



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11) 
2-0002074

(51)⁷ **C22B 7/00, C01G 37/00, C22B 15/00,
C23C 28/00**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00328

(22) 01.06.2015

(67) 1-2015-01930

(45) 26.08.2019 377

(43) 26.12.2016 345

(73) **VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỐI - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG
NGHỆ VIỆT NAM (VN)**

18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) **Lê Bá Thắng (VN)**

(54) **PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BÃ THẢI CÔNG NGHIỆP MẠ NIKEN - CROM, THU
HỒI CROM Ở DẠNG PHỨC ĐỂ TẠO DUNG DỊCH THU ĐỘNG CHO LỚP MẠ
KẼM**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xử lý bã thải công nghiệp mạ niken- crom, thu hồi crom ở dạng phức để tạo dung dịch thu động cho lớp mạ kẽm, phương pháp này vừa mang lại lợi ích kinh tế do làm giảm đến mức tối thiểu các chất độc hại gây ô nhiễm môi trường trong bã thải và tạo ra dung dịch thu động Cr (III) cho lớp mạ kẽm từ chính bã thải của nó. Phương pháp này bao gồm các bước: (i) hòa tách các kim loại có trong bã thải dưới dạng các hydroxit bằng axit H_2SO_4 để thu được dung dịch muối sulfat của các kim loại; (ii) khử các tạp chất hữu cơ để làm sạch dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (i) bằng cách sử dụng kết hợp các vật liệu hấp phụ hữu cơ; (iii) bổ sung bột sắt vào dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (ii) để làm sạch các ion Cu^{2+} có mặt trong dung dịch này và đồng thời tạo muối sắt (II) sulfat trong dung dịch thu được; (iv) loại bỏ các muối niken và muối sắt ra khỏi dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được sau bước (iii) bằng cách bổ sung trực tiếp tinh thể axit oxalic vào để thu được dung dịch còn lại là phức Crom (IU); và (v) tạo phức để tạo dung dịch thu động Cr (III) cho lớp mạ kẽm bằng cách bổ sung axit malonic vào và gia nhiệt hỗn hợp thu được sao cho quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

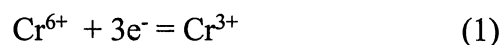
Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xử lý bã thải công nghiệp mạ niken-crom, thu hồi crom ở dạng phức để tạo dung dịch thụ động cho lớp mạ kẽm, phương pháp này vừa mang lại lợi ích kinh tế do chế tạo được một lượng đáng kể dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm, vừa làm giảm đến mức tối thiểu các chất độc hại gây ô nhiễm môi trường trong bã thải và tạo ra dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm từ chính bã thải của nó.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

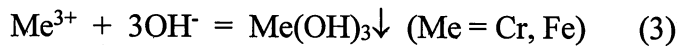
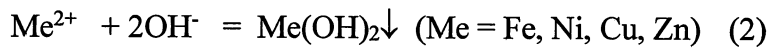
Đã biết kỹ thuật mạ điện được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp, trong đó mạ niken-crom chiếm thị phần lớn. Cũng đã biết rằng, ngành mạ điện nói chung và mạ niken-crom nói riêng là một ngành công nghiệp có mức độ gây ô nhiễm cao không phải bởi lưu lượng hay tổng lượng phát thải mà do bởi các tác nhân có trong dòng thải với mức độ độc rất cao như hơi dung môi, hơi axit, khí độc từ quá trình mạ và nước thải có độ pH thấp, chứa nhiều ion kim loại nặng rất độc đối với con người và môi trường. Các kết quả thống kê cho thấy hàng năm có hàng ngàn ngàn tấn bã thải mạ điện (được ép ráo từ bùn điện phân) đã thải ra từ các dây chuyền mạ niken-crom và hàng nghìn mét khối chất thải ở dạng dung dịch. Phần lớn các chất thải này chủ yếu được xử lý bằng cách tiêu hủy nên không chỉ không tận thu được kim loại gây lãng phí mà còn gây ô nhiễm cho đất.

Nước thải của quá trình mạ niken-crom thường được xử lý như sau:

Bước (i): khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} (độ pH: 1-2) theo phương trình phản ứng sau:



Bước 2: trung hòa, kết tủa các ion kim loại ở dạng hydroxit, theo các phương trình phản ứng sau:



Bã thải công nghiệp mạ niken-crom chính là phần kết tủa được tách ra sau khi đã xử lý và trung hòa nước thải (phản ứng (1) - (3)). Bã thải này chứa chủ yếu các kim loại nặng như: Cr, Ni và Fe. Các kim loại này nằm ở dạng kết tủa hydroxit: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hình thành nhờ các phản ứng (2), (3). Ngoài ra, trong bã thải còn có thể có một lượng nhỏ $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (khi chi tiết cần mạ được chế tạo từ đồng, đồng thau), thành phần bột mài, thuốc đánh bóng (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiC, Al_2O_3 , SiO_2), than hoạt tính dạng bột, chất hữu cơ (dầu bảo quản, chất tạo bóng, parafin). Do hàm lượng các kim loại nặng cao, nên bã thải công nghiệp mạ niken-crom được xếp vào loại chất thải rắn nguy hại và được quản lý chặt chẽ.

