

Số: 1971/1999/QĐ-BKHCNMT

Hà Nội, ngày 10 tháng 11 năm 1999

### **QUYẾT ĐỊNH**

**CỦA BỘ TRƯỞNG BỘ KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ VÀ MÔI TRƯỜNG SỐ 1971/1999/QĐ-BKHCNMT NGÀY 10 THÁNG 11 NĂM 1999 VỀ VIỆC BAN HÀNH QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TIÊU HỦY HOẶC TÁI SỬ DỤNG XYANUA**

### **BỘ TRƯỞNG BỘ KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ VÀ MÔI TRƯỜNG**

*Căn cứ Luật bảo vệ Môi trường ngày 27 tháng 12 năm 1993;*

*Căn cứ Nghị định số 22/CP ngày 20 tháng 5 năm 1993 của Chính phủ về nhiệm vụ, quyền hạn và tổ chức bộ máy của Bộ khoa học, Công nghệ và Môi trường;*

*Căn cứ Chỉ thị số 29/1998/CT-TTg ngày 25 tháng 8 năm 1998 của Thủ tướng Chính phủ về tăng cường công tác quản lý việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật và các chất hữu cơ gây ô nhiễm khó phân hủy;*

*Theo kết luận tại biên bản ngày 17 tháng 12 năm 1998 của Hội đồng khoa học (thành lập theo Quyết định số 2312/QĐ-BKHCNMT của Bộ trưởng Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ngày 1 tháng 12 năm 1998) nghiệm thu đề tài "Nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ xử lý một số chất độc tồn đọng gây ô nhiễm môi trường";*

*Để thực hiện việc thu gom, tiêu hủy các loại hoá chất độc còn tồn đọng nhằm đảm bảo vệ sinh môi trường;*

*Xét đề nghị của ông Cục trưởng Cục Môi trường,*

### **QUYẾT ĐỊNH**

**Điều 1.** Ban hành kèm theo Quyết định này Quy trình công nghệ tiêu hủy hoặc tái sử dụng Xyanua.

**Điều 2.** Quyết định này có hiệu lực thi hành sau 15 ngày kể từ ngày ký.

**Điều 3.** Cục trưởng Cục Môi trường có trách nhiệm theo dõi, kiểm tra việc thực hiện Quy trình ban hành kèm theo Quyết định này.

**Điều 4.** Cục trưởng Cục Môi trường, Giám đốc các Sở khoa học, Công nghệ và Môi trường và các tổ chức cá nhân thực hiện việc thu gom, tiêu hủy các hoá chất độc xyanua chịu trách nhiệm thi hành Quyết định này.

Trong quá trình thực hiện quy trình công nghệ này, nếu phát sinh những khó khăn, vướng mắc, các tổ chức, cá nhân kịp thời phản ánh về Bộ khoa học, Công nghệ và Môi trường để nghiên cứu sửa đổi, bổ sung cho thích hợp.

**Chu Tuấn Nhạ**

(Đã ký)

### **QUY TRÌNH**

#### **CÔNG NGHỆ TIÊU HỦY HOẶC TÁI SỬ DỤNG XYANUA**

*(Ban hành kèm theo Quyết định số 1971/1999/QĐ-BKHCNMT ngày 10 tháng 11 năm 1999 của Bộ trưởng Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường)*

#### **MỞ ĐẦU**

Axit xyanhydric và các muối xyanua tan của nó là chất độc rất mạnh, chỉ cần lượng chừng 50 mg là có thể giết chết một người. Tuy nhiên các muối kim loại của Axit xyanhydric lại có vai trò rất lớn trong nhiều ngành công nghiệp:

- Công nghiệp mạ vàng, bạc, đồng hoặc các kim loại khác.
- Công nghiệp khai thác vàng-lấy vàng bằng phương pháp xyanua hoá.

- Công nghiệp sản xuất các pigmen màu dùng cho ngành công nghiệp sơn, bột vẽ, dệt nhuộm cần các muối xyanua làm nguyên liệu.
- Công nghiệp sản xuất thuốc trừ sâu: xyanit canxi để diệt rệp và côn trùng trong nhà ở.

Trong y dược, axit xyanhydric được dùng ở dạng muối như  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  hay ở thể kết hợp như nước anh đào với tỷ lệ 1% HCN.

Xyanua là một chất loại cực độc nhưng nó lại được sử dụng phổ biến trong sản xuất, vì vậy nếu không có những quy chế chặt chẽ và có tính khả thi trong các khâu nhập khẩu, lưu thông phân phối, bảo quản, sử dụng và kiểm soát ô nhiễm, xyanua có thể gây tác hại lớn cho môi trường và sức khỏe con người.

