



FATHI HABASHI

VẤN ĐỀ Ô NHIỄM

trong công nghiệp mỏ và luyện kim

Người dịch : LÊ XUÂN KHUÔNG



NHÀ XUẤT BẢN
GIÁO DỤC

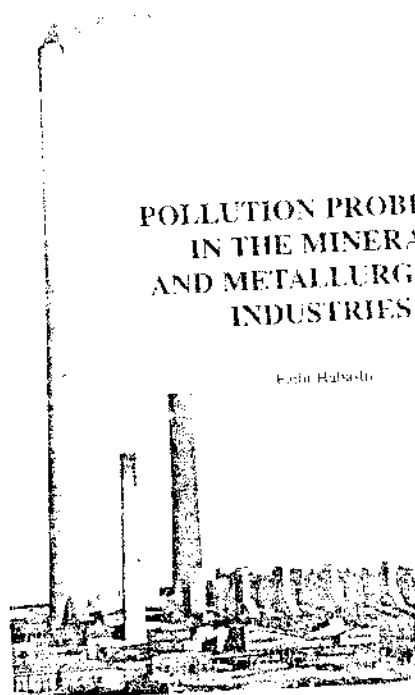
Fathi Habashi

Vấn đề ô nhiễm

trong công nghiệp mỏ và luyện kim

Người dịch : Lê Xuân Khuông

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC



Dịch từ nguyên bản tiếng Anh :

POLLUTION PROBLEMS IN THE MINERAL AND METALLURGICAL INDUSTRIES

Fathi Habashi

Published by *Métallurgie Extractive Québec*, Canada.

$\frac{6C1}{GD - 05}$ 167/10 - 05

Mã số : 7B618M5 - DAI

Mục lục

	<i>Trang</i>
<i>Chương Một.</i> Mở đầu	5
<i>Chương Hai.</i> Thu bụi	33
<i>Chương Ba.</i> Công nghiệp gang thép	41
<i>Chương Bốn.</i> Công nghiệp nhôm	51
<i>Chương Năm.</i> Xử lý quặng sunfua	63
<i>Chương Sáu.</i> Các quá trình thủy luyện : vàng, đồng và kẽm	81
<i>Chương Bảy.</i> Quặng phóng xạ	86
<i>Chương Tám.</i> Khoáng chất công nghiệp	99
<i>Chương Chín.</i> Công nghiệp mạ điện	117

Lời nói đầu

Ô nhiễm môi trường luôn luôn là vấn đề thời sự. Với đà tăng trưởng của công nghiệp, việc nghiên cứu vấn đề này là cần thiết.

Cuốn sách "Vấn đề ô nhiễm trong công nghiệp Mỏ và Luyện kim" giới thiệu các bài giảng của GS. TS. Fathi Habashi, Trường đại học Laval, Canada, sẽ có ích trong việc tìm nguyên nhân gây ra ô nhiễm, từ đó, có các giải pháp phòng ngừa, hạn chế và hướng tới sản xuất an toàn.

Sách giúp ích cho việc giảng dạy và học tập của sinh viên các ngành Mỏ, Luyện kim, Hóa học, Môi trường và các bạn đọc khác quan tâm.

Người dịch xin bày tỏ lòng cảm ơn tới Nhà xuất bản Giáo dục, GS. TS. Fathi Habashi, và các đồng nghiệp đã tạo điều kiện để cuốn sách được giới thiệu với bạn đọc.

Thư góp ý xin gửi về :

*Nhà xuất bản Giáo dục
25 Hàn Thuyên – Hà Nội.*

Hà nội, ngày 4 tháng 4 năm 2005

Người dịch

MỞ ĐẦU

Các khía cạnh lịch sử và xã hội	5
Các nguồn ô nhiễm	8
Khai thác mỏ	9
Tuyển khoáng	10
Luyện kim	14
Nguy cơ ngộ độc từ môi trường	21
Ăn vào và hít phải	21
Các khí gây khó chịu và gây ngạt	21
Vai trò của vi sinh vật	22
Ngưỡng giới hạn	23
Tính độc của kim loại	27
Bụi, mù, khói và sơn khí	29
Nồng độ chất ô nhiễm trong không khí	31
Nổ và hỏa hoạn	31
Tái sinh và bảo toàn	32

CÁC KHÍA CẠNH LỊCH SỬ VÀ XÃ HỘI

Từ xa xưa người ta đã biết các ngành mỏ và luyện kim là những môi trường độc hại. Ví dụ, những người La Mã đã quen sai phái tù nhân đi làm việc ở mỏ thủy ngân vì biết họ sẽ bị chết sau một thời gian ngắn do không khí ở đó. Bác sĩ Georgius Agricola (1494 – 1555) đã đưa vào cuốn sách của ông, *De Re Metallica*⁽¹⁾, xuất bản năm 1556, nhiều hình vẽ cảnh nấu luyện quặng xá khói mù mịt ở ngay chỗ làm việc (hình 1.1). Agricola đã đi nhiều nơi ở Saxon và các vùng lân cận để xem các mỏ và các lò luyện.