Hiện nay, các giải pháp kỹ thuật để xử lý chất thải công nghiệp mạ điện chủ yếu sử dụng công nghệ chiết, tách bằng các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên hầu như công nghệ này chỉ sử dụng để loại bỏ các kim loại phóng xạ hoặc các kim loại có độc tính cao gây ô nhiễm môi trường trầm trọng và có hại cho sức khỏe con người, do giá thành cao vì các thuốc chiết là những chất hữu cơ đắt tiền và hầu như phải nhập khẩu. Thời gian gần đây, xuất hiện một số thuốc chiết xuất xứ từ Trung Quốc có giá cả hợp lý hơn có thể chiết đồng và niken, nhưng quy trình tiến hành phức tạp, dung dịch sau chiết có độ sạch cao, nhưng nồng độ thấp, hóa chất hoàn toàn nhập khẩu phụ thuộc vào nước ngoài, vì vậy hiệu quả kinh tế thấp, chỉ có ý nghĩa về mặt môi trường.

Đã biết hiện nay phương pháp thủy luyện là phương pháp thường được sử dụng để xử lý, thu hồi kim loại từ bã thải công nghiệp mạ điện. Ưu điểm của phương pháp này là hướng đến các ứng dụng đã biết của công nghệ thủy luyện như: kết tủa đơn giản, chiết rắn/lỏng, chiết lỏng/lỏng, v.v.. Các kim loại được thu hồi và tái sử dụng là một bước tiến quan trọng trong việc quản lý và xử lý loại chất thải này.

Trong phương pháp này, các hydroxit kim loại trong bã thải được hòa tan hoàn toàn bằng các axit vô cơ, chẳng hạn HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , v.v., hoặc hòa tan có chọn lọc (các ion Cu, Ni, Zn) trong môi trường NH_3 . Tiếp theo, dung dịch hòa tách được lọc và sau đó các kim loại sẽ được thu hồi một cách chọn lọc từ dung dịch này như sau:

(i) Cu được tách loại bằng phương pháp xi măng hóa hoặc chiết bằng các chất chiết hữu cơ.

(ii) Fe được tách bằng cách kết tủa ở dạng hydroxit (pH: 3,5-4); phosphat (ở độ pH: 2-2,5) hoặc cacbonat (cùng với Cr, ở độ pH: 6-6,5).

(iii) Cr được tách ở dạng phosphat; cacbonat (cùng với Fe) hoặc oxy hóa thành Cr^{+6} (ở độ pH 10).

(iv) Ni được tách ở dạng muối cacbonat; hydroxit (từ dung dịch đã tách Cu, Fe và Cr) hoặc chiết bằng các chất chiết hữu cơ.

Cu được tách bằng phương pháp xi măng hóa, Fe và Ni được tách đồng thời ở dạng oxalat, dung dịch crom oxalat được sử dụng như là tiền chất để tạo dung dịch thụ động cho lớp mạ kẽm.

Do đó, cho đến nay vẫn chưa có giải pháp nào hiệu quả để xử lý thu hồi và tái sử dụng nguyên tố crom trong bã thải công nghiệp mạ niken-crom, vừa mang lại hiệu quả kinh tế vừa có ý nghĩa về mặt môi trường.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm từ bã thải công nghiệp mạ niken-crom và phương pháp tạo dung dịch này, trên cơ sở chuyển crom từ trong bã thải công nghiệp sang dạng phức crom, tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm ở dạng đặc, để tái sử dụng crom, thu hồi các kim loại khác ở dạng muối và loại bỏ các chất độc hại trong bã thải, lượng cặn còn lại tương đối nhỏ, dễ dàng cho công đoạn xử lý tiêu hủy bã thải cuối cùng.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp xử lý bã thải công nghiệp mạ niken-crom, thu hồi crom ở dạng phức từ bã thải công nghiệp này để tạo dung dịch thụ động cho lớp mạ kẽm, bao gồm các bước:

(i) hòa tách các kim loại có trong bã thải dưới dạng các hydroxit bằng axit H_2SO_4 để thu được dung dịch muối sulfat của các kim loại;

(ii) khử các tạp chất hữu cơ để làm sạch dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (i) bằng cách sử dụng kết hợp các vật liệu hấp phụ hữu cơ;

(iii) bổ sung bột sắt vào dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (ii) để làm sạch các ion Cu^{2+} có mặt trong dung dịch này và đồng thời tạo ra muối sắt (II) sulfat trong dung dịch thu được;

(iv) loại bỏ các muối niken và muối sắt ra khỏi dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được sau bước (iii) bằng cách bổ sung trực tiếp tinh thể axit oxalic vào để thu được dung dịch còn lại là phức Crom (III); và

(v) tạo phức để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm bằng cách bổ sung axit malonic vào và gia nhiệt hỗn hợp thu được sao cho quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn để thu được dung dịch thụ động cho lớp mạ kẽm.