Hàng năm, ở nước ta đã xảy ra rất nhiều vụ ngộ độc xyanua như: sử dụng xyanua đầu độc nhau, do làm việc ở nơi có nồng độ HCN,  $(\text{CN})_2$  cao mà không có phương tiện bảo hộ hoặc do không thận trọng. Mặt khác, những vùng khai thác, đào đãi vàng bừa bãi trái phép, các cơ sở mạ thủ công là những nơi thải chất độc xyanua vào đất, nước gây ô nhiễm môi trường, huỷ diệt các loài sinh vật. Do đó việc xây dựng và ban hành một quy trình công nghệ xử lý tiêu huỷ hoặc tái sử dụng xyanua là một việc làm cấp bách đáp ứng yêu cầu thực tế.

Quy trình bao gồm các nội dung sau:

- Tính chất lý, hoá học và độc tính của axit xyanhydric và xyanua.
- Các phương pháp kiểm nghiệm axit xyanhydric và xyanua.
- Nguồn gốc sự tồn đọng xyanua gây ô nhiễm môi trường trong khai thác vàng.
- Các phương pháp tiêu huỷ xyanua
- Quy trình công nghệ tiêu huỷ hoặc tái sinh xyanua để sử dụng lại.

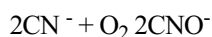
## I. TÍNH CHẤT LÝ, HOÁ HỌC VÀ ĐỘC TÍNH CỦA AXIT XYANHYDRIC VÀ XYANUA

### 1. Tính chất lý học

- Axit xyanhydric (hay nitroformic) có công thức hoá học HCN, trọng lượng phân tử 27. Ở thể khan là chất lỏng rất linh động, tỷ trọng  $d=0,696$ . Nhiệt độ sôi ở  $20^\circ\text{C}$ , đông đặc ở  $-14^\circ\text{C}$ , có mùi hạnh nhân, vị rất đắng, hoà tan rất dễ trong nước và rượu, là một chất axit yếu có  $pK \sim 9,4$ . Hơi của HCN có tỷ trọng  $d=0,968$ .
- Các muối xyanua kiềm như NaCN, KCN là các muối tinh thể trắng, dễ bị phân huỷ trong không khí bởi hơi nước,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ..., tan rất tốt trong nước, ít tan trong rượu, tan trong dung dịch nước rượu. Dung dịch nước của các muối này có tính kiềm mạnh.
- Muối xyanua của các kim loại kiềm thổ tan nhiều trong nước, xyanua của các kim loại khác tan ít hơn.
- Muối xyanua thủy ngân  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  tan trong nước nhưng là chất điện ly yếu.
- Xyanua ở trạng thái tự do CN rất độc (gọi chung là nhân ngôn) nhưng khi nó liên kết bền trong phức, thí dụ phức  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  thì lại không độc. Vì sự phân ly của phức quá nhỏ nên trong dung dịch nồng độ CN không đủ để gây độc.
- Đixyan  $(\text{CN})_2$  là chất khí độc không màu, mùi hạnh nhân, tan tốt trong  $\text{H}_2\text{O}$  và rượu,  $(\text{CN})_2$  hình thành do nhiệt phân một số muối xyanua như  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  hay oxy hoá CuCN bằng  $\text{FeCl}_3$ .  $(\text{CN})_2$  kém bền, do bị thủy phân.

### 2. Tính chất hoá học

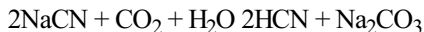
- Axit xyanhydric và các xyanua bị oxy hoá bởi oxy trong không khí chuyển thành xianat:



- Ở dung dịch loãng 1:5000 trong 5 tháng HCN bị phân huỷ hết



- Các muối xyanua kim loại kiềm bị dioxyt cacbon trong không khí phân huỷ tạo thành HCN.



Vì vậy phải bảo quản muối kim loại xyanua trong thùng kín, để ở chỗ mát.

- Các muối xyanua tan trong nước dễ tạo với các xyanua không tan thành các ion phức.

- Axit nitric tác dụng với các chất hữu cơ như axit malic, xitric, ancaloit, tanin cũng tạo nên HCN. Qua đó cắt nghĩa việc tạo nên các glucosit xyanhydric ở một số thực vật.

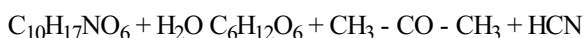
- Các aldehyt, đường cũng phá huỷ được HCN



- Trong một số các cây cối, thực vật có chứa các dẫn xuất hữu cơ của Axit xyanhydric, ví dụ: hạnh nhân đắng, nhân quả mận, lá trúc anh đào, rễ sắn, măng tre nứa, nấm, các hạt lá và cành loại đậu phaseolus lunatus. Dầu hạnh nhân đắng có chứa amogdalis  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$  do tác dụng của men emulsin hay synaptase sẽ bị thủy phân và giải phóng HCN:



Trong dầu hạnh nhân đắng cứ 1,5g dầu thì có 0,24g HCN. Lượng HCN chứa trong năm, sáu hạt hạnh nhân đủ giết chết một em bé. Trong hạt đậu có chất phaseolumatin  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_6$  do tác dụng của men phaseosaponin sẽ thủy phân và giải phóng HCN:



### 3. Độc tính của axit xyanhydric và các xyanua tan

#### 3.1. Độc tính

- Axit xyanhydric tác dụng lên quá trình hô hấp tế bào bằng cách làm tê liệt các men sắt của xyto erom oxydaza hoặc men đỏ vacbua (Warburg). Do thiếu oxy nên máu trong tĩnh mạch có màu đỏ thẫm và có những triệu chứng ngạt.

