thiết bị lọc có cỡ lỗ khoảng 0,45 μm ; và
- đo độ dẫn điện ($\mu\text{S}/\text{cm}$), nhiệt độ T ($^{\circ}\text{C}$), độ pH, tổng lượng chất rắn hòa tan (total dissolved solids, TDS) (g/l) và/hoặc lượng của một hoặc nhiều chất rắn được chọn từ As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, clorua, florua, sulphat, cacbon hữu cơ hòa tan (dissolved organic carbon, DOC) trong bùn lọc thu được sau bước lọc thứ hai hoặc bước lọc thứ ba;

trong đó tất cả bước này được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 25°C .

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tất cả các giá trị liên quan đến kim loại nặng trong phần Ví dụ thực hiện này đo được bằng máy quang phổ phát xạ plasma kết hợp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, bước sóng: Cd: 226,502 nm; Cu: 204,379 nm; Zn: 206,200 nm, tất cả ở chế độ trực).

Hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm

Hỗn hợp chứa kim loại nặng được phân tích. Nó bao gồm 7,2% khối lượng phospho theo kết quả phân tích bằng quang phổ huỳnh quang tia X (X-Ray Fluorescence, XRF), 6,03% khối lượng phosphat theo kết quả phân tích bằng phương pháp phân tích khối lượng (gravimetry), 310ppm khối lượng cadimi và 17ppm cadimi ngâm chiết, và 75ppm đồng bằng phương pháp theo Tiêu chuẩn EU cải biến, và do đó được phân loại là nguy hiểm. Hỗn hợp chứa kim loại nặng này (cadimi) được gọi là hỗn hợp chứa kim loại nặng (cadimi) nguy hiểm trong phần Ví dụ thực hiện dưới đây.

Ví dụ 1:

1. Ngâm chiết hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm.

a. Ngâm chiết hỗn hợp kim loại nặng nguy hiểm bằng axit nitric:

Các hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm mới được tạo ra được ngâm chiết trực tiếp bằng axit để phân giải hỗn hợp chứa kim loại nặng này. Hỗn hợp chứa kim loại nặng này được xử lý bằng axit nitric 4,5M, ở tỷ trọng bùn 133%, có nghĩa là 133g hỗn hợp rắn trong mỗi 100g axit, và được khuấy trong 5 giờ bằng thanh khuấy từ ở nhiệt độ môi trường.

Sau khi ngâm chiết, thực hiện bước ly tâm để phân tách một phần cặn bùn ra khỏi hỗn hợp axit. Hỗn hợp được tách khỏi một phần cặn bùn này chứa 88% cadimi, 88% đồng, 88% kẽm từ hỗn hợp chứa cadimi nguy hiểm.

b. Ngâm chiết hỗn hợp chứa nguy hiểm kim loại nặng bằng axit clohydric:

Các hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm mới được tạo ra được xử lý bằng axit clohydric 2M, ở 75% tỷ trọng bùn, có nghĩa là 75g hỗn hợp rắn trong mỗi 100g axit, và được khuấy trong 1 giờ bằng thanh khuấy từ ở 35°C. Sau khi ngâm chiết, thực hiện việc lọc để phân tách chất rắn và chất lỏng. Hỗn hợp đã được tách các chất rắn này chứa 69% Cd, 2,5% Cu, 71% Zn, 68% Ni, 65% Pb và 22% Mn từ hỗn hợp chứa cadimi nguy hiểm.

2a. Kết tủa hỗn hợp chứa kim loại nặng không nguy hiểm ở độ pH 1,3 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước):

Giá trị độ pH của hỗn hợp đã được tách từ một phần cặn bùn được đo và được xác định bằng 1,3 khi sử dụng khí amoniac. Độ pH này là giá trị được đo từ mẫu được điều chế bằng cách liên tiếp lấy mẫu hỗn hợp cần xác định độ pH, cân hỗn hợp được lấy mẫu, bổ sung vào hỗn hợp này 13 gam nước cho mỗi gam hỗn hợp được lấy mẫu, và trộn nước này với hỗn hợp được lấy mẫu để thu được mẫu đồng nhất. Dung dịch 3,6% khối lượng natri diisobutylđithiophosphinat trong nước được bổ sung vào hỗn hợp này với giá trị độ pH bằng 1,3 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước), với tỷ lệ 0,081g dung dịch natri diisobutylđithiophosphinat trên mỗi g hỗn hợp. Dung dịch thu được sau đó được khuấy trong 3 phút ở 30°C. Kết tủa được tạo thành. Bước tạo keo tụ sau đó được tiến hành để tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách phần kết tủa. Dung dịch 0,1% của

polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) với phân tử lượng nằm trong khoảng từ $7,1$ đến $9,5 \times 10^6$ Dalton với vai trò chất keo tụ được đưa vào bể phản ứng ở tốc độ khuấy trộn 600 vòng/phút với tỷ lệ 0,003mL polyme/g nước cái. Tốc độ khuấy trộn sau đó được giảm xuống 150 vòng/phút để tạo ra chất keo tụ. Chất keo tụ thu được được tách bằng cách lọc chân không sử dụng thiết bị lọc Whatman 520A (cỡ lỗ: 15-18 μ m, độ dày điển hình 300 μ m, khối lượng cơ bản 90g/m²).

Ví dụ So sánh

Hỗn hợp chứa kim loại nặng nguy hiểm được ngâm chiết theo cách đã trình bày trong phần 1a nêu trên và hỗn hợp thu được sau đó được xử lý theo phương pháp đã được mô tả trong US4762693: bước kết tủa được thực hiện ở độ pH 8,5 không có natri diisobutylđithiophosphinat.

Để so sánh, bước kết tủa 2 nêu trên cũng được tiến hành bằng cách điều chỉnh độ pH đến 2,0 và không thực hiện phản ứng với natri diisobutylđithiophosphinat.

Ví dụ so sánh 1

2b. Kết tủa ở độ pH 2,0 không có phản ứng với natri diisobutyl đithiophosphinat:

Giá trị độ pH của hỗn hợp đã được tách một phần cặn bùn được tăng lên đến 2,0. Giá trị độ pH này được đo trên mẫu được điều chế bằng cách liên tiếp lấy mẫu hỗn hợp cần xác định độ pH, cân hỗn hợp được lấy mẫu, bổ sung vào hỗn hợp này 13 gam nước cho mỗi gam hỗn hợp được lấy mẫu, và trộn nước này với hỗn hợp được lấy mẫu để thu được mẫu đồng nhất. Độ pH được điều chỉnh bằng cách sử dụng dung dịch 50% natri hydroxit trong nước. Do độ pH được tăng lên, sự kết tủa xảy ra ở nhiệt độ vừa phải (40,5°C). Kết tủa được tạo thành. Phần kết tủa được tách ra bằng cách lọc chân không sử dụng thiết bị lọc Whatman 520A (cỡ lỗ: 15-18 μ m, độ dày điển hình 300 μ m, khối lượng cơ bản 90g/m²). Kết tủa thu được được làm khô ở nhiệt độ trong phòng trước khi xác định đặc tính.

Chỉ có 10% cadimi, 14% niken và 6% kẽm có mặt lúc đầu trong hỗn hợp này được kết tủa.

Ví dụ so sánh 2

2c. Kết tủa ở độ pH 8,5 không có phản ứng với natri diisobutyl dithiophosphinat:

Giá trị độ pH của hỗn hợp đã được tách một phần cặn bùn được tăng lên đến 8,5. Giá trị độ pH này được đo trên mẫu được điều chế bằng cách liên tiếp lấy mẫu hỗn hợp cần xác định độ pH, cân hỗn hợp được lấy mẫu, bổ sung vào hỗn hợp này 13 gam nước cho mỗi gam hỗn hợp được lấy mẫu, và trộn nước này với hỗn hợp được lấy mẫu để thu được mẫu đồng nhất. Độ pH được điều chỉnh bằng cách sử dụng dung dịch 50% natri hydroxit trong nước. Do độ pH được tăng lên, sự kết tủa xảy ra ở nhiệt độ vừa phải (67°C). Kết tủa được tạo thành. Phần kết tủa được tách ra bằng cách lọc chân không sử dụng thiết bị lọc Whatman 520A (cỡ lỗ: 15-18µm, độ dày điển hình 300 µm, khối lượng cơ bản 90g/m²). Kết tủa thu được được làm khô ở nhiệt độ trong phòng trước khi xác định đặc tính.