Theo một phương án, hàm lượng axit H_2SO_4 ở bước (i) phụ thuộc vào độ ẩm trong bã thải công nghiệp và được tính toán dựa trên số gam bã thải (tính theo lượng bã thải khô của bã thải) là: tỷ lệ bã thải khô/axit H_2SO_4 là 1:1.

Theo một phương án khác, hàm lượng axit H_2SO_4 này nằm trong khoảng 100 đến 300g/l.

Theo một phương án khác, độ pH của dung dịch các muối sulfat thu được ở bước (i) đạt trị số nằm trong khoảng từ 1 đến 1,5.

Theo một phương án khác, các vật liệu hấp phụ hữu cơ ở bước (ii) bao gồm: than hoạt tính, đá ong và một số vật liệu hấp phụ tương tự khác, được tẩm ướt trước khi đưa vào dung dịch muối sulfat ở bước (ii) nêu trên để làm tăng khả năng hấp phụ hữu cơ và làm giảm sự hấp phụ kim loại của than hoạt tính và các vật liệu hấp phụ.

Theo một phương án khác, lượng bột sắt được bổ sung ở bước (iii) nằm trong khoảng 10 đến 15 lần khối lượng đồng có mặt trong dung dịch muối sulfat thu được ở bước (ii) nêu trên.

Theo một phương án khác, tinh thể axit oxalic ở bước (iv) được bổ sung với lượng dư để không những làm kết tủa hoàn toàn muối đồng, muối sắt mà còn để bước đầu tạo phức với crom trong dung dịch này.

Theo một phương án khác, axit malonic ở bước (v) được bổ sung với tỷ lệ axit malonic/crom là 1:2 (tính theo khối lượng).

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Qua phân tích thành phần của bã thải từ một dây chuyền mạ niken-crom cho thấy: thành phần cơ bản của bã thải bao gồm các nguyên tố: Ni, Cr, Fe, Mn, Ca, Na, C, Si, H, O, Cl. Tuy nhiên, qua những phân tích thực tế ở các nhà máy mạ cho thấy các gá treo sản phẩm và các thanh dẫn điện đều được chế tạo bằng đồng, sau quá trình tẩy rửa gá treo và thanh dẫn điện thì một lượng đồng thôi ra và đi vào bã thải là không tránh khỏi, phân tích phổ khối cho thấy sự có mặt của nguyên tố đồng trong bã thải, thử định tính bằng phương pháp hóa học, phân tích trắc quang đều cho thấy sự có mặt của nguyên tố đồng trong dung dịch hòa tách bã thải. Khoảng 90% khối lượng các kim loại trong bã thải nằm ở dạng hydroxit, một phần nhỏ khoảng 10% nằm ở dạng oxit. Ngoài ra, do công nghệ mạ điện nói chung và công nghệ mạ niken-crom nói riêng đều sử dụng các chất phụ gia cho quá trình mạ, chất chống bay hơi, chất tẩy dầu, là những chất hữu cơ với một lượng rất nhỏ, nên trong bã thải công nghiệp mạ niken-crom còn chứa một lượng nhỏ các chất hữu cơ.

Đã biết rằng, các hợp chất hydroxit đều dễ hòa tan trong dung dịch axit loãng, nên việc thu hồi các hydroxit này có thể bắt đầu bằng cách hòa tách bằng axit H_2SO_4 có nồng độ chỉ khoảng vài chục gam trên lit. Tuy nhiên với nồng độ này nồng độ kim loại trong dung dịch muối sulfat thu được thấp, lượng dung dịch lớn dẫn đến thiết bị sử dụng công kênh và quá trình lọc diễn ra với tốc độ chậm do ảnh hưởng của một số chất keo tụ có mặt trong bã thải. Vì vậy, tốt hơn là giải pháp hữu ích đưa ra biện pháp hòa tách bằng dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ nằm trong khoảng từ 100 đến 300g/lit.

Sau bước hòa tách, thu được dung dịch muối sulfat của các kim loại, ngoài ra còn chứa một lượng nhỏ các chất hữu cơ. Để làm sạch dung dịch muối này, cần phải loại bỏ các hợp chất hữu cơ nêu trên. Việc loại bỏ này dựa trên khả năng hấp phụ hữu cơ của một số vật liệu hấp phụ như than hoạt tính, đá ong, v.v..

Dung dịch hòa tách sau khi đã loại bỏ các chất hữu cơ chứa muối sulfat của các kim loại có mặt trong bã thải như: crom, niken, đồng, sắt, v.v., còn các muối canxi sulfat không hòa tan, nên không đi vào dung dịch, vì vậy bước tiếp theo phải tách được các ion của các kim loại đồng, niken và sắt ra khỏi dung dịch, chỉ để lại ion crom và một số ion kim loại khác, nhưng với lượng rất nhỏ mà không làm ảnh hưởng tới dung dịch thụ động được tạo ra sau đó.