- Axit xyanhydric gây độc nhanh qua đường hô hấp, với liều lượng 0,3mg/1kg trọng lượng cơ thể đã có thể gây chết ngay.

Nồng độ từ 0,12 - 0,15mg/l gây chết từ 30 phút đến 1 giờ.

Qua đường tiêu hoá: liều lượng gây tử vong là 1mg/1 kg trọng lượng cơ thể đối với các muối như KCN, NaCN.

- Axit xyanhydric có thể thâm nhập vào cơ thể rồi gây ngộ độc bằng cách thấm qua các vết thương ngoài da.

Nồng độ cho phép tiếp xúc nhiều lần trong không khí là 10ml/m<sup>3</sup> hoặc 11mg/m<sup>3</sup> không khí ở 20<sup>0</sup>.

#### 3.2. Triệu chứng lâm sàng

- Ngộ độc cấp: Xảy ra khi hít phải hay uống phải liều cao HCN. Ngộ độc xảy ra rất nhanh chóng, các trung tâm hành tủy bị tê liệt, người bị nạn bất tỉnh, co giật và các cơ bị cứng. Sự hô hấp bị ngắt quãng và dừng lại, tim đập rất nhanh và không đều, nạn nhân chết sau 1 - 2 phút.

- Ngộ độc bán cấp: Các hiện tượng thường gặp là chóng mặt, buồn nôn, đau đầu, các niêm mạc hô hấp bị kích thích. Nạn nhân sợ hãi, lo lắng nhưng vẫn còn sáng suốt, sau đó xuất hiện rối loạn thần kinh, co giật, dẫn động tử, cứng hàm, hiện tượng ngạt bắt đầu, nạn nhân chết sau 20 phút. Nếu cấp cứu kịp thời, nạn nhân không chết nhưng tổn thương tim, tê liệt bộ phận.

- Ngộ độc thường diễn: Xảy ra đối với những người làm việc thường xuyên ở nơi có khí HCN bốc lên. Các hiện tượng rõ rệt là đau đầu, chóng mặt, nôn và mệt mỏi.

#### 3.3. Cách cấp cứu, điều trị

- Nếu bị ngộ độc bằng đường hô hấp: đưa bệnh nhân ra khỏi vùng nhiễm độc, người làm cấp cứu phải đeo mặt nạ đề phòng. Tiến hành ngay hô hấp nhân tạo, cho thở ô xy hoặc cacbongen để loại nhanh chất độc qua đường phổi. Tiêm các thuốc trợ tim như Capheim

campho, niketamit. Nếu đã truy tìm, tiêm thẳng vào tim ubain.

Đồng thời với việc làm các cấp cứu, vẫn hơi, hô hấp tế bào cần tiến hành:

+ Tiêm tĩnh mạch glutation liều 0,01

+ Tiêm các chất tạo nên methemoglobin.

Cũng có thể điều trị bằng các chất tạo nên methemoglobin khác:

+ Tiêm tĩnh mạch 5-10ml dung dịch 2-3% natrinitrit sau đó tiêm tiếp vài lần nữa (liều không quá 1-1,5g)

+ Tiêm tĩnh mạch 50ml dung dịch xanh metylen.

Ngoài ra có thể dùng các thuốc chuyển HCN thành chất không độc như tiêm natri tiosunphat (20ml dung dịch 25% vào tĩnh mạch) có thể tới 200ml.

- Nếu ngộ độc qua đường tiêu hoá thì dùng với apomocphin để gây nôn. Rửa dạ dày với dung dịch 2% KMnO<sub>4</sub>, hoặc với pehyrol và cấp cứu như đã nêu trên.

## II. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÁT HIỆN VÀ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG XYANUA Ô NHIỄM

### 1. Phương pháp định tính

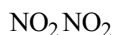
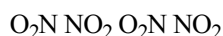
Để phát hiện xyanua ta dùng các phản ứng sau

- Tạo thành màu xanh beclin



Lấy vào ống nghiệm 1ml dung dịch nghiên cứu có chứa CN<sup>-</sup>, tiếp thêm vài giọt NaOH, một vài giọt muối sắt 2(FeSO<sub>4</sub>), đun nóng hỗn hợp, sau đó axit hoá hỗn hợp bằng HCl và thêm một vài giọt dung dịch Fe<sup>3+</sup>(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

- Phản ứng Chinha hay picrosodic:



Lấy một băng giấy lọc, lần lượt nhúng vào dung dịch bão hoà axit picric, xong nhúng vào dung dịch 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ép khô bằng giấy lọc và phơi trong tối (giấy có màu vàng). Khi có HCN tác dụng vào, giấy chuyển sang màu vàng cam rõ rệt của isopurprin.