Phân tích

Thực hiện thử nghiệm xác định độ ổn định đối với hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng khô, trước và sau khi xử lý bằng phương pháp theo sáng chế này. Cách thức thử nghiệm dựa trên phương pháp của Na Uy và Tiêu chuẩn châu Âu “Leaching: Compliance test for leaching of granular solid composition materials and sludges Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).” [Norsk Standard NS-EN 12457-2, 2003].

Bảng 1: Kết quả ngâm chiết Cadimi – Ví dụ 1 và Ví dụ so sánh

Ví dụ	Nồng độ kim loại nặng được ngâm chiết từ hỗn hợp nguy hiểm, ppm			Nồng độ kim loại nặng được ngâm chiết từ hỗn hợp bước 2, ppm			% kim loại nặng được thu hồi sau bước 2 so với chất thải nguy hiểm			Hệ số nồng độ của các kim loại nặng so với chất thải nguy hiểm			% hỗn hợp phosphat thu được sau bước 2
	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	
1	17	75	22	0,03	0,6	12	76	75	47	96	100	63,5	0,6
Ví dụ so sánh 1				2,97	1,1	37,2	10	14	6	0,5	0,2	1,11	
Ví dụ so sánh 2				0,01	0,65	1	74	55	67	1,2	1,2	1,2	14,6

Từ bảng 1, có thể kết luận rằng chỉ phương pháp theo sáng chế này, bằng cách sử dụng phosphinat và kết tủa ở độ pH 1,3 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước), mới mang lại tất cả các lợi ích của việc thu hồi cadimi với hiệu suất cao, làm giảm lượng hỗn hợp, như được phản ánh bởi nồng độ cadimi trong hỗn hợp được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế này, việc thu hồi phosphat với hiệu suất cao như được phản ánh bởi nồng độ thấp của phosphat trong hỗn hợp được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế này, và phân loại không nguy hiểm của hỗn hợp này.

Tiêu chuẩn EU cải biến trên cơ sở phương pháp theo tiêu chuẩn EU NS-EN 12457-2

Trong Tiêu chuẩn EU cải biến, lượng hỗn hợp cần được phân tích nằm trong khoảng từ 2g đến 40 g. Ngoài ra, trong NS-EN 12457-2 máy nhào trộn với tốc độ 5-10 vòng/phút được khuyến dùng thay thế cho thiết bị lắc được thể hiện trên Fig.1.

1. Trang bị/Thiết bị

- Thiết bị nghiền (máy nghiền)

- Sàng với kích thước mắt sàng danh định 4mm
- Chai thủy tinh hoặc polyetylen tỷ trọng cao với nắp làm từ vật liệu trơ (ví dụ PTFE)
- Thiết bị lắc theo Fig.1;
- Thiết bị lọc hoặc thiết bị lọc chân không hoặc thiết bị lọc áp suất cao
- Xác màng lọc 0,45 μm để lọc

Nếu không có thiết bị lọc, có thể sử dụng bơm tiêm và màng lọc bơm tiêm; sử dụng loại 0,8 μm và sau khi lọc lần thứ nhất sử dụng loại 0,45 μm (màng lọc kỵ nước làm từ PTFE)

- Thiết bị để đo độ dẫn điện của bùn lọc
- Thiết bị để đo TDS của bùn lọc
- Dụng cụ đo độ pH để đo pH của bùn lọc
- Nhiệt kế để đo T của bùn lọc
- Cân

2. Các chất phản ứng

- Hỗn hợp rắn chứa nguy hiểm kim loại nặng khô trước và sau khi xử lý bằng phương pháp theo sáng chế này: ban đầu 10 l/kg, nếu lượng hỗn hợp Cd rắn khô nhỏ hơn thì sử dụng tỷ lệ như nhau, ví dụ 0,1l/10g (100ml/10g)
- Nước cất, nước đã khử khoáng, nước đã khử ion có độ tinh khiết tương đương ($5 < \text{pH} < 7,5$) với độ dẫn điện $< 0,5 \text{ mS/m}$. Trước khi thực hiện thử nghiệm xác định độ ổn định, nên rửa tất cả các chai, lọ thủy tinh để tránh nhiễm bẩn. Đặc biệt đối với việc đo độ dẫn điện, do phương pháp phân tích này rất nhạy cảm.