(1) Tác phẩm tiếng La tinh, có nghĩa *Chuyện về kim loại*, đã được dịch sang nhiều thứ tiếng. Bản dịch tiếng Anh được xuất bản năm 1912, do một kỹ sư mỏ, tên là Herbert H. Hoover (1874 – 1964), ông này trở thành tổng thống Hoa Kỳ từ 1929 đến 1933. Cuốn sách đó đã tồn tại hai thế kỷ, được xem như sách giáo khoa chuẩn cho sinh viên mỏ và luyện kim.



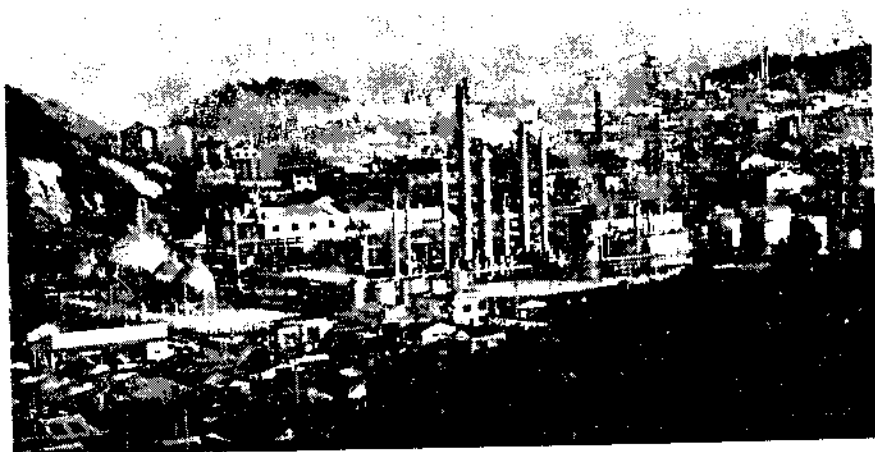
Hình 1.1. Tranh khắc gỗ ở cuốn sách

De Re Metallica xuất bản năm 1556 cho thấy khói tỏa mạnh tại nơi làm việc.

Thực tế không có gì thay đổi cho đến khi đạo luật đầu tiên về kiểm soát sự bốc hơi khí độc liên quan tới công nghiệp hóa học là *Đạo luật chất kiềm* có hiệu lực ở Anh năm 1789. Trước đó, công nghiệp chất kiềm xử lý muối bằng H_2SO_4 , gây ra một lượng lớn hơi HCl tỏa vào khí quyển đã phá hủy trầm trọng môi trường. Kết quả là một phương pháp thu hồi khí này và biến nó thành sản phẩm có ích đã được phát minh. Quá trình này bao gồm việc oxy hóa HCl bằng không khí ở $300^\circ C$ có chất xúc tác, chuyển nó thành khí Cl_2 , được dùng để tẩy trắng trong công nghiệp dệt (phương pháp Deacon).

Đầu thế kỷ 20, công nghiệp luyện kim thường xả khí thải trực tiếp lên mặt đất bằng phẳng. Ví dụ, quá trình thiêu quặng sunfua

hoặc sản xuất than cốc theo phương pháp tổ ong. Sau đó, thì ống khói được xây chỉ đủ cao để cung cấp đủ gió lửa cho lò. Việc sản xuất thường đặt ở các khu vực cô lập. Khi quy mô sản xuất tăng và đất gần khu vực công nghiệp bị nông dân biến thành đất ở và đất canh tác thì khói lò trở thành vấn đề. Khí độc và khí gây khó thở, cũng như bụi bay ra từ ống khói gây nguy hiểm thực sự cho cây cối và súc vật ở vùng lân cận. Lệnh tòa án bắt đóng cửa nhà máy và đền bù cho nông dân thường xảy ra.



Hình 1.2. Nhà máy hóa chất ở Miamata, Nhật Bản, xây dựng từ năm 1951. Những cái chết của dân làng vùng lân cận do nhiễm độc thủy ngân xảy ra sau đó ít năm. Điều này cảnh báo thế giới sự cần thiết phải có đạo luật về các chất thải công nghiệp.