Để tăng độ nhận biết sau khi chuẩn bị giấy thử trên, tiếp tục nhúng một nửa băng giấy vào axit axetic 10% để trung hoà cacbonat (vùng này trở nên có tính axit sẽ không nhạy với HCN). Khi có HCN tác dụng bằng giấy có hai màu rõ rệt.

Phương pháp này để phát hiện HCN trong không khí, trong kho tàng sau khi phun thuốc chống rệp có còn HCN không.

### 2. Phương pháp định lượng

Để xác định lượng xyanua trong nguồn nước, đất ta dùng phương pháp đơn giản và dễ thực hiện nhất là chuẩn độ thể tích. Để chuẩn độ thể tích xyanua dùng phương pháp chuẩn độ iot hoặc chuẩn độ bạc.

#### 2.1. Phương pháp chuẩn độ iot

Phản ứng chuẩn độ



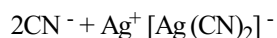
Khi hết  $\text{CN}^-$  thì  $\text{I}_2$  + tinh bột màu xanh

Trung hoà dung dịch chứa  $\text{CN}^-$  bằng natri hydrocacbonat bão hoà, tốt nhất là dùng thẳng vài gam  $\text{NaHCO}_3$  bột, chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch  $\text{I}_2$  0,1 N cho tới khi xuất hiện màu xanh của chỉ thị hệ tinh bột với  $\text{I}_2$ .

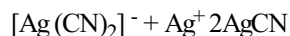
1ml dung dịch  $\text{I}_2$  0,1 N tương đương với 0,00135g HCN

## 2.2. Phương pháp chuẩn độ bạc nitrat

Phản ứng chuẩn độ



Điểm cuối chuẩn độ xuất hiện kết tủa do



Kiểm hoá dung dịch định phân có chứa  $\text{CN}^-$  bằng vài gam  $\text{NaHCO}_3$  bột, sau đó thêm vài giọt  $\text{NaCl}$  làm tăng độ chỉ thị và chuẩn độ bằng bạc nitrat cho tới khi xuất hiện kết tủa không tan màu trắng đục.

1 ml dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1N tương đương với 0,0054g HCN.

## III. NGUỒN GỐC SỰ TỒN ĐỘNG XYANUA GÂY Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG TRONG KHAI THÁC VÀNG

Nước ta có trữ lượng vàng (Au) không lớn lại nằm rải rác trên nhiều địa phương. Vì vậy việc khai thác đang được nhiều cấp đảm nhiệm. Nhà nước quản lý các vùng quặng tập trung trữ lượng lớn như vùng Quảng Nam, Đà Nẵng (Bồng Miêu), Lâm Đồng. Cấp tỉnh quản lý khai thác những vùng mỏ nhỏ thuộc địa phương mình: Thái Nguyên, Bắc Cạn, Cao Bằng, Nghệ An,... Nhưng do cách quản lý tổ chức khai thác của ta chưa tốt nên nhiều địa phương để xảy ra sự khai thác, xử lý quặng vàng bừa bãi, trái phép gây lãng phí tài nguyên, huỷ hoại môi trường, làm mất cân bằng sinh thái. Ở đây ta đặc biệt lưu ý đến việc đổ bỏ bã thải, dịch thải còn chứa nhiều xyanua ra đất, nước gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng.

Để tìm hiểu nguồn gốc tồn đọng xyanua ta hãy xem xét sơ lược công nghệ khai thác vàng:

### SƠ ĐỒ 1: SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ TIÊU CHUẨN KHAI QUÁT

Thu hồi Hg

Hỗn hống tinh quặng

Chung bốc Thủy ngân

Hg

Hỗn hống Au

Mẫu quặng Tinh quặng Tinh quặng màng

Nghiền đập phân cấp hạt

Tuyển trọng lực

Hoà tách bằng xyanua

## Hoàn nguyên vàng bạc

Xái Dịch

Cát thải khử hết CN

Phân kim Au, Ag

Vàng bạc tinh khiết

Xử lý thu hồi xyanua

Môi trường cát thải. Nước thải không chứa xyanua

Theo sơ đồ trên, quặng vàng trước tiên được nghiền đập và phân cấp hạt qua sàng 0,1 mm, sau đưa sang tuyển trọng lực bằng nước để thu những hạt vàng lớn (nếu có). Tinh quặng thu được trong quá trình tuyển nổi nằm trên máng tuyển được thu lại và chuyển vào hỗn hống với Hg.

Quặng tươi ở dạng bột ướt sau khi tuyển trọng lực được đưa vào bể hoà tách xyanua trong kiềm vôi có thiết bị cấp oxy cưỡng bức và thêm các phụ gia cần thiết. Sau thời gian hoà tan thích hợp, dung dịch chứa các phức xyanua Au, Ag được chuyển sang cột hoàn nguyên kim loại vàng, bạc.