Dựa vào tính chất bị khử của ion Cu^{2+} là bám vào bề mặt bột sắt, nên có thể dễ dàng loại bỏ ion Cu^{2+} ra khỏi dung dịch bằng bột sắt. Quá trình loại bỏ đồng trong dung dịch bằng bột sắt đồng thời cũng giúp khử Fe^{3+} trong dung dịch thành Fe^{2+} .

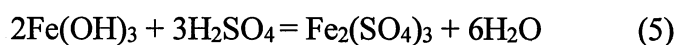
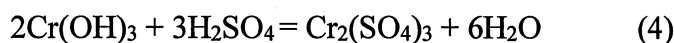
Dựa vào tính chất dễ kết tủa của muối niken oxalat (NiC_2O_4), muối sắt (II) oxalat (FeC_2O_4) và quá trình diễn ra chậm ở nhiệt độ trong phòng của phản ứng tạo phức crom với axit oxalic, cho nên dung dịch hòa tách tách riêng được Fe và Ni bằng axit oxalic với lượng đủ để không những làm kết tủa, mà còn để tạo phức với crom. Do phản ứng tạo phức diễn ra chậm ở nhiệt độ trong phòng nên phản ứng kết tủa diễn ra hoàn toàn. Niken là một nguyên tố có giá trị cao được thu hồi trong một quy trình khác. Dung dịch còn lại sau khi loại bỏ kết tủa của các muối oxalat chứa chủ yếu là muối crom sulfat và một phần phức crom oxalat với độ sạch cao. Thêm các thành phần tạo phức khác và gia nhiệt hỗn hợp dung dịch để tạo dung dịch thụ động thân thiện với môi trường là Cr (III) cho lớp mạ kẽm.

Cụ thể, giải pháp hữu ích sẽ mô tả chi tiết phương pháp xử lý bã thải công nghiệp mạ niken-crom để tạo dung dịch thụ động (chứa Cr (III)) cho lớp mạ kẽm như dưới đây:

(i) hòa tách các kim loại có trong bã thải dưới dạng các hydroxit bằng axit H_2SO_4 để thu được dung dịch muối sulfat của các kim loại

Bã thải công nghiệp mạ niken-crom là một hỗn hợp các kim loại nằm ở dạng hydroxit, một phần nhỏ nằm ở dạng oxit, một số nguyên tố phi kim và một lượng nhỏ các hợp chất hữu cơ gọi là bã thải ướt. Bã thải này ở dạng bùn nhão với lượng nước nằm trong khoảng 60 đến 75% trọng lượng. Quá trình hòa tách thu hồi kim loại có thể tiến hành thuận lợi khi tiến hành trực tiếp từ bùn ướt. Tuy nhiên, để tiện vận chuyển hoặc cất giữ chờ xử lý thì lượng bã thải tươi này được ép thành bánh rồi phơi khô tự nhiên, quá trình phơi khô tuyệt đối không được nung nóng ở nhiệt độ cao để tránh các hydroxit kim loại bị phân hủy thành các oxit kim loại khó hòa tan gây khó khăn cho quá trình hòa tách, sau khi ép bánh và phơi khô thì trọng lượng bã thải khô chỉ còn khoảng 40 đến 50% trọng lượng bùn ướt. Bã thải ướt hay bã thải khô đều cần phải tiến hành xác định hàm lượng ẩm trước khi hòa tách để thu hồi kim loại. Việc xác định hàm lượng ẩm cho phép tính toán lượng và hàm lượng axit H_2SO_4 dùng để hòa tách. Bã thải sau khi đã xác định hàm lượng ẩm và tính toán lượng axit H_2SO_4 hòa tách thì

được cho vào bể hòa tách có dung tích và công suất phù hợp. Tiếp theo, tiến hành bơm axit H_2SO_4 với lượng và hàm lượng vừa tính toán được (thông thường, hàm lượng axit H_2SO_4 tốt hơn là nằm trong khoảng 100 đến 300g/lit) vào bể hòa tách. Sau đó, sử dụng thiết bị khuấy trộn hỗn hợp axit và bã thải này để quá trình hòa tách diễn ra được nhanh chóng, có thể kết thúc quá trình hòa tách sau 30 phút khuấy trộn hỗn hợp trên. Kết thúc quá trình hòa tách, dung dịch muối sulfat của các kim loại được thu hồi, được lọc bỏ cặn và chuyển sang bể chứa, dùng một lượng nước để rửa phần cặn cho sạch các ion kim loại lọc để thu hồi cùng dung dịch lọc ban đầu và tiến hành các công đoạn tiếp theo. Các phản ứng của bước này xảy ra như sau:



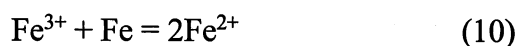
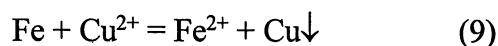
Hàm lượng axit H_2SO_4 theo bước (i) phụ thuộc vào độ ẩm trong bã thải công nghiệp và được tính toán dựa trên số gam bã thải khô quy đổi, cụ thể là theo tỷ lệ bã thải khô/axit H_2SO_4 là 1:1. Tốt hơn nếu hàm lượng axit H_2SO_4 nằm trong khoảng 100 đến 300g/l. Tốt hơn nữa là, độ pH của dung dịch các muối sulfat thu được theo bước (i) đạt trị số nằm trong khoảng 1 đến 1,5.

