



(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)



1-0049876

(51)^{2022.01} C02F 1/58; C02F 1/70

(13) B

(21) 1-2023-01266

(22) 18/08/2021

(86) PCT/JP2021/030131 18/08/2021

(87) WO 2022/039182 24/02/2022

(30) 2020-138789 19/08/2020 JP

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/05/2023 422A

(73) KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (JP)

10-1, Nakano 4-chome, Nakano-ku, Tokyo 1640001, Japan

(72) MOMOI, Kentarou (JP); ISHIMORI, Tomohiro (JP).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ XỬ LÝ NƯỚC CHỨA XYANUA

(21) 1-2023-01266

(57) Sáng chế đề xuất thiết bị và phương pháp xử lý nước chứa xyanua, trong đó nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ được xử lý ổn định và hiệu quả cao để thu được nước đã xử lý có chất lượng nước cao trong đó tổng hàm lượng xyanua đã được làm giảm thỏa đáng. Chất điều chỉnh pH được bổ sung vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc lớn hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn, sau đó bổ sung muối sắt (II) làm chất khử, và bổ sung hợp chất đồng, và tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra.

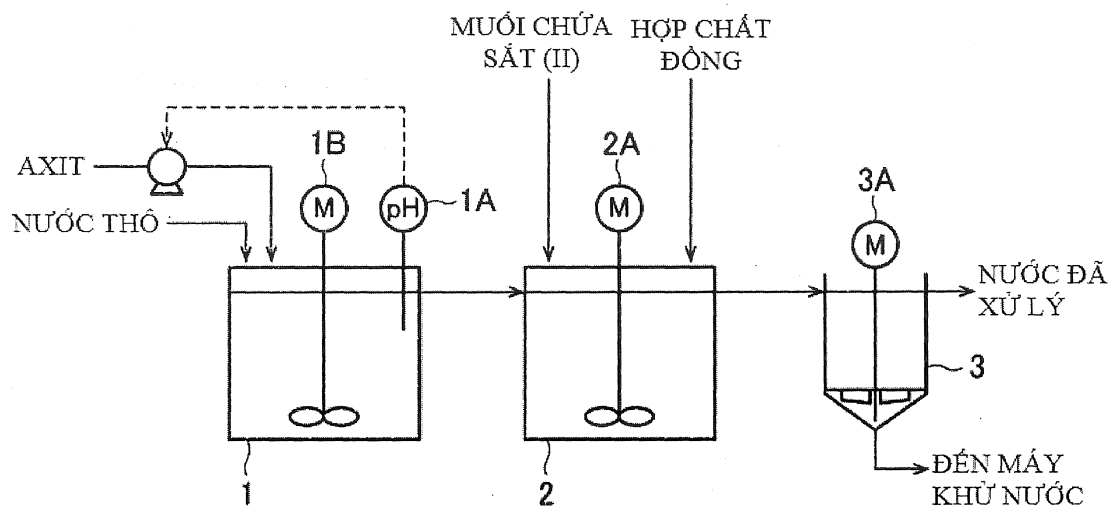


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp và thiết bị xử lý nước chứa xyanua trong đó nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ được xử lý ổn định và hiệu quả cao để thu được nước đã xử lý có chất lượng nước cao trong đó tổng hàm lượng xyanua đã được làm giảm thỏa đáng.

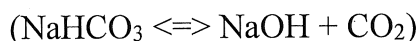
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thông thường, đóng vai trò là các phương pháp xử lý nước chứa xyanua bao gồm xyanua tự do và phức chất xyanua kim loại, phương pháp xử lý bằng natri hypoclorit (NaClO) trong môi trường kiềm (sau đây gọi là "phương pháp xử lý kiềm-hypo"), phương pháp Prussian blue sử dụng sắt (II) sunphat, phương pháp xử lý để tạo ra muối kém tan sử dụng ion đồng (I) (sau đây gọi là "phương pháp xyanua tổng hợp"), và phương pháp tương tự đã được thực hiện (Tài liệu non-patent 1).

Phương pháp xử lý kiềm-hypo là phương pháp xử lý trong đó như được thể hiện trong các phương trình phản ứng sau đây, trước tiên, NaClO được bổ sung vào xyanua tự do trong môi trường kiềm để tạo thành natri xyanat (giai đoạn thứ nhất), và NaClO được bổ sung thêm để cuối cùng phân hủy natri xyanat thành khí nitơ (giai đoạn thứ hai).

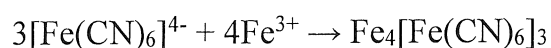
Giai đoạn thứ nhất: $\text{NaCN} + \text{NaOCl} \rightarrow \text{NaCNO} + \text{NaCl}$

Giai đoạn thứ hai: $2\text{NaCNO} + 3\text{NaOCl} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{NaCl} + 2\text{NaHCO}_3$

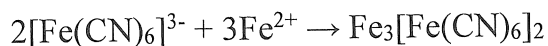


Phương pháp này có hiệu quả xử lý đối với xyanua tự do, nhưng đối với các phức chất xyanua kim loại chẳng hạn như feroxyanua, không thu được hiệu quả xử lý thỏa đáng.

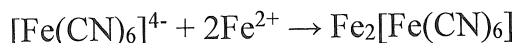
Phương pháp Prussian blue là phương pháp bao gồm bổ sung sắt (II) sunphat vào nước chứa xyanua bao gồm feroxyanua để tạo ra phức chất xyanua kim loại tan kém trong nước như được thể hiện trong các phương trình phản ứng sau đây, và loại bỏ nó.