Hỗn hợp thu được đem phân kim để thu vàng tinh khiết và bạc tinh khiết.

Theo sơ đồ tách vàng bằng xyanua trên, ta thấy nếu thực hiện nghiêm chỉnh theo chu trình kín, có xử lý xyanua sau khi thu hồi vàng thì không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, thực tế tại các bãi đào vàng những người làm vàng tự do lại không thực hiện khâu xử lý xyanua dư thừa sau khi tách vàng ở trong bùn và nước lọc. Do thiếu ý thức trách nhiệm bảo vệ môi trường, do sợ tốn phí thêm khâu xử lý hoặc do thiếu hiểu biết khoa học nên sau khi thu hồi được vàng, người ta đổ bừa chất thải ra môi trường. Thực tế tại các bãi đào vàng người ta hoà tách bằng xyanua để lấy vàng rất cầu thả. Vì vậy, lượng xyanua thải ra môi trường rất lớn.

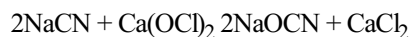
## IV. CÁC PHƯƠNG PHÁP TIÊU HUY CHẤT ĐỘC XYANUA

Xyanua rất dễ bị phân huỷ thành những chất không độc bởi các tác nhân hoá học. Vì vậy, biện pháp xử lý hoá học chất độc xyanua là đơn giản, rẻ tiền và dễ thực hiện nhất. Tuy nhiên, tùy từng trường hợp cụ thể người ta vận dụng các phương pháp xử lý khác nhau. Dưới đây là một số phương pháp xử lý:

### 1. Phương pháp oxy hoá:

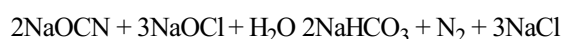
Xyanua dễ bị oxy hoá bởi các tác nhân oxy hoá thông thường như clo, hydroperoxyt, fomicandehyt, permanganat, axit peoximonosunfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), persunfat v.v...

#### 1.1. Oxy hoá bằng khí clo, nước giaven hay clorua vôi. Tác nhân oxy hoá ở đây chính là hypoclorit $\text{OCl}^-$ :

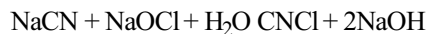


Natri xianat ( $\text{NaOCN}$ ) ít độc hơn nhiều và dễ phân huỷ tạo nên sản phẩm không độc. Thực hiện quy trình tiêu huỷ ở pH = 11-12.

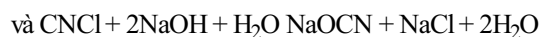
Ở pH = 5 - 8 xianat có thể bị oxy hoá tiếp:



Nhưng nếu  $8 < \text{pH} < 10$  sẽ xảy ra phản ứng phụ bất lợi:



(xyanua clorua dễ bay hơi và rất độc)

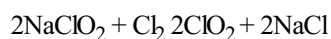


Bởi vậy quá trình tiêu huỷ phải khống chế  $\text{pH} = 11,5$  để không xảy ra phản ứng phụ sinh ra CNCl. Sau khi phân huỷ hết ( $\text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}^-$ ) có thể hạ thấp pH xuống 5-8 để phân huỷ triệt để  $\text{CN}^-$  thành những sản phẩm không độc.

Các tác nhân oxy hoá này phá huỷ  $\text{CN}^-$  rất mạnh và triệt để nhưng kỹ thuật thực hiện tương đối ngặt nghèo.

### 1.2. Oxy hoá bằng $\text{ClO}_2$

Clodioxyt được chế tạo tại chỗ bằng tác dụng của muối  $\text{NaClO}_2$  với  $\text{Cl}_2$  hay axit clohydric:



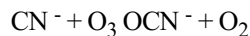
Oxyt clo oxy hoá được  $\text{CN}^-$  tự do cũng như  $\text{CN}^-$  trong phức xiano, ví dụ:  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

Việc oxy hoá phức chất xiano của Co và Ni khó hơn, phải dùng nhiều  $\text{ClO}_2$ : 8-10kg  $\text{ClO}_2$  cho 1 kg  $\text{CN}^-$ . Trong khi thực hiện oxy hoá  $\text{CN}^-$  đơn cần ít hơn 1,2 kg  $\text{ClO}_2$ /1kg  $\text{CN}^-$

Nói chung việc oxy hoá  $\text{CN}^-$  bằng tác nhân ClO phân tử hoặc dioxyt clo phải thực hiện kỹ nghiêm ngặt để không gây độc hại cho những người thao tác thực hiện quy trình.

### 1.3. Oxy hoá bằng ozon

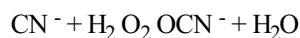
Tác nhân này ít độc hại hơn clo, thực hiện đơn giản hơn và oxy hoá  $\text{CN}^-$  triệt để thành chất không độc.