3. Các điều kiện thử nghiệm

- Thử nghiệm cần được tiến hành ở nhiệt độ phòng (20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$
- Phân tích hàm lượng nước của hỗn hợp Cd khô

- Đưa phần thử nghiệm của hỗn hợp rắn khô vào chai để thử nghiệm, bổ sung lượng dịch ngâm chiết (nước) để thiết lập tỷ lệ lỏng/rắn $L/S = 10l/kg \pm 2\%$ hoặc tương đương – ví dụ 100ml/10g
- Đặt chai đã đóng nắp vào thiết bị khuấy trộn, đặt chai ở vị trí nằm ngang, sử dụng tốc độ 90 vòng/phút
- Khuấy trộn trên thiết bị lắc trong 24 $\pm$ 0,5 giờ, và sau 24h thì để cho phần chất rắn lơ lửng lắng xuống trong 15-20 phút.
- Nên chạy mẫu trống để kiểm chứng phương pháp ngâm chiết và phân tích

4. Bước phân tách lỏng-rắn

- Trong bước lọc thứ nhất, dung dịch với phần chất rắn lơ lửng được lọc qua phễu gốm bằng cách sử dụng thiết bị lọc Whatman 520A (cỡ lỗ: 15-18 μm , độ dày điển hình 300 μm , khối lượng cơ bản 90g/m²)
- Tiến hành lọc lại bùn lọc bằng cách sử dụng màng lọc bơm tiêm loại 0,8 μm . Nếu có thể thì tiến hành lọc bùn lọc này một lần nữa bằng cách sử dụng màng lọc loại 0,45 μm (màng lọc kỵ nước làm từ PTTE)
- Đo thể tích của bùn lọc thu được và đo lượng chất rắn
- Đo độ dẫn điện tức thời ($\mu S/cm$), T ($^{\circ}C$), pH và TDS (g/l) của bùn lọc

5. Phân tích

Chia bùn lọc thành số lượng mẫu thích hợp cho các phân tích hóa học khác nhau, mà cần được tiến hành để thiết lập các giá trị giới hạn ngâm chiết theo tài liệu “Toxicity of recycled Concrete Aggregates: review on leaching tests.”, The Open Construction and Building Technology Journal 2018, 12, 187-196, và Bảng 2:

- As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn (phân tích bằng ICP-OES)
- Clorua, florua, sulphat (phân tích bằng sắc ký ion)
- Cacbon hữu cơ hòa tan (phân tích bằng LECO)
- Tổng lượng chất rắn hòa tan (phân tích độ dẫn điện bằng cách sử dụng điện cực Mettler Toledo Inlab 742 ISM)

6. Các giá trị giới hạn ngấm chiết của hỗn hợp rắn có thể chấp nhận được để chôn lấp chất thải – định tính

Các tài liệu kỹ thuật này chỉ ra rằng mức giải phóng các chất nguy hiểm cần được được đánh giá bằng thử nghiệm ngấm chiết theo Tiêu chuẩn châu Âu EN 12457 – 4 “Characterization of solid composition-leaching-compliance test for leaching of granular solid composition materials and sludges - part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10l/kg with particle size below 10mm, 2002.”

Bảng 2: Các giá trị giới hạn ngấm chiết (mg/kg khối lượng khô) của hỗn hợp rắn có thể chấp nhận được để chôn lấp chất thải đối với các hỗn hợp rắn trơ, không nguy hiểm và nguy hiểm (quyết định của hội đồng 2003/33/EC)[2].

Các thông số hóa học	Các giá trị giới hạn lớn nhất (mg/kg khối lượng khô) theo Phân loại					
	Hỗn hợp rắn trơ		Hỗn hợp rắn không nguy hiểm		Hỗn hợp rắn nguy hiểm	
	L/S = 2l/kg	L/kg = 10l/kg	L/S = 2l/kg	L/kg = 10l/kg	L/S = 2l/kg	L/kg = 10l/kg
As	0,1	0,5	0,4	5	6	25
Ba	7	20	30	100	100	300
Cd	0,03	0,04	0,6	2	3	5
Cr	0,2	0,5	4	20	25	70
Cu	0,9	2	25	50	50	100
Hg	0,003	0,01	0,05	0,5	0,5	2
Mo	0,3	0,5	5	10	20	30
Ni	0,2	0,4	5	10	20	40
Pb	0,2	0,5	5	10	25	50
Sb	0,02	0,06	0,2	0,7	2	5