Loại sắt (III)-sắt (II) (Prussian blue)

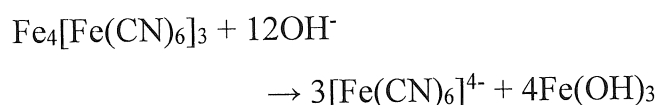


Loại sắt (II)-sắt (III) (Turnbull's blue)



Loại sắt (II)-sắt (II) (Berlin white)

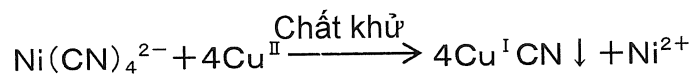
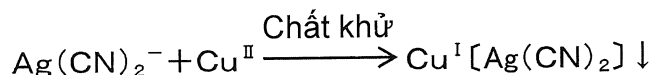
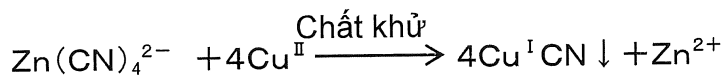
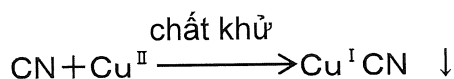
Trong phương pháp Prussian blue, khi độ pH của nước lớn hơn 6,0, ion Fe^{2+} trong sắt (II) sunphat trở nên không ổn định, và dễ dàng tạo thành hydroxit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ như trong phương trình phản ứng dưới đây, và do đó cần phải xử lý nước có độ pH 6,0 hoặc nhỏ hơn.



Có thể nói rằng phương pháp Prussian blue có hiệu quả thấp đối với các phức chất xyanua kim loại so với các phức chất xyanua sắt (các phức chất xyanua kim loại chẳng hạn như các phức chất xyanua kẽm, đồng, bạc, và niken) do cơ chế phản ứng của nó.

Phương pháp xyanua tổng hợp bao gồm phương pháp gồm bổ sung hợp chất đồng và hợp chất magie vào nước chứa xyanua để tạo ra các muối không hòa tan của xyanua với sự có mặt của chất khử chẳng hạn như natri bisunphit theo các phương trình phản ứng sau đây, và loại bỏ chúng (Tài liệu patent 1).

[Phương trình 1]



Theo phương pháp này, đối với phức chất xyanua kim loại bất kỳ, muối hòa tan kém của Cu có thể được tạo ra để xử lý ổn định xyanua.

Đóng vai trò là các phương pháp xử lý nước chứa xyanua sử dụng kết hợp hợp chất sắt và hợp chất đồng, các phương pháp sau đây được đề xuất.

Tài liệu patent 2: Phương pháp gồm bổ sung hợp chất sắt chẳng hạn như sắt (II) sunphat và hợp chất đồng chẳng hạn như đồng sunphat vào nước chứa phức chất bạc xyanua và điều chỉnh độ pH từ 3 đến 8, và tách riêng phức chất bạc xyanua hòa tan kém được tạo ra.

Tài liệu patent 3: Phương pháp gồm bổ sung muối sắt (II) và muối đồng vào nước chứa phức chất sắt xyanua để tạo ra muối hòa tan kém với sự có mặt của chất khử khác với muối sắt (II) và muối đồng trong môi trường kiềm có độ pH từ 9 đến 11, và tách riêng muối hòa tan kém.

Tài liệu patent 4: Phương pháp bao gồm bổ sung muối sắt (III) và muối đồng (I) vào nước chứa xyanua, sau đó điều chỉnh độ pH từ 6 đến 8, và loại bỏ muối không tan trong nước được tạo ra.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu patent

Tài liệu patent 1: JP 2013-226510 A

Tài liệu patent 2: JPS 64-3553 B

Tài liệu patent PTL3: JPH 1-30693 A

Tài liệu patent PTL4: JP 2005-313112 A

Tài liệu non-patent

Tài liệu non-patent 1: Yoshihiro Eto và Toshitsugu Nakahara, "Genba De Yakudatsu Muki Haisui Shori Gijutsu (Inorganic Wastewater Treatment Techniques Useful in the Field)" 1st ed., 2nd impression, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd., May 13, 2007, p. 151-157

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần giải quyết

Hiện tại, bằng các phương pháp xử lý bất kỳ thuộc tình trạng kỹ thuật, không thể đạt được hiệu quả loại bỏ xyanua đối với nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ.

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp và thiết bị xử lý nước chứa xyanua trong đó nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ được xử lý ổn định và hiệu quả cao để thu được nước đã xử lý có chất lượng nước cao trong đó tổng hàm lượng xyanua đã được làm giảm thỏa đáng.

Giải pháp cho vấn đề

Các tác giả của sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu để giải quyết vấn đề, và nhận thấy rằng bằng cách bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ để trước tiên điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn, và sau đó bổ sung muối sắt (II) và hợp chất đồng cho phản ứng, muối xyanua không tan có thể được tạo ra một cách có hiệu quả để thu được nước đã xử lý có chất lượng nước cao trong đó tổng hàm lượng xyanua đã được làm giảm thỏa đáng.

Sáng chế đã đạt được dựa trên các phát hiện này và có các nội dung chính sau.

[1] Phương pháp xử lý nước chứa xyanua, bao gồm bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc nhiều hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn; và sau đó bổ sung muối sắt (II) làm chất khử và bổ sung hợp chất đồng; và tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra.