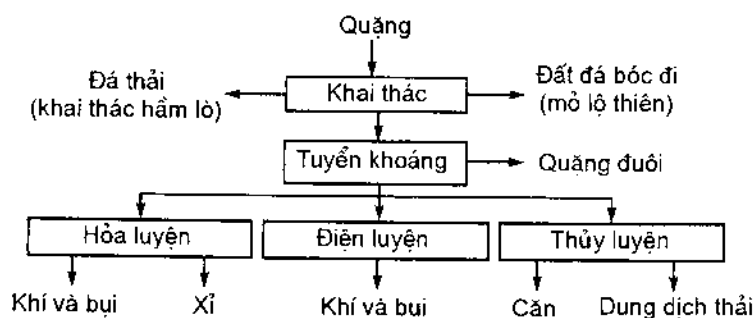
Vào những năm 1950, cư dân ở thành phố công nghiệp Miamata Nhật Bản gặp nhiều ca tử vong và bệnh tật là do ăn phải cá nhiễm độc thủy ngân từ nhà máy hóa chất kề bên (hình 1.2). Sự cố này đã được cảnh báo bằng ý kiến của công chúng là cần phải có luật về các chất thải công nghiệp. Trong những năm 1960, công nghiệp luyện kim bị khiển trách mạnh mẽ do làm tỏa ra SO_2 . Tình hình trở nên không chịu đựng nổi và chính phủ buộc phải đối mặt với tình trạng tiến thoái lưỡng nan khi phải đóng cửa các nhà máy. Muốn bảo vệ môi trường thì phải đóng cửa các nhà máy và trả lương thất nghiệp. Sự thực, một số công ty dọa đóng cửa nếu chính phủ áp dụng luật quá mạnh mẽ. Một số trường hợp, công nhân bãi công phản kháng vì điều kiện môi trường làm việc

ở nhà máy không thể chấp nhận được. Nhưng cũng có một số nhà máy có ý thức về vấn đề môi trường, đã làm hết sức mình để giảm ô nhiễm, cho dù giá thành cao. Các nước Scandinavia là những ví dụ điển hình.

Ngoài luật pháp của chính phủ chống lại ô nhiễm, các cư dân ở nhiều vùng hiện nay cũng phản đối việc xây dựng các nhà máy công nghiệp trong vùng của họ. Như vậy, đã có thời, các ống khói được coi như dấu hiệu của sự phồn vinh và mang đến uy tín cho đất nước, thì ngày nay, đa số bị xem như là tai họa. Vấn đề ô nhiễm, trong một số trường hợp thấy rõ ở chỗ tỏa ra mùi khó chịu hoặc các đồng bã thải. Tuy nhiên, phần lớn các trường hợp, vấn đề lại là tiềm ẩn, và chỉ có các chuyên gia mới biết, điều này làm cho vấn đề càng trở nên trầm trọng.

CÁC NGUỒN Ô NHIỄM

Những năm gần đây, việc xử lý khoáng sản và sản xuất kim loại tăng mạnh, dẫn tới kết quả là lượng chất thải và các chất gây ô nhiễm cũng tăng mạnh. Các vấn đề chung trong công nghệ mỏ và luyện kim sẽ được tóm lược sau đây và tiếp theo sẽ thảo luận chi tiết các vấn đề ô nhiễm trong mỗi ngành công nghiệp. Hình 1.3 nêu ra chất thải và các nguồn ô nhiễm chủ yếu trong công nghiệp xử lý khoáng sản. Rõ ràng trong nhiều trường hợp, công nghệ thay đổi đã



Hình 1.3. Nguồn ô nhiễm và chất thải trong công nghiệp mỏ.

đối phó thành công với vấn đề ô nhiễm. Công nghệ gây nên ô nhiễm hoặc đã được cải tiến để giảm các chất thải, hoặc được thay thế bằng công nghệ khác ít gây ô nhiễm hơn ngay cả trường hợp giá thành cao hơn ; dưới đây sẽ nêu các ví dụ.

KHAI THÁC MỎ

Ô nhiễm trong khai thác mỏ chủ yếu là do đất đá thải được đưa lên mặt đất từ khai thác hầm lò và do lớp đất đá bóc đi từ các mỏ lộ thiên. Do chất rắn tích lũy lại, đồng phế thải chiếm diện tích lớn, hàng mấy mẫu Anh (hình 1.4). Bề mặt khô của đồng phế thải và các cơn gió to có thể tạo ra cơn bão bụi cục bộ. Phương pháp hữu hiệu để phòng ngừa cơn bão bụi này là giữ cho chất thải luôn luôn ướt.