(ii) khử các tạp chất hữu cơ để làm sạch dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (i) bằng cách sử dụng kết hợp các vật liệu hấp phụ hữu cơ

Dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ngoài chứa muối sulfat của các kim loại còn chứa một số thành phần các chất hữu cơ. Làm sạch các thành phần hữu cơ trong dung dịch bằng cách sử dụng kết hợp các vật liệu hấp phụ hữu cơ, ví dụ: than hoạt tính, đá ong và một số vật liệu hấp phụ tương tự khác, được tẩm ướt trước khi đưa vào dung dịch muối sulfat nêu trên để làm tăng khả năng hấp phụ hữu cơ và làm giảm mức hấp phụ kim loại của than hoạt tính và các vật liệu hấp phụ, để quá trình hấp phụ diễn ra được thuận lợi, cần tiến hành khuấy trộn trong một giờ, lọc bỏ phần cặn.

(iii) bổ sung bột sắt vào dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được nêu trên để làm sạch Cu^{2+} có mặt trong dung dịch này và đồng thời tạo muối sắt (II) sulfat trong dung dịch thu được

Sử dụng bột sắt để loại bỏ ion Cu^{2+} ra khỏi dung dịch, đồng thời quá trình này tạo phản ứng khử $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ để tạo thuận lợi cho bước tiếp theo. Một lượng bột sắt được cho vào dung dịch có khối lượng bằng khoảng 10 đến 15 lần khối lượng đồng có mặt trong dung dịch hoặc bằng 1,5 đến 2 % khối lượng bã thải khô quy đổi. Khuấy trộn dung dịch trong 15 phút, ion đồng trong dung dịch bị khử thành dạng kim loại bám trên bề mặt của bột sắt, lọc bỏ phần kết tủa đồng-sắt ra khỏi dung dịch muối sulfat để thu được dung dịch muối sulfat không chứa các ion đồng, đồng thời các muối sắt (III) sulfat đã chuyển thành các muối sắt (II) sulfat. Các phản ứng của bước này như sau:



Tốt hơn là, lượng bột sắt được bổ sung ở bước (iii) nằm trong khoảng 10 đến 15 lần khối lượng đồng có mặt trong dung dịch muối sulfat thu được ở bước (ii) này để phản ứng loại bỏ hoàn toàn đồng ra khỏi dung dịch và chuyển toàn bộ sắt về dạng sắt (II), để các phản ứng (9) và (10) diễn ra hoàn toàn và loại bỏ hoàn toàn đồng ra khỏi dung dịch và sắt trong dung dịch có mặt dưới dạng sắt (II).

(iv) loại bỏ các muối niken và muối sắt ra khỏi dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được sau bước (iii) bằng cách bổ sung trực tiếp tinh thể axit oxalic vào để thu được dung dịch còn lại là phức Crom(III)

Để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm, cần phải loại bỏ các ion kim loại khác ra khỏi dung dịch muối sulfat, dựa vào độ tan của FeC_2O_4 là 0,008 g/lit và NiC_2O_4 là $3,9811 \cdot 10^{-9}$ g/lit. Cho trực tiếp tinh thể axit oxalic vào trong dung dịch muối sulfat, với khối lượng dư được tính gồm 2 phần: phần 1 để kết tủa muối niken và muối sắt; phần 2 để tạo phức với crom trong dung dịch. Do phản ứng tạo phức crom oxalat diễn ra rất chậm ở nhiệt độ thường, nên một lượng dư ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ lớn được tạo ra trong dung dịch, tạo điều kiện thuận lợi cho việc làm kết tủa hoàn toàn muối niken oxalat và muối sắt (II) oxalat. Sau quá trình kết tủa, lọc phần kết tủa bằng phương

pháp lọc ly tâm để thu được muối niken oxalat và muối sắt (II) oxalat. Các phản ứng như sau:



Tinh thể axit oxalic ở bước (iv) được bổ sung với lượng dư để không những làm kết tủa hoàn toàn muối đồng, muối sắt mà còn để bước đầu tạo phức với crom trong dung dịch này. Axit oxalic dư ở bước (iv) được dùng để tạo phức với crom được gọi là chất tạo phức 1.