[2] Thiết bị xử lý nước chứa xyanua, bao gồm: phương tiện điều chỉnh độ pH để bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc nhiều hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn; bể phản ứng trong đó muối sắt (II) làm chất khử được bổ sung vào nước có độ pH được điều chỉnh bởi phương tiện điều chỉnh độ pH, và hợp chất đồng được bổ sung cho phản ứng; và phương tiện tách riêng lỏng-rắn để tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra trong bể phản ứng.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ có thể được xử lý ổn định và hiệu quả cao để thu được nước đã xử lý có chất lượng nước cao trong đó tổng hàm lượng xyanua đã được làm giảm thỏa đáng.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 là sơ đồ hệ thống thể hiện ví dụ về phương án thiết bị xử lý nước chứa xyanua theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án về phương pháp và thiết bị xử lý nước chứa xyanua theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

Phương pháp xử lý nước chứa xyanua theo sáng chế đặc trưng ở chỗ bao gồm bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc nhiều hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn, sau đó bổ sung muối sắt (II) làm chất khử và bổ sung hợp chất đồng, và tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra.

Thiết bị xử lý nước chứa xyanua theo sáng chế đặc trưng ở chỗ bao gồm phương tiện điều chỉnh độ pH để bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc nhiều hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn, bề phản ứng trong đó muối sắt (II) làm chất khử được bổ sung vào nước có độ pH được điều chỉnh bởi phương tiện điều chỉnh độ pH, và hợp chất đồng được bổ sung cho phản ứng, và phương tiện tách riêng lỏng-rắn để tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra trong bề phản ứng.

Cơ chế hoạt động

Đối với nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc nhiều hơn theo giá trị đo TIC (sau đây được gọi đơn giản là

"giá trị TIC") đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 (sau đây đôi khi gọi là "nước cần được xử lý theo sáng chế"), không thu được hiệu quả loại bỏ xyanua thỏa đáng theo các phương pháp thông thường hiện nay.

Nước cần được xử lý theo sáng chế thường có tính kiềm yếu đến kiềm ở pH 8 đến 10. Bằng cách bổ sung trước chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn, và sau đó bổ sung muối sắt (II) làm chất khử và hợp chất đồng, Fe^{2+} có thể ổn định để thể hiện một cách hiệu quả tác dụng khử của muối sắt (II) để tạo ra muối xyanua không tan ổn định và tin cậy, và có thể thu được hiệu quả loại bỏ xyanua tốt.

Đóng vai trò là phương pháp xử lý nước chứa xyanua sử dụng kết hợp hợp chất sắt và hợp chất đồng, tài liệu patent 2 đề xuất phương pháp bao gồm bổ sung hợp chất sắt chẳng hạn như sắt (II) sunphat và hợp chất đồng chẳng hạn như đồng sunphat vào nước chứa phức chất bạc xyanua và điều chỉnh độ pH về 3 đến 8, và tách riêng phức chất bạc xyanua hòa tan kém được tạo ra, nhưng trong tài liệu patent 2, việc điều chỉnh độ pH được thực hiện đồng thời với việc bổ sung hợp chất sắt và hợp chất đồng. Trong phương pháp bao gồm thực hiện việc bổ sung hợp chất sắt và hợp chất đồng đồng thời với việc điều chỉnh độ pH theo cách này, Fe^{2+} không ổn định, và muối sắt (II) không thể đóng vai trò chất khử, và do đó không thu được hiệu quả như của sáng chế này và vẫn còn xyanua.

Trong quá trình nghiên cứu ra sáng chế, các tác giả của sáng chế đã nhận thấy rằng như được thể hiện trong các ví dụ so sánh 1 đến 3 sẽ được mô tả dưới đây, khi tổng hàm lượng xyanua của nước đã xử lý thu được bằng cách thực hiện xử lý loại bỏ xyanua được xác định, không thể thu được giá trị phân tích chính xác khi thành phần gây trở ngại (ví dụ, natri hyposunphit) cho việc phân tích tổng lượng xyanua lại có trong nước lấy mẫu.

Các tác giả của sáng chế đã cho rằng đối với mẫu nước này, sẽ hiệu quả đối với việc biết được chính xác tổng nồng độ xyanua khi pha loãng mẫu nước để làm giảm ảnh hưởng của thành phần gây trở ngại, sau đó thực hiện phân tích, và nhân giá trị phân tích thu được với hệ số pha loãng để thu được tổng hàm lượng xyanua. Các tác giả của sáng

chế này còn thực hiện phân tích đối với mẫu nước đã pha loãng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh được mô tả ở dưới.

Phương pháp xử lý nước chứa xyanua

Nước cần được xử lý theo sáng chế

Nước cần được xử lý theo sáng chế là nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và trong đó hàm lượng của cacbon vô cơ là 100 mg-C/L hoặc lớn hơn làm giá trị TIC. Đối với nước chứa xyanua trong đó hàm lượng của cacbon vô cơ nhỏ hơn 100 mg-C/L làm giá trị TIC, có thể thu được hiệu quả loại bỏ xyanua thỏa đáng ngay cả khi không cần áp dụng sáng chế. Để thu được hiệu quả thỏa đáng hơn của sáng chế, giá trị TIC của nước cần được xử lý theo sáng chế tốt hơn là 200 mg-C/L hoặc lớn hơn. Mặt khác, khi giá trị TIC quá cao, cần một lượng lớn chất điều chỉnh pH chẳng hạn như H_2SO_4 , và có vấn đề về kinh tế, và do đó giá trị TIC của nước cần được xử lý theo sáng chế tốt hơn là 500 mg-C/L hoặc nhỏ hơn.