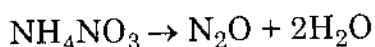
Hình 1.4. Đất đá thải tích lũy lại từ khai thác mỏ.

Ngày nay, việc trồng cây lớn và cây bụi chắn gió đã trở thành phổ biến (hình 1.5).



Hình 1.5. Trồng cỏ mọc trên đá thải mỏ vàng ở Nam Phi.
Thử nghiệm được tiến hành trên đồng đất đá thải.

Chất nổ dùng trong khai thác mỏ sản sinh ra các khí NO và NO₂, thường biểu thị là NO_x. Chất nổ thường dùng là nitrat amôn sẽ phân hóa như sau :



Khí NO sinh ra bị oxi hóa bởi không khí tạo thành NO₂ góp phần gây nên vấn đề mưa axit. Việc khai thác quặng phóng xạ là cực kỳ nguy hiểm do việc giải phóng khí phóng xạ khi phá hủy đá. Việc thông gió là cần thiết khi khai thác hầm lò. Nước ở mỏ chứa ion amônii còn lại từ các vụ nổ có thể được hoàn nguyên bởi các vi sinh vật tạo thành NH₃. Cả hai loại này đều độc đối với cá.

TUYỂN KHOÁNG

Quặng từ mỏ thường phải được tuyển để giảm đến mức có thể các thành phần không mong muốn, tức là các khoáng vật *phi quặng*.

Quá trình này là cần thiết để giảm giá thành chuyên chở và tăng giá trị của tinh quặng nhận được. Các khoáng vật trước hết được xay và nghiền, sau đó trải qua quá trình tách dựa vào các tính chất vật lý hoặc hóa lý khác nhau của chúng. Chất thải từ quá trình này gọi là *quặng đuôi*.

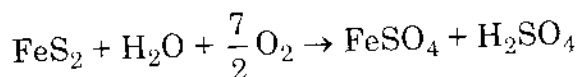
Tuyển nổi là phương pháp tuyển chủ yếu sử dụng sự khác nhau về tính chất bề mặt của khoáng vật. Các chất phản ứng hữu cơ gọi là thuốc tuyển nổi được cho thêm vào bùn khoáng. Chúng có tác dụng chọn lọc với một số khoáng vật, làm cho các khoáng vật này không bị thấm nước mà bám vào các bọt không khí, nổi lên bề mặt và được lấy đi ở dạng tinh quặng trong bọt nổi. Thuốc tuyển nổi là các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, fôtfo, nitơ hoặc asen. Mặc dù hàm lượng của chúng trong bùn chỉ vào cỡ phần triệu, nhưng vì tính độc của chúng, nên phải quản lý cẩn thận. Bảng 1.1 nêu ra các thuốc tuyển nổi dùng phổ biến.

Bảng 1.1. CÁC THUỐC TUYỂN NỔI PHỔ BIẾN

Xantat	$\text{R}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{S} \\ \text{\textbackslash} \text{S}^- \text{H}^+ \end{array}$
Tiocardamat	$\begin{array}{l} \text{RO} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{S} \\ \text{\textbackslash} \text{S}^- \text{H}^+ \end{array} \\ \text{R}' \text{=} \end{array}$
Đitiofotat	$\begin{array}{l} \text{RO} \text{---} \text{P} \text{=} \text{S} \\ \text{RO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S}^- \text{H}^+ \end{array}$
Hợp chất hữu cơ chứa asen	$\begin{array}{c} \text{R} \text{---} \text{As} \text{=} \text{O} \\ \text{}^+ \text{H} \text{---} \text{O} \text{=} \text{As} \text{---} \text{O}^- \text{H}^+ \end{array}$