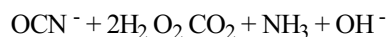
Tỷ lệ dùng: 4,6kg  $\text{O}_3$  cho 1kg  $\text{CN}^-$

### 1.4. Oxy hoá bằng hydroperoxyt ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Hydroperoxyt cũng là chất oxy hoá mãnh liệt  $\text{CN}^-$  thành chất không độc phản ứng cần có xúc tác.



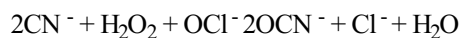
Xúc tác



Tỷ lệ dùng 3,3 lít  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%/1kg  $\text{CN}^-$

Việc dùng  $\text{H}_2\text{O}_2$  hay  $\text{O}_3$  có thể oxy hoá được phức xiano của sắt rất bền và xyanua hữu cơ.

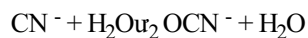
### 1.5. Oxy hoá bằng hydroperoxyt và natrihypoclorit $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOCl}$



Ở đây không đòi hỏi pH cao như khi dùng một mình muối hypoclorit, không phải thực hiện chế độ pH nghiêm ngặt để đề phòng sinh ra khí độc. Vì không cần thêm nhiều NaOH để điều chỉnh pH nên tiết kiệm được ~ 30% chi phí.

#### 1.6. Oxy hoá bằng $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCHO}$ (fôcmandehyt)

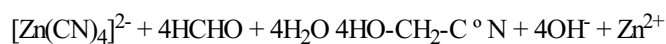
\* Riêng  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



\* Riêng  $\text{HCHO}$ :

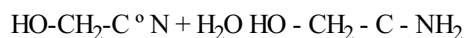


H (glucolonitril)



\* Hỗn hợp  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCHO}$ :

$\text{OH}^-$

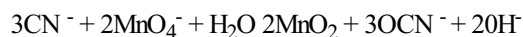


xúc tác O

Dưới tác dụng của vi khuẩn, sản phẩm này phân huỷ thành muối glucolat  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  không độc hại.

#### 1.7. Oxy hoá bằng $\text{KMnO}_4$

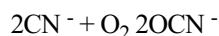
xúc tác  $\text{Cu}^{2+}$



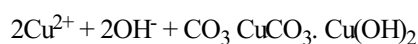
Tỷ lệ dùng cần 4,05 kg  $\text{KMnO}_4$ /1kg  $\text{CN}^-$ . Như vậy dùng tác nhân oxy hoá này khá đắt và để lại những sản phẩm chưa an toàn cho môi trường.

#### 1.8. Oxy hoá bằng oxy không khí và than hoạt tính khi có $\text{CuSO}_4$ xúc tác

than hoạt tính



$\text{Cu}^{2+}$



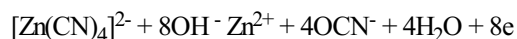
Việc xuất hiện kết tủa cacbonnat bazơ cho thấy xianat bị thủy phân; có thể thêm  $\text{Cu}^{2+}$  để bổ sung chất xúc tác.

### 2. Phương pháp điện phân

#### 2.1. Điện phân dung dịch chứa $\text{CN}^-$



Trong môi trường kiềm (bazo) ở dương cực  $\text{CN}^-$  được oxy hoá thành xianat:



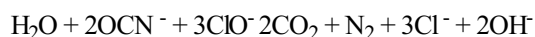
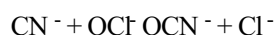
Xianat được tạo thành bị phân huỷ oxy hoá:



Nếu dung dịch có nồng độ  $\text{CN}^-$  quá thấp nên dùng  $\text{H}_2\text{SO}_5$  hay  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  để oxy hoá.

## 2.2. Điện phân dung dịch chứa $\text{CN}^-$ có thêm $\text{NaCl}$ (3-5%)

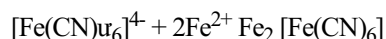
Thực chất đây là trường hợp oxy hoá  $\text{CN}^-$  bằng  $\text{NaOCl}$  vì trong dung dịch khi điện phân thì  $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaOCl}$ , và:



## 3. Phương pháp tạo phức kết tủa

Đây là phương pháp cổ điển nhưng có ưu điểm là chi phí thấp và dễ thực hiện. Tác nhân tạo phức kết tủa là muối sunphat sắt hai hoặc hỗn hợp sắt hai và sắt ba. Các phản ứng diễn tả như sau:

Trong môi trường kiềm (bazo)  $\text{FeSO}_4$  tác dụng với  $\text{CN}^-$

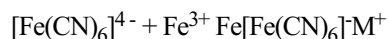


Phản ứng tổng cộng:



Tỷ lệ dùng: 5,35 kg  $\text{FeSO}_4$  cho 1 kg  $\text{CN}^-$

Thực tế trong dung dịch có lẫn  $\text{Fe}^{3+}$  nên kết tủa có màu xanh prusse hoặc khi dùng thêm muối  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  ta thu được kết tủa xanh prusse.