Độ kiềm M của nước cần được xử lý theo sáng chế có giá trị TIC thường là 400 mg- CaCO_3 /L hoặc lớn hơn, tốt hơn là 400 đến 5000 mg- CaCO_3 /L, và càng tốt hơn là 400 đến 1000 mg- CaCO_3 /L. Độ kiềm M của nước cần được xử lý theo sáng chế được xác định theo phương pháp đã mô tả trong phần các ví dụ thực hiện sáng chế sẽ được mô tả ở dưới.

Cacbon vô cơ có trong nước cần được xử lý theo sáng chế là ion cacbonat (CO_3^{2-}), ion hydro cacbonat (HCO_3^-), và axit cacbonic (H_2CO_3).

Phức chất xyanua kim loại có trong nước cần được xử lý theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể, và các ví dụ về nó bao gồm các phức chất sắt xyanua, các phức chất bạc xyanua, các phức chất niken xyanua, các phức chất đồng xyanua và các phức chất kẽm xyanua.

Nước cần được xử lý theo sáng chế có thể bao gồm chỉ một hoặc hai hoặc nhiều hơn các phức chất xyanua kim loại này.

Nước cần được xử lý theo sáng chế có thể bao gồm xyanua tự do ngoài phức chất xyanua kim loại.

Hàm lượng phức chất xyanua kim loại trong nước cần được xử lý theo sáng chế không bị giới hạn cụ thể. Hàm lượng phức chất xyanua kim loại của nước cần được xử

lý theo sáng chế thường vào khoảng 0,5 đến 30 mg/L dưới dạng nồng độ xyanua, và tổng hàm lượng xyanua của nước cần được xử lý theo sáng chế, bao gồm xyanua khác với phức chất xyanua kim loại, chẳng hạn như xyanua tự do, thường vào khoảng 0,5 đến 10 mg/L. Tổng hàm lượng xyanua của nước cần được xử lý theo sáng chế được xác định theo phương pháp sẽ được mô tả trong phần các ví dụ thực hiện sáng chế ở dưới.

Các ví dụ về nước cần được xử lý theo sáng chế bao gồm nước thải nhà máy mạ, nước thải nhà máy tuyển quặng và luyện kim, nước thải nhà máy sản xuất khí đốt thành phôi, nước thải nhà máy hóa chất, nước thải nhà máy dầu mỏ, nước thải nhà máy khí đốt, nước thải nhà máy tinh chế kim loại, nước thải từ các nhà máy xử lý bề mặt kim loại trong đó có thực hiện mạ crom và tương tự, nước thải của quy trình nhiệt phân dầu mỏ-than đá, nước thải nhà máy sản xuất ảnh, nước thải nhà máy sản xuất thuốc, nước thải khai thác kim loại quý, nước thải mạ, nước thải rửa máy sàng mạ, nước thải khắc ăn mòn, nước thải nhà máy xử lý bề mặt kim loại và nước thải nhà máy tổng hợp amoniac. Độ pH của các loại nước cần được xử lý này theo sáng chế thường vào khoảng 8 đến 12, và để điều chỉnh độ pH về 7,5 hoặc nhỏ hơn, cần phải bổ sung chất điều chỉnh pH.

Điều chỉnh độ pH

Trước tiên, trong sáng chế, chất điều chỉnh pH được bổ sung vào nước cần được xử lý theo sáng chế để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn. Như đã mô tả ở trên, độ pH của nước cần được xử lý theo sáng chế thường là 8 đến 12, và do đó để điều chỉnh độ pH về 7,5 hoặc nhỏ hơn, thường phải bổ sung axit làm chất điều chỉnh pH.

Axit được sử dụng để điều chỉnh độ pH không bị giới hạn cụ thể và có thể sử dụng axit vô cơ chẳng hạn như axit sunphuric hoặc axit hydrocloric.

Giá trị pH đã điều chỉnh tốt hơn là nhỏ khi xét về hiệu quả loại bỏ xyanua và tốt hơn là pH 7 hoặc nhỏ hơn, nhưng xét về chi phí cho chất điều chỉnh pH và xét về độ an toàn trong đó khi độ pH quá thấp, xyanua tự do sẽ hóa khí, giá trị pH đã điều chỉnh tốt hơn là 5 hoặc lớn hơn, càng tốt hơn là 5,5 hoặc lớn hơn.

Việc điều chỉnh độ pH này được thực hiện bằng cách bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước cần được xử lý theo sáng chế. Để điều chỉnh ổn định và đồng đều nước cần được xử lý theo sáng chế về giá trị pH định trước, ví dụ, tốt hơn là bố trí bể điều chỉnh pH, khuấy và trộn thỏa đáng nước cần được xử lý theo sáng chế và chất điều chỉnh pH

trong bể điều chỉnh pH, và sau đó đưa hỗn hợp vào bước sau đây của phản ứng với muối sắt (II) và hợp chất đồng.

Để làm ổn định và đồng đều giá trị pH của nước cần được xử lý theo sáng chế, thời gian ổn định trong bể điều chỉnh pH tốt hơn là khoảng 5 đến 60 phút khi bể điều chỉnh pH được bố trí. Khi có thể đảm bảo thời gian trộn thỏa đáng, chất điều chỉnh pH còn có thể được trộn theo dòng vào trong nước cần được xử lý theo sáng chế để điều chỉnh pH.