(v) tạo phức để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm bằng cách bổ sung axit malonic và gia nhiệt hỗn hợp thu được sao cho quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn

Sau khi loại bỏ các tạp chất hữu cơ, đồng, muối niken oxalat và muối sắt (II) oxalat (theo các phản ứng 9,10,11,12) ra khỏi dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được, dung dịch còn lại là phức crom chưa hoàn toàn (1 phần crom trong dung dịch ở dạng phức oxalat, 1 phần ở dạng muối crom sulphat). Gọi axit oxalic dư trong dung dịch phức vừa thu được là chất tạo phức 1. Thêm thành phần chất tạo phức 2 là axit malonic. Tiến hành gia nhiệt hỗn hợp dung dịch để quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn trong khoảng thời gian hơn 60 phút ở nhiệt độ 60°C hoặc 24 giờ ở nhiệt độ thường. Sau khi hoàn thành quá trình tạo phức, thu được dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm thân thiện với môi trường. Dung dịch thụ động thân thiện với môi trường này được tiến hành kiểm tra chất lượng theo quy trình kiểm tra chất lượng đầu ra trước khi cung cấp cho thị trường.

Tốt hơn là bước (v) để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm bằng cách bổ sung axit malonic và gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 70°C sao cho quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn. Axit malonic ở bước (v) được dùng để tạo phức với crom được gọi là chất tạo phức 2. Tốt hơn là, axit malonic ở bước (v) được bổ sung với tỷ lệ axit malonic/crom là 1:2 (tính theo khối lượng).

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích sẽ rõ ràng hơn qua ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích. Tuy nhiên, giải pháp hữu ích không chỉ giới hạn ở ví dụ này.

Bã thải được sử dụng trong ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích là bã thải tươi. Bã thải có thành phần khô như sau: 20,7% Cr, 11,5% Ni, 0,14% Cu, 2,1% Fe ở dạng oxit và hydroxit. Dùng 1000 kg bã thải tươi cho vào bể hòa tách, sau đó rót axit sulfuric (H_2SO_4) có nồng độ 200g/l với một lượng là $1,75\text{m}^3$ vào bể hòa tách này. Tại đây bã thải và dung dịch được khuấy trộn bằng máy khuấy với tốc độ cánh khuấy 300 vòng/phút, thời gian hòa tách và khuấy trộn được tiến hành trong 30 phút. Dung dịch sau hòa tách được chuyển sang bể lọc để thu hồi dung dịch muối sulfat của các kim loại gồm có: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , NiSO_4 , sử dụng $1,25\text{ m}^3$ nước để rửa sạch muối kim loại (kim loại đã hòa tan dưới dạng muối) còn bám lại trên phần cặn của bã thải, quá trình này không chỉ làm sạch kim loại trong phần cặn, không chỉ giúp hiệu suất thu hồi cao hơn mà còn giúp trung hòa và làm sạch phần bùn cặn, sau đó chuyển sang bộ phận xử lý khác hoặc để chế tạo các vật liệu xây dựng đơn giản. Sau bước hòa tách, thu hồi được $3,5\text{ m}^3$ dung dịch muối sulfat của các kim loại.

Dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ngoài chứa muối sulfat của các kim loại còn chứa một số thành phần các chất hữu cơ, làm sạch các thành phần hữu cơ trong dung dịch này bằng cách sử dụng 17,5 kg than hoạt tính loại hạt hình trụ kích thước 10x3mm, được tẩm ướt trước khi đưa vào dung dịch muối sulfat này để làm tăng khả năng hấp phụ hữu cơ và làm giảm mức hấp phụ kim loại của than hoạt tính này, để quá trình hấp phụ diễn ra được thuận lợi, tiến hành khuấy trộn nhẹ với tốc độ cánh khuấy 200 vòng/phút trong thời gian một giờ, lọc bỏ phần cặn.

Sử dụng 40 kg bột sắt để loại bỏ các ion Cu^{2+} ra khỏi dung dịch thu được, đồng thời quá trình này tạo phản ứng khử $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ để tạo thuận lợi cho bước tiếp theo.

Khuấy trộn dung dịch trong 15 phút, các ion đồng trong dung dịch bị khử thành dạng kim loại bám trên bề mặt của bột sắt, lọc bỏ phần kết tủa đồng-sắt ra khỏi dung dịch muối sulfat, thu được dung dịch muối sulfat không chứa các ion đồng, đồng thời các muối sắt (III) sulfat đã chuyển thành các muối sắt (II) sulfat.

Để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm cần loại bỏ các ion kim loại ra khỏi dung dịch muối sulfat bằng cách cho trực tiếp 312 kg tinh thể axit oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$) vào trong dung dịch muối sulfat, với khối lượng được tính gồm 2 phần: phần 1 để kết tủa muối niken và muối sắt; phần 2 để tạo phức với crom trong dung dịch. Do phản ứng tạo phức crom oxalat diễn ra rất chậm ở nhiệt độ thường tạo

một lượng dư ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ lớn trong dung dịch, tạo điều kiện thuận lợi cho việc kết tủa muối niken oxalat và muối sắt (II) oxalat kết tủa hoàn toàn, phản ứng tự kết thúc sau 30 phút để yên ở nhiệt độ thường. Sau quá trình kết tủa, lọc phần kết tủa bằng phương pháp lọc ly tâm, thu được muối niken oxalat và muối sắt (II) oxalat.