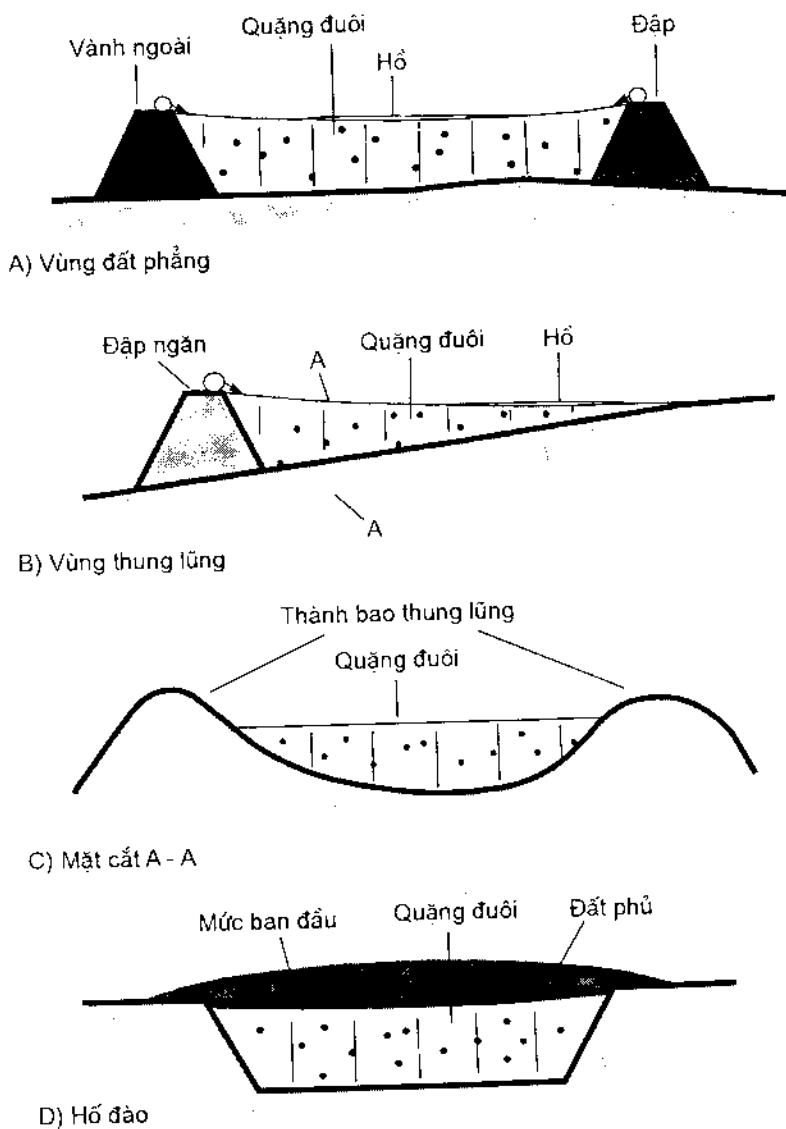
Quặng đuôi từ quá trình tuyển khoáng là vấn đề lớn về chất thải vì những lý do sau :

- Pyrit có mặt sẽ trải qua oxi hóa trong nước trong điều kiện dài nắng dầm mưa sinh ra axit sunfuric :

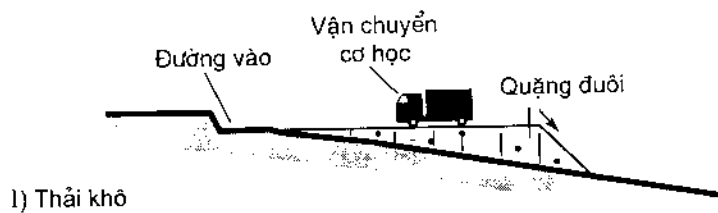
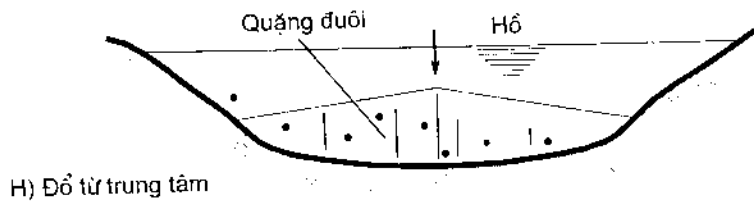
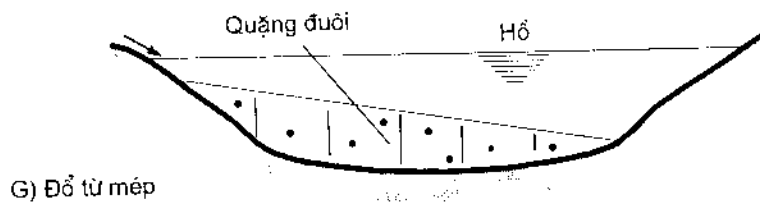
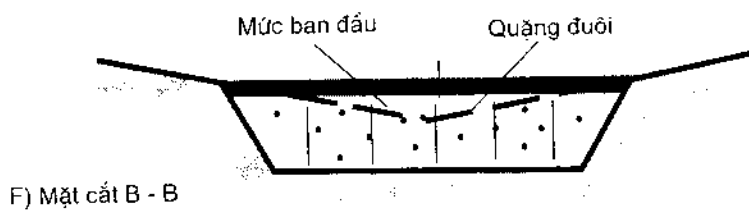