Phản ứng với muối sắt (II) và hợp chất đồng

Trong sáng chế, như đã mô tả ở trên, muối sắt (II) làm chất khử được bổ sung vào nước cần được xử lý theo sáng chế có giá trị độ pH được làm ổn định bằng cách điều chỉnh trước độ pH, và hợp chất đồng được bổ sung để tạo ra muối xyanua không tan. Các ví dụ về muối sắt (II) bao gồm một hoặc hai hoặc nhiều hơn các muối sắt (II) vô cơ chẳng hạn như sắt (II) sunphat, sắt (II) clorua, sắt (II) nitrat, sắt (II) bromua, sắt (II) photphat, sắt (II) hydro cacbonat, và sắt (II) cacbonat. Trong số các chất này, tốt hơn là sử dụng sắt (II) sunphat hoặc sắt (II) clorua xét về sự sẵn có trên thị trường và giá rẻ. Hợp chất đồng tạo ra ion đồng (I) với sự có mặt của chất khử, và thường sử dụng muối tan trong nước. Hợp chất đồng này có thể là hợp chất đồng (I) hoặc hợp chất đồng (II). Nhưng thông thường, hợp chất đồng (I) hòa tan kém và không có sẵn dễ dàng, và do đó tốt hơn là sử dụng hợp chất đồng (II) cùng với muối sắt (II), mà là chất khử, được khử về hợp chất đồng (I), và được phản ứng với phức chất xyanua kim loại và xyanua tự do.

Là hợp chất đồng (II), có thể sử dụng muối đồng hóa trị II chẳng hạn như đồng (II) sunphat tan trong nước, đồng (II) clorua, hoặc đồng (II) nitrat.

Là hợp chất đồng (I), có thể sử dụng đồng (I) clorua, đồng (I) sunphat hoặc tương tự.

Một trong các hợp chất đồng này có thể được sử dụng riêng lẻ hoặc hai hay nhiều hợp chất đồng có thể được trộn và được sử dụng.

Tốt hơn là lượng muối sắt (II) được bổ sung vào nước cần được xử lý theo sáng chế có độ pH đã điều chỉnh là lượng cần để đưa nước cần được xử lý về môi trường có tính khử, và cụ thể, muối sắt (II) được bổ sung trong điều kiện sao cho nồng độ oxy hòa tan là 0,5 mg/L hoặc nhỏ hơn. Ví dụ, đối với nước cần được xử lý mà nồng độ oxy hòa

tan được thể hiện theo bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 32.3 là 6 mg/L, tốt hơn là khi muối sắt (II) là sắt (II) sunphat, lượng muối sắt (II) được bổ sung là khoảng 50 đến 100 mg/L là tốt nhất, và khi muối sắt (II) là sắt (II) clorua, lượng muối sắt (II) được bổ sung là khoảng 50 đến 80 mg/L là tốt nhất.

Lượng hợp chất đồng được bổ sung thường tương đương hoặc lớn hơn so với hàm lượng xyanua trong nước cần được xử lý theo sáng chế, nhưng để tăng tỷ lệ loại bỏ xyanua, tốt hơn là bổ sung lượng dư hợp chất đồng. Tốt hơn là lượng hợp chất đồng được bổ sung thường là 1,05 đến 1,5 đương lượng, cụ thể 1,1 đến 1,3 đương lượng, so với hàm lượng xyanua trong nước cần được xử lý theo sáng chế.

Khi hợp chất đồng được bổ sung dư, tốt hơn là sau phản ứng, để loại bỏ hợp chất đồng còn lại, chất khử kim loại nặng chẳng hạn như axit dithiocacbamie hoặc piperazin được bổ sung để làm kết tủa đồng dưới dạng phức chất, và nó được loại bỏ cùng với muối xyanua không tan.

Phản ứng, trong đó sau khi điều chỉnh pH, muối sắt (II) và hợp chất đồng được bổ sung để tạo ra muối xyanua không tan có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách đưa nước cần được xử lý theo sáng chế có độ pH đã điều chỉnh về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn vào trong bể phản ứng và bổ sung muối sắt (II) và hợp chất đồng. Để tạo ra một cách tin cậy muối xyanua không tan để loại bỏ tốt xyanua, tốt hơn là đảm bảo thời gian ổn định 1 phút hoặc lâu hơn, ví dụ, khoảng 1 đến 10 phút, trong bể phản ứng.

Tách riêng lỏng-rắn

Sau phản ứng, muối xyanua không tan tạo ra được đưa vào tách riêng lỏng-rắn để thu được nước đã xử lý.

Trước khi tách riêng lỏng-rắn, chất tạo kết tủa vô cơ chẳng hạn như polyalumin clorua và/hoặc chất tạo kết tủa polyme có thể được bổ sung vào chất lỏng phản ứng để thực hiện xử lý kết tủa. Tuy nhiên, trong sáng chế, muối sắt (II) được bổ sung làm chất khử tạo ra cặn lắng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng phản ứng khử và tạo thành các lõi kết tủa, và do đó việc bổ sung chất tạo kết tủa vô cơ là không cần thiết, và chất tạo kết tủa vô cơ được bổ sung theo trạng thái kết tủa. Chất tạo kết tủa polyme tốt hơn là được bổ sung, sau đó khuấy và trộn để làm tăng kết tủa.

Đóng vai trò là phương tiện tách riêng lỏng-rắn, thường sử dụng bể lắng, nhưng phương tiện tách riêng lỏng-rắn không bị giới hạn ở bể lắng theo bất kỳ cách nào.