Sau khi loại bỏ các tạp chất hữu cơ, đồng, muối niken oxalat và muối sắt (II) oxalat ra khỏi dung dịch muối sulfat của các kim loại, thu được trong dung dịch còn lại phức crom. Gọi axit oxalic là chất tạo phức 1, thêm 35 kg axit malonic làm chất tạo phức 2. Tiến hành gia nhiệt trong thời gian 60 phút ở nhiệt độ 60°C hoặc 24 giờ ở nhiệt độ thường để quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn, thu được 3500 lit dung dịch thụ động.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Bằng phương pháp hòa tách trong dung dịch axit H_2SO_4 có thể thu hồi từ 95 đến 97% các hợp chất chứa các nguyên tố kim loại trong bã thải công nghiệp mạ niken-crom, đưa hơn 90% crom trong bã thải vào dung dịch thụ động. Sau khi hòa tách, dung dịch muối sulfat của các nguyên tố kim loại được thu hồi, chất thải còn lại chủ yếu chứa các tạp chất phi kim, một lượng rất nhỏ các kim loại như canxi sulfat, magie sulfat, một lượng Cr (III) oxit không hòa tan và một hàm lượng rất nhỏ của các kim loại khác trong bã thải, chất thải này dễ dàng được tiêu hủy bằng thiêu đốt, chôn lấp hoặc làm nguyên liệu chế tạo một số vật liệu xây dựng đơn giản.

Sau khi loại bỏ các tạp chất và một số kim loại khác ở dạng muối bằng các quy trình công nghệ khử và tách lọc, thu được 2 loại bán thành phẩm là: hỗn hợp muối NiC_2O_4 và FeC_2O_4 tương đối sạch và phức Cr (III). Sau đó, phức Cr (III) được tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm, hiệu quả kinh tế và hiệu quả môi trường của phương pháp tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm từ bã thải công nghiệp mạ niken-crom được kiểm tra và tính toán sơ bộ dưới đây. Chất lượng của dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm được tạo ra bằng phương pháp tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm được đánh giá dựa trên chất lượng màng thụ động thu được như được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Chất lượng màng thụ động thu được

STT	Tên chỉ tiêu	Kết quả thử nghiệm	Mức độ và yêu cầu	Đánh giá
1	Màu sắc	Màu sắc đồng đều(xanh lơ), không bị mây, không có vết vàng, mẫu bóng.	Màu sắc đồng đều(xanh lơ), không bị mây, không có vết vàng, mẫu bóng.	Đạt
2	Độ dày	120nm	100 – 150nm	Đạt
3	Độ bền chống ăn mòn	72h	Trên 48h	Đạt

Bảng 2

Chi phí sản xuất 350 kg $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ để chế tạo 3500 lit dung dịch thụ động và xử lý 1000kg bã thải tươi với thành phần nêu ở mục (i) của ví dụ thực hiện Giải pháp hữu ích.

STT	Nguyên liệu	Đơn vị tính	Số lượng	Đơn giá (x1000)	Thành tiền
1	Bã thải	kg	1000	0	0
2	Axit H_2SO_4	kg	350	6	2.100
3	Than hoạt tính	kg	17,5	10	175
4	Điện năng	kW	500	3	1.500
5	Nước sạch	M^3	10	20	200
6	Axit oxalic	kg	102	25	2.550
7	Bột sắt	kg	40	20	800
8	Nhân công	công	8	200	1.600
9	Chi phí khác				1.000
10	Tổng chi phí				10.925

Giá $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ là 90 nghìn đồng thì để mua 350kg hết 31,5 triệu đồng, so sánh với tính toán trong bảng 2 cho thấy so với việc tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm từ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thì chế tạo từ bùn thải công nghiệp mạ niken-crom đem lại hiệu quả kinh tế cao.

Bảng 3

Kết quả phân tích thành phần các kim loại có thể gây ô nhiễm trước và sau khi xử lý

STT	Các nguyên tố có nguy cơ gây ô nhiễm	% khối lượng trong bã thải trước xử lý	% khối lượng trong bã thải sau xử lý
1	Cr	20,7	0,98
2	Ni	11,5	0,00
3	Fe	2,1	0,87

Từ các kết quả trong các Bảng 1, 2 và 3 cho thấy: việc xử lý bã thải công nghiệp mạ niken-crom để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm không chỉ có ý nghĩa về kinh tế mà còn giải quyết được nguy cơ gây ô nhiễm môi trường. Phần cặn của bã thải còn khoảng từ 10 đến 15% khối lượng so với khối lượng bã thải khô quy đổi, tức là bằng từ 4 đến 6% khối lượng bã thải tươi và không còn là tác nhân gây ô nhiễm, có thể sử dụng để chế tạo vật liệu xây dựng đơn giản hoặc thải trực tiếp ra môi trường mà không gây ô nhiễm.