Các thông số hóa học	Các giá trị giới hạn lớn nhất (mg/kg khối lượng khô) theo Phân loại					
	Hỗn hợp rắn trơ		Hỗn hợp rắn không nguy hiểm		Hỗn hợp rắn nguy hiểm	
	L/S = 2l/kg	L/kg = 10l/kg	L/S = 2l/kg	L/kg = 10l/kg	L/S = 2l/kg	L/kg = 10l/kg
Se	0,06	0,1	0,3	0,5	4	7
Zn	2	4	25	50	90	200
Clorua	550	800	10000	50000	17000	25000
Florua	4	10	60	250	200	500
Sulphat	560	1000	10000	20000	25000	50000
DOC	240	500	380	1000	480	1000
TDS	2500	4000	40000	60000	70000	100000

7. Chôn lấp chất thải đối với hỗn hợp rắn không nguy hiểm ở Na Uy

Quyết định của hội đồng số 2003/33/EC không đặt ra bất kỳ tiêu chuẩn chung nào để chấp nhận hỗn hợp rắn cho việc chôn lấp chất thải đối với hỗn hợp rắn không nguy hiểm. Tuy nhiên, quyết định này đã xác định và đặt ra WAC (tiêu chuẩn chấp nhận hỗn hợp rắn) đối với một hạng mục cụ thể của bãi chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm, tức là bãi hoặc khoang chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm mà tiếp nhận hỗn hợp rắn ổn định, không có hoạt tính nguy hiểm. Quyết định này cũng chỉ ra rằng các nguyên liệu gốc thạch cao chỉ có thể được đưa vào bãi chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm trong các khoang không chứa hỗn hợp rắn dễ bị vi sinh vật phá hủy.

Na Uy đã xác định hai hạng mục của bãi chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm:

- Bãi chôn lấp thông thường để tiếp nhận hỗn hợp rắn không nguy hiểm,
- Bãi chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm để tiếp nhận hỗn hợp rắn ổn định, không có hoạt tính nguy hiểm.

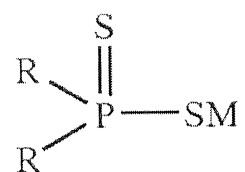
Na Uy áp dụng EU WAC đối với hỗn hợp rắn nguy hiểm được chấp nhận ở các bãi chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm tiếp nhận hỗn hợp rắn ổn định, không có hoạt tính nguy hiểm. Từ 1 tháng 7 năm 2009, giới hạn 10% TOC hoặc 20% tổn hao khi đốt sẽ được áp đặt đối với hỗn hợp rắn không nguy hiểm được chấp nhận ở các bãi chôn lấp hỗn hợp rắn không nguy hiểm. Đối với cả ba hạng chôn lấp chất thải, hỗn hợp rắn cần phải được thử nghiệm ở cả hai tỷ lệ $L/S = 0,1$ l/kg và $L/S = 10$ l/kg trong các thử nghiệm quan trọng.

8. Bãi chôn lấp hỗn hợp rắn nguy hiểm ở Na Uy

Na Uy áp dụng EU WAC đối với hỗn hợp rắn nguy hiểm dạng hạt cần được chôn lấp ở các bãi chôn lấp hỗn hợp rắn nguy hiểm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chuyển hóa hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm thành hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng, bao gồm các bước:
 - a) trộn và hòa tan hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm bằng dung dịch axit, nhờ đó thu được hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm;
 - b) kết tủa các kim loại nặng này từ hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm bằng cách cho hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng ở độ pH nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,6, được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước; cụ thể bằng cách: đo độ pH của hỗn hợp axit sau khi pha loãng 13 lần thể tích trong nước, và điều chỉnh độ pH của hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm tới các giá trị nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,6 nếu độ pH đo được thấp hơn 0,9; và cho hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng; và
 - c) phân tách kết tủa kim loại nặng ra khỏi phần dịch nổi ở trên, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng là hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm và dịch nổi ở trên là hỗn hợp lỏng hầu như không chứa kim loại nặng; trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit điorgano-đithiophosphinic hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng, có Công thức 1