Thiết bị xử lý nước chứa xyanua

Tiếp theo, thiết bị xử lý nước chứa xyanua theo sáng chế sẽ được mô tả với tham chiếu đến Fig. 1.

Fig. 1 là sơ đồ hệ thống thể hiện một ví dụ về phương án thiết bị xử lý nước chứa xyanua theo sáng chế.

Trong thiết bị xử lý nước chứa xyanua này, nước cần được xử lý theo sáng chế, là nước thô, được đưa vào bể điều chỉnh pH 1, axit được bổ sung làm chất điều chỉnh pH, và chúng được khuấy bằng máy khuấy 1B để điều chỉnh độ pH về pH định trước là pH 7,5 hoặc nhỏ hơn. Trong Fig. 1, độ pH của chất lỏng trong bể điều chỉnh pH 1 được xác định bởi máy đo pH 1A, và lượng axit bổ sung được điều khiển dựa trên giá trị xác định này để điều chỉnh độ pH về giá trị pH định trước.

Sau đó, nước đã điều chỉnh độ pH được điều chỉnh về giá trị pH định trước là pH 7,5 hoặc nhỏ hơn trong bể điều chỉnh pH 1 được cấp cho bể phản ứng 2, muối sắt (II) và hợp chất đồng được bổ sung trong khi đang khuấy bởi máy khuấy 2B, và hợp chất đồng phản ứng với phức chất xyanua kim loại và tương tự trong môi trường khử, và từ đó tạo ra muối xyanua không tan.

Sau đó, chất lỏng phản ứng trong bể phản ứng 2 được đưa vào quá trình tách riêng lỏng-rắn trong bể lắng 3, và nước đã tách riêng được lấy ra làm nước đã xử lý. Cặn lắng đã tách riêng được lấy ra khỏi hệ thống và được xử lý bởi máy khử nước hoặc tương tự. Ký hiệu tham chiếu 3A thể hiện máy khuấy.

Chất tạo kết tủa vô cơ có thể được bổ sung vào chất lỏng phản ứng từ bể phản ứng 2 theo trạng thái kết tủa của nó, và ngoài ra, chất tạo kết tủa polyme có thể được bổ sung để thực hiện xử lý kết tủa. Trong trường hợp này, bể kết tủa có thể được bố trí giữa bể phản ứng 2 và bể lắng 3.

Các ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn dưới đây bằng cách đưa ra các ví dụ thực hiện sáng chế.

Xác định chất lượng nước

Trong các ví dụ và ví dụ so sánh dưới đây, chất lượng nước của nước thô và nước đã xử lý được xác định như sau.

Tổng lượng xyanua (CN)

Việc xác định này được thực hiện theo phương pháp đã mô tả trong bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102-38.

Để xác định đối với nước đã xử lý xyanua, thực hiện xác định không pha loãng và xác định với nước pha loãng được pha loãng 10 lần bằng nước cất. Đối với nước thô, chỉ thực hiện xác định với nước pha loãng được pha loãng 10 lần. Như đã mô tả ở trên, việc xác định với nước pha loãng là để làm giảm ảnh hưởng của thành phần gây trở ngại đối với phép phân tích tổng lượng xyanua trong nước, và giá trị thu được với nước đã pha loãng 10 lần được lấy làm "giá trị đo được", và giá trị thu được bằng cách tăng giá trị đo được này 10 lần được gọi là "giá trị xác định được".

Các ion hòa tan

Đối với Fe^{2+} , Cu, và Zn, nước đã lọc thu được bằng cách lọc nước thử nghiệm (nước thô và nước đã xử lý) qua bộ lọc 0,45 μm được phân tích. Fe^{2+} được phân tích bằng phương pháp so màu o-phenantrolin. Cu và Zn được phân tích bằng phân tích phát thải ICP được mô tả trong JIS K0102: 2013 52-4 và 53-3.

Giá trị TIC

Việc xác định được thực hiện bằng máy đo TOC sử dụng phương pháp phân tích TOC oxy hóa đốt cháy-hồng ngoại được mô tả trong JIS K0102: 2013 22.1.

Độ kiềm M

Việc xác định được thực hiện theo lượng tiêu thụ axit pH 4,8 được mô tả trong JIS K0102: 2013 15-1.

Các ví dụ 1 đến 6

Quá trình xử lý được thực hiện theo sáng chế sử dụng nước chứa xyanua (bao gồm xyanua tự do) có chất lượng nước như dưới đây làm nước thô.

Chất lượng nước thô

pH: 8,0

Các phức chất xyanua kim loại (feroxyanua, muối phức kẽm xyanua, và muối phức đồng xyanua): 2,8 mg/L (hàm lượng theo xyanua)

Tổng hàm lượng xyanua: 4,0 mg/L

Fe^{2+} : 0,8 mg/L

Zn: 1,4 mg/L

Cu: 1,2 mg/L

Giá trị TIC: 220 mg-C/L

Độ kiềm M: 2400 mg- CaCO_3 /L

Trước tiên, trong bể điều chỉnh pH, axit sunphuric được bổ sung vào nước thô để điều chỉnh độ pH về độ pH thể hiện trong bảng 1. Sau đó, nước đã điều chỉnh độ pH được cấp vào bể phản ứng, và trong bể phản ứng, muối sắt (II) thể hiện trong bảng 1 làm chất khử được bổ sung với lượng bổ sung thể hiện trong bảng 1, và đồng sunphat (CuSO_4) 130 mg/L được bổ sung, và chúng được cho phản ứng trong khi khuấy để thu được nước đã xử lý xyanua. Thời gian ổn định trong bể điều chỉnh pH là 5 phút, và thời gian ổn định trong bể phản ứng là 5 phút. Lượng muối sắt (II) bổ sung thể hiện trong bảng 1 là lượng bổ sung trong đó nồng độ oxy hòa tan trong nước được xác định theo JIS K0102 32.3 là 0,5 mg/L. Lượng đồng sunphat bổ sung là lượng bổ sung mà bằng 0,7 đương lượng dựa trên xyanua trong nước thô.

Đối với nước đã xử lý xyanua, việc xác định chất lượng nước được thực hiện theo các phương pháp, và các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 6 dưới đây, đồng sunphat (CuSO_4) được bổ sung dưới dạng dung dịch $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20%, sắt (II) sunphat (FeSO_4) được bổ sung dưới dạng dung dịch 20%, sắt (II) clorua (FeCl_2) được bổ sung dưới dạng dung dịch 32%, và natri bisunphit (NaHSO_3) được bổ sung dưới dạng dung dịch 10%. Trong bảng 1, các lượng bổ sung vào nước thô dưới dạng các dung dịch này được thể hiện.

Ví dụ so sánh 1

Việc điều chỉnh pH bằng axit sunphuric không được thực hiện, chỉ natri bisunphit (NaHSO_3) được bổ sung làm chất khử với lượng 1000 mg/L, và phản ứng được thực

hiện trong 5 phút. Kết quả xác định chất lượng nước của nước đã xử lý xyanua thu được được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 2

Phản ứng được thực hiện theo phương pháp tương tự ngoại trừ rằng đồng sunphat 130 mg/L được bổ sung cùng với natri bisunphit trong ví dụ so sánh 1. Các kết quả xác định chất lượng nước của nước đã xử lý xyanua thu được được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 3

Phản ứng được thực hiện theo phương pháp tương tự ngoại trừ rằng trước khi bổ sung natri bisunphit và đồng sunphat, axit sunphuric được bổ sung để điều chỉnh độ pH về 5,5 trong ví dụ so sánh 2. Các kết quả xác định chất lượng nước của nước đã xử lý xyanua thu được được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 4

Phản ứng được thực hiện theo phương pháp tương tự như ví dụ 1 ngoại trừ rằng việc điều chỉnh pH bằng axit sunphuric không được thực hiện. Các kết quả xác định chất lượng nước của nước đã xử lý xyanua thu được được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 5

Phản ứng được thực hiện theo phương pháp tương tự như ví dụ 3 ngoại trừ rằng đồng sunphat không được bổ sung. Các kết quả xác định chất lượng nước của nước đã xử lý xyanua thu được được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ so sánh 6

Sắt sunphat 400 mg/L làm chất khử và đồng sunphat 130 mg/L được bổ sung vào nước thô, và axit sunphuric được bổ sung để điều chỉnh độ pH về 6,5, và phản ứng được thực hiện trong 5 phút. Các kết quả xác định chất lượng nước của nước đã xử lý xyanua thu được được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

	Giá trị điều chỉnh trước xử lý	Chất khử		Lượng đồng sunphat được bổ sung [mg/L]	Chất lượng nước của nước đã xử lý (mg/L)							
		Loại	Lượng được bổ sung [mg/L]		Tổng lượng xyanua			Fe ²⁺	Zn	Cu	Giá trị TIC *1	Độ kiềm M *2
					Không pha loãng	Pha loãng 10 lần						
						Giá trị xác định được	Giá trị đo được					
Nước thô	8,0	-	-	-	4,0	0,4	0,8	1,2	1,4	220	2400	
Các ví dụ so sánh	1	8,0	NaHSO ₃	1000	0	0,83	4,0	0,4	-	-	210	2200
	2	8,0	NaHSO ₃	1000	130	0,81	2,3	0,23	-	0,5	0,3	2200
	3	5,5	NaHSO ₃	1000	130	1,13	1,5	0,15	-	0,5	0,3	530
	4	8,0	FeSO ₄	400	130	2,14	2,2	0,22	<0,1	0,5	0,4	2300
	5	6,5	FeSO ₄	400	0	-	3,4	0,22	10,4	0,2	55	580
	6	*3	FeSO ₄	400	130	1,38	1,3	0,13	1,2	0,5	0,3	1500
Các ví dụ	1	7,5	FeSO ₄	400	130	0,95	1,2	0,12	0,34	0,4	0,3	750
	2	7,0	FeSO ₄	400	130	0,95	<1,0	<0,1	0,54	0,2	<0,1	710
	3	6,5	FeSO ₄	400	130	0,79	<1,0	<0,1	0,64	<0,1	<0,1	650
	4	7,5	FeCl ₂	150	130	0,91	1,1	0,11	0,36	0,4	0,3	740
	5	7,0	FeCl ₂	150	130	0,88	<1,0	<0,1	0,55	0,2	<0,1	590
	6	6,5	FeCl ₂	150	130	0,75	<1,0	<0,1	0,66	<0,1	<0,1	520

*1: đơn vị là "mg-C/L"

*2: đơn vị là "mg-CaCO₃/L"

*3: độ pH được điều chỉnh về 6,5 trong quá trình bổ sung chất khử và đồng sunphat

Xem xét

Từ các kết quả trong bảng 1, các điều sau đây được nhận ra.

Ví dụ so sánh 1 là hệ thống mà natri bisunphit đơn giản là được bổ sung vào. Rõ ràng, có vẻ như tổng lượng CN có thể được làm giảm xuống ngay cả khi chỉ với natri bisunphit, nhưng khi thực hiện công đoạn pha loãng, tổng hàm lượng CN của nước đã xử lý tương tự với nước thô, và có thể nói rằng xyanua không thể được loại bỏ bằng natri bisunphit. Có thể thấy rằng giá trị phân tích CN là khác nhau khi pha loãng và không pha loãng theo phương pháp này bởi vì việc phân tích tổng lượng CN bị gây trở ngại bởi khí axit sulfuro có trong natri bisunphit, nhưng khi nồng độ của natri bisunphit giảm do công đoạn pha loãng, và việc phân tích tổng lượng CN không bị ảnh hưởng bởi khí axit sulfuro, hàm lượng CN thực được phân tích.

Các ví dụ so sánh 2 và 3 mỗi ví dụ là phương pháp thông thường trong đó việc xử lý được thực hiện bằng cách bổ sung natri bisunphit làm chất khử để khử đồng sunphat về ion đồng (I). Khi pha loãng nước đã xử lý, và sự ảnh hưởng của natri bisunphit bị giảm xuống, nhận thấy hiện tượng trong đó tổng hàm lượng CN tăng lên, và nhận thấy rằng tổng lượng CN vẫn giữ nguyên.

Trong ví dụ so sánh 4, sắt (II) sunphat và đồng sunphat được bổ sung với môi trường kiềm có pH 8,0, nhưng nhận thấy rằng trong môi trường pH kiềm, không thu được hiệu quả loại bỏ CN thỏa đáng.

Nhận thấy rằng ngay cả khi độ pH được điều chỉnh về pH 6,5 như trong ví dụ so sánh 6, vẫn không thu được hiệu quả loại bỏ CN thỏa đáng khi việc điều chỉnh pH được thực hiện đồng thời với việc bổ sung sắt (II) sunphat và đồng sunphat.

Ngược lại, trong các ví dụ 1 đến 6, bằng cách điều chỉnh trước độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn, hiệu quả loại bỏ CN được cải thiện khi độ pH trở nên nhỏ hơn. Cụ thể ở pH 7,0 hoặc nhỏ hơn, thu được chất lượng nước đã xử lý CN tốt. Ngoài ra, không giống các trường hợp trong đó sử dụng natri bisunphit làm chất khử, việc phân tích tổng lượng CN không bị ảnh hưởng, hoặc nhận thấy không có hiện tượng trong đó giá trị phân tích tổng lượng CN thay đổi lớn khi có và không có sự pha loãng, và thu được các giá trị về cơ bản bằng nhau.

Ngoài ra, trong ví dụ so sánh 4, không thấy còn ion Fe^{2+} nào, trong khi đó trong các ví dụ 1 đến 6, vẫn thấy ion Fe^{2+} . Do đó, có thể thấy rằng trong môi trường pH kiềm, Fe^{2+} không ổn định, và Fe^{2+} của muối sắt (II) tạo thành Fe^{3+} và tạo thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tức là, bằng cách làm giảm độ pH, ion Fe^{2+} ổn định hơn, muối sắt (II) đóng vai trò chất khử đối với Cu^{1+} , và chất lượng nước của nước đã xử lý CN có thể được giữ tốt hơn. Ví dụ so sánh 5 là phương pháp Prussian blue thông thường, nhưng khó thu được chất lượng nước đã xử lý xyanua thỏa đáng ở pH 6,5.

Từ các kết quả này, nhận thấy rằng nhờ sáng chế, xyanua trong nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm lượng lớn cacbon vô cơ có thể được loại bỏ tốt để thu được chất lượng nước cao cho nước đã xử lý trong đó tổng hàm lượng CN đã được làm giảm thỏa đáng.

Sáng chế đã được mô tả chi tiết sử dụng các chế độ cụ thể, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sẽ nhận thấy rằng các thay đổi khác nhau có thể được thực hiện mà không đi chệch khỏi phạm vi và tinh thần của sáng chế.

Sáng chế này dựa trên đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản số 2020-138789 nộp ngày 19 tháng 08 năm 2020, toàn bộ sáng chế này được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu.

Danh mục các ký hiệu tham chiếu

- 1 bể điều chỉnh pH
- 2 bể phản ứng
- 3 bể lắng

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý nước chứa xyanua, bao gồm:

bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc lớn hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn;

bổ sung muối sắt (II) làm chất khử và bổ sung hợp chất đồng; và
tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra.

2. Thiết bị xử lý nước chứa xyanua, bao gồm:

phương tiện điều chỉnh độ pH để bổ sung chất điều chỉnh pH vào nước chứa xyanua bao gồm phức chất xyanua kim loại và bao gồm cacbon vô cơ ở 100 mg-C/L hoặc lớn hơn theo giá trị đo TIC đo bởi máy đo TOC được mô tả trong phần 22, bộ tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản JIS K0102 để điều chỉnh độ pH về pH 7,5 hoặc nhỏ hơn;

bể phản ứng trong đó muối sắt (II) làm chất khử được bổ sung vào nước có độ pH được điều chỉnh bởi phương tiện điều chỉnh độ pH, và hợp chất đồng được bổ sung cho phản ứng; và

phương tiện tách riêng lỏng-rắn để tách riêng muối xyanua không tan được tạo ra trong bể phản ứng.

1/1

Fig. 1