## V. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TIÊU HUỖ VÀ TÁI SỬ DỤNG XYANUA

Trong công nghệ tách vàng bằng phương pháp hoà tách xyanua, chất thải tồn tại dưới hai dạng chất lỏng và chất rắn (bã).

### 1. Chất thải lỏng

Sau khi hoàn nguyên vàng, bạc, nước thải có chứa  $\text{CN}^-$  tự do dư thừa và xyanua tồn tại trong các phức kim loại  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ ....

Thực tế lượng  $\text{CN}^-$  tự do còn rất nhiều vì quá trình hoà tách Au, Ag chỉ tiêu tốn khoảng 30% lượng  $\text{CN}^-$  ban đầu đưa vào hoà tách. Vậy trong dung dịch thải lỏng còn tới 70% xyanua, nếu thải ra môi trường thì rất nguy hiểm. Có hai cách xử lý: tiêu huỷ hoặc tái sinh.

### 1.1. Tiêu huỷ $\text{CN}^-$ tồn đọng trong nước:

Nước dịch thải của bể hoà tách vàng, bạc ở các vùng khai thác vàng.

Nước dịch thải của các bể mạ kim loại bạc, vàng, đồng, kẽm.

Các bước tiến hành:

- Xác định tổng lượng  $\text{CN}^-$  có trong thể tích nước cần xử lý: Dùng phương pháp chuẩn độ với nitrat bạc. Thực tế khi xử lý tại hiện trường người ta ít có điều kiện chuẩn độ nghiêm chỉnh. Để đơn giản chỉ cần một số dụng cụ sau: Một chiếc cốc thủy tinh dung tích 100ml có khắc dấu ấn định thể tích 20ml ở thành cốc. Một lọ đựng dung dịch nitrat bạc 0.1 M. Một công tơ hút. Lấy vào cốc 20ml dung dịch có chứa  $\text{CN}^-$ , dùng công tơ hút lấy nitrat bạc và bơm nhỏ từng giọt vào cốc lắc đều cốc. Nhỏ giọt đến khi thấy xuất hiện kết tủa trong cốc, lắc không tan. Đếm tổng số giọt dung dịch  $\text{AgNO}_3$  đã tiêu tốn. Giả sử là n giọt thì lượng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  tiêu tốn là 0,2 n ml (một giọt công tơ hút gần bằng 0,2 ml).

- Tổng lượng  $\text{CN}^-$  có trong khối nước cần xử lý tính theo công thức:

$$P_{\text{CN}} = 0.052 \cdot V \cdot n \text{ (gram)}$$

Ở đây: V là thể tích khối nước cần xử lý tính bằng lít

n số giọt  $\text{AgNO}_3$  0.1 M tiêu tốn cho phép chuẩn độ.

Chú ý: Thể tích dung dịch lấy để chuẩn độ luôn là 20ml

Ví dụ: n = 45 giọt, V = 100lít

$$P_{\text{CN}} = 0,052 \cdot 100 \cdot 45 = 234 \text{ g } \text{CN}^-$$

- Tính lượng  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  theo công thức:

$$P_{\text{FeSO}_4} = P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 5,35 \cdot P_{\text{CN}} = 0,28 \cdot V \cdot n$$

- Thao tác tiêu độc:

Đổ lượng  $P_{\text{FeSO}_4}$  xuống hố  $\text{CN}^-$  khuấy đều dung dịch trong thời gian 15 phút.

Đổ tiếp lượng  $P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$  xuống dung dịch, khuấy kỹ 15 phút. Một khối tủa xanh xuất hiện là  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{M}$  không độc, có thể thải được ra môi trường.

### **SƠ ĐỒ TIÊU HUỶ NHƯ SAU:**

Khối dịch thải có chứa  $\text{CN}^-$  V (lít)

Chuẩn độ  $\text{AgNO}_3$  xác định  $\text{CN}^-$ , n giọt

20 ml

Khuấy 30 phút

Lượng  $\text{FeSO}_4$  và  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bằng  $0,28 \cdot V \cdot n$  (gram)

Tổng lượng  $\text{CN}^-$  có trong Vlít  $P_{\text{CN}} = 0,52 \cdot V \cdot n$  (gram)

### 1.2. Tái chế xyanua

#### 1.2.1. Nguyên lý tái chế



Khi đưa một axit mạnh vào dịch thải có chứa  $\text{CN}^-$  tự do vào trong các phức kim loại thì axit xyanhydric được giải phóng. Khí HCN được hấp thụ bởi dung dịch kiềm NaOH chuyển thành dung dịch muối natri xyanua, dung dịch này chỉ cần bổ sung thêm một lượng nhỏ NaCN nữa là được dung dịch để lại tiếp tục đưa vào bể hoà tách Au, Ag.

### 1.2.2. Kỹ thuật tái chế

Sự tái chế được thực hiện trong một hệ thống kín bằng nhựa PVC gồm hai tháp: tháp giải phóng HCN và tháp thụ HCN. (Sơ đồ 6)

Những phản ứng xảy ra ở buồng phản ứng tiếp tục tác dụng với nhau ở tháp 1. Để đuổi hết HCN ở tháp 1 sang tháp 2 ta dùng thêm máy khuấy hoặc nâng nhiệt độ tháp 1 lên  $60^\circ\text{C}$ .