Công thức 1

và trong đó R là gốc hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó gốc hydrocacbon này có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm đặc trưng ở chỗ nó chứa các kim loại nặng và ngậm chiết nhiều hơn 2ppm cadimi, hoặc nhiều hơn 5ppm arsen, hoặc nhiều hơn 50ppm đồng, hoặc nhiều hơn 0,5ppm thủy ngân, hoặc nhiều hơn 10ppm niken, hoặc nhiều hơn 10ppm chì, hoặc nhiều hơn 50ppm kẽm, theo Tiêu chuẩn EU cải biên NS-EN 12457-2 bằng cách sử dụng 10 l nước trên 1 kg hỗn hợp.
3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm là hỗn hợp rắn chứa cadimi, và trong đó hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng không nguy hiểm là hỗn hợp rắn chứa cadimi, và trong đó hỗn hợp lỏng hầu như không chứa cadimi.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó dung dịch axit được sử dụng trong bước a) có độ pKa thấp hơn 2,3.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm còn chứa từ 1% đến 10% khối lượng phospho và từ 1% đến 18% khối lượng canxi.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hỗn hợp rắn chứa kim loại nặng nguy hiểm là sản phẩm cuối của quá trình kết tủa các kim loại nặng, như quy trình Odda.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó giá trị độ pH của hỗn hợp ở bước c) được điều chỉnh bằng cách sử dụng khí amoniac.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó R trong Công thức 1 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, npropyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimetylpentyl.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó chất kết tủa kim loại nặng là natri điisobutylđithiophosphinat.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm bao gồm bùn rắn và trong đó, và trong đó phương pháp này bao gồm việc thực hiện bước sau trước bước kết tủa b):
 - d) lấy ra ít nhất một phần bùn rắn trong hỗn hợp axit kim loại nặng nguy hiểm.
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước:
 - e) bổ sung chất tạo keo tụ, nhờ đó tạo ra chất keo tụ, trong đó chất tạo keo tụ được bổ sung sau bước trộn và hòa tan a).
12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó chất tạo keo tụ được bổ sung trước bước kết tủa b), và/hoặc trong bước kết tủa b) và/hoặc sau bước kết tủa b).
13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó chất tạo keo tụ được bổ sung sau bước kết tủa b).
14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, trong đó chất tạo keo tụ là polyme dạng cation.

1/1

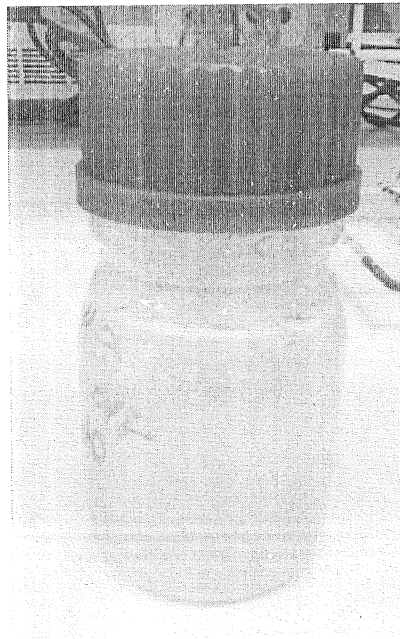
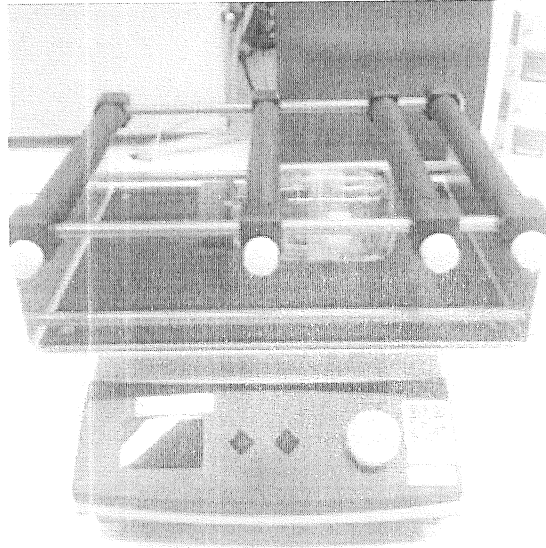


Fig.1