Phương pháp tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm từ bã thải công nghiệp mạ niken-crom theo giải pháp hữu ích có những ưu điểm cơ bản nổi bật sau:

Công đoạn hòa tách diễn ra thuận tiện và tiết kiệm do đã tính toán được tỷ lệ các lượng cho vào (bã thải/ lượng và hàm lượng axit), từ đó tính được dung tích bể hòa tách và công suất phù hợp thông qua việc xác định hàm lượng ẩm của bã thải. Tính toán và xác định được thời gian hòa tách ổn định để đảm bảo chủ động cho các công đoạn tiếp theo. Thời gian lọc ngắn và dễ dàng hơn các thiết bị cũng nhỏ gọn hơn. Axit H_2SO_4 dùng cho hòa tách là một loại axit rất thông dụng và rẻ tiền, lượng cặn bã thải còn lại nhỏ chỉ chứa một số kim loại rất nhỏ không gây ô nhiễm môi trường. Làm sạch các thành phần hữu cơ trong dung dịch bằng cách sử dụng kết hợp các vật liệu hấp phụ

hữu cơ rẻ tiền và sẵn có ví dụ như: than hoạt tính, đá ong và một số vật liệu hấp phụ khác. Dễ dàng loại bỏ tạp chất đồng không có lợi cho dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm bằng bột sắt, thu hồi muối sắt (II) oxalat và niken oxalat thuận lợi bằng axit oxalic, dễ dàng thu hồi niken từ hỗn hợp muối sắt (II) oxalat và muối niken oxalat là một kim loại có giá trị cao. Việc kết tủa sắt (II) oxalat và niken oxalat bằng cách cho dư axit oxalic tạo cho kết tủa muối sắt (II) oxalat và niken oxalat diễn ra hoàn toàn triệt để, sau khi loại bỏ kết tủa lại trở thành tác nhân tạo phức cho quá trình tạo dung dịch thụ động. Ngoài ra, còn chủ động về vật tư hóa chất, nhân lực mang lại hiệu quả cao phù hợp với điều kiện trong nước và nhiều quốc gia khác trên thế giới.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý bã thải công nghiệp mạ niken-crom, thu hồi crom ở dạng phức từ bã thải công nghiệp này để tạo dung dịch thụ động cho lớp mạ kẽm, bao gồm các bước:

(i) hòa tách các kim loại có trong bã thải dưới dạng các hydroxit bằng axit H_2SO_4 để thu được dung dịch muối sulfat của các kim loại;

(ii) khử các tạp chất hữu cơ để làm sạch dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (i) bằng cách sử dụng kết hợp các vật liệu hấp phụ hữu cơ;

(iii) bổ sung bột sắt vào dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được ở bước (ii) để làm sạch các ion Cu^{2+} có mặt trong dung dịch này và đồng thời tạo ra muối sắt (II) sulfat trong dung dịch thu được;

(iv) loại bỏ các muối niken và muối sắt ra khỏi dung dịch muối sulfat của các kim loại thu được sau bước (iii) bằng cách bổ sung trực tiếp tinh thể axit oxalic vào để thu được dung dịch còn lại là phức Crom (III); và

(v) tạo phức để tạo dung dịch thụ động Cr (III) cho lớp mạ kẽm bằng cách bổ sung axit malonic vào và gia nhiệt hỗn hợp thu được sao cho quá trình tạo phức diễn ra hoàn toàn để thu được dung dịch thụ động cho lớp mạ kẽm.

2. Phương pháp theo điểm 1, tỷ lệ bã thải (tính theo lượng bã thải khô)/axit H_2SO_4 là 1:1.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ nằm trong khoảng 100 đến 300g/l.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó độ pH của dung dịch các muối sulfat thu được ở bước (i) đạt trị số nằm trong khoảng từ 1 đến 1,5.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các vật liệu hấp phụ hữu cơ ở bước (ii) bao gồm: than hoạt tính, đá ong và một số vật liệu hấp phụ tương tự khác, được tẩm ướt trước khi đưa vào dung dịch muối sulfat ở bước (ii) nêu trên để làm tăng khả năng hấp phụ hữu cơ và làm giảm sự hấp phụ kim loại của than hoạt tính và các vật liệu hấp phụ.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng bột sắt được bổ sung ở bước (iii) nằm trong khoảng 10 đến 15 lần khối lượng đồng có mặt trong dung dịch muối sulfat thu được ở bước (ii) nêu trên.
7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tinh thể axit oxalic ở bước (iv) được bổ sung với lượng dư để không những làm kết tủa hoàn toàn muối đồng, muối sắt mà còn để bước đầu tạo phức với crom trong dung dịch này.
8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó axit malonic ở bước (v) được bổ sung với tỷ lệ axit malonic/crom là 1:2 (tính theo khối lượng).