HCN chuyển sang tháp 2 theo đường từ dưới tháp đồng thời dung dịch NaOH được tưới từ trên xuống.

Để phản ứng xảy ra hoàn toàn (khử hết HCN) ta dùng bơm hồi lưu và trong tháp 2, bố trí các vách ngăn để tăng tiếp xúc HCN và NaOH.

Sau khi hấp thụ hết HCN dung dịch NaCN được tháo ra, dịch này được bổ sung thêm lượng nhỏ NaCN mới để đạt được nồng độ NaCN 1% và lại chuyển vào bể hoà tan xai.

Sơ đồ 6

Tháp 1 sau khi phản ứng chất thải tháo ra ở đáy tháp gồm: các muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ... và còn lại nồng độ  $\text{CN}^- < 10^{-8}$  ml.

Hệ thống tái sinh NaCN đã qua ứng dụng thực tế tại các bãi đào đãi vàng đảm bảo tận thu tốt NaCN và đặc biệt không gây ô nhiễm môi trường bởi xyanua.

Khả năng gia công chế tạo đáp ứng đầy đủ nhu cầu thực tế, phương tiện gọn nhẹ đảm bảo thuận tiện thao tác, lắp đặt bất kỳ hiện trường đào đãi vàng nào. Hiệu quả kinh tế rõ rệt, giá thành một hệ thống rất thấp có thể chịu đựng cho tất cả các chủ làm vàng tự do, hơn nữa lại thu hồi được xyanua tính ra lượng NaCN thu nạp lại sau 10 mẻ đủ chi phí cho vốn ban đầu mua hệ thống xử lý.

## 2. Tiêu huỷ xyanua tồn đọng trong đất (xai vàng)

- Tính lượng  $\text{CN}^-$  trong 1 kg đất:

Lấy ở 5 vị trí khác nhau (bề mặt, dưới độ sâu 20 cm) trong bể chứa xai, lượng tổng cộng lấy là 1 kg xai. Hoà chiết xai với nước nhiều lần (3-4 lần) mỗi lần 100ml. Định mức thành 500ml. Lấy 50 ml chuẩn độ  $\text{CN}^-$  bằng nitrat bạc 0.01M đến vừa xuất hiện tủa không tan. Giả sử hết n giọt, lượng  $\text{CN}^-$  có trong 1 kg xai là  $0,2 \text{ n} \times 10 \times 0,00052 = 0,00104 \text{ n}$  (gram).

- Tính lượng  $\text{CN}^-$  có trong bể: Giả sử trong bể chứa  $P_x$  tấn xai, tổng lượng  $\text{CN}^-$  được tính theo công thức (gram):

$$P_{\text{CN}} = P_x \cdot 1000 \cdot 0,00104 \cdot n = 1,04 \cdot n \cdot P_x$$

Ở đây:  $P_x$  là trọng lượng xai trong bể, đơn vị tấn

n là số giọt  $\text{AgNO}_3$  0,01M đã sử dụng trong phép chuẩn độ.

$$P_{\text{CN}} = 1,04 \text{ n} \cdot P_x \text{ (gram)}$$

- Tính lượng  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$  cần thiết:

$$P_{\text{FeSO}_4} = P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 5,35 \cdot n \cdot P_{\text{CN}}$$

$$P_{\text{FeSO}_4} = P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 5,56.n.P_x$$

$$P_{\text{FeSO}_4} = P_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 5,56.n.P_x \text{ (gram)}$$

- Hoà tan  $5,56.n.P_x$  gam  $\text{FeSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$  trong nước với thể tích bằng 1/10 khối xái trong bể.
- Hoà tan  $5,56.n.P_x$  gam  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trong nước với thể tích bằng 1/10 khối xái trong bể.
- Tiến hành tiêu độc:

Dội thể tích dung dịch  $\text{FeSO}_4$  lên khắp bề mặt xái để yên 30 phút.

Dội thể tích dung dịch  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lên khắp bề mặt xái để yên 30 phút. Sau khi xử lý, xái được đổ thải ra môi trường.

#### SƠ ĐỒ XỬ LÝ XÁI:

Xác định  $\text{CN}^-$  hết n giọt  $\text{AgNO}_3$  0,01 M

Bể chứa xái  $P_x$  tấn

1 kg

Tưới lên

mặt bể chứa

Lượng  $\text{CN}^-$  trong xái là:  $1,04.n.P_x$

$$P_{\text{Fe}^{2+}} = P_{\text{Fe}^{3+}} = 5,56.n.P_{\text{CN}}$$

Hoà tan  $P_{\text{Fe}^{2+}}$ ,  $P_{\text{Fe}^{3+}}$

$\text{H}_2\text{O}$

$1/10V_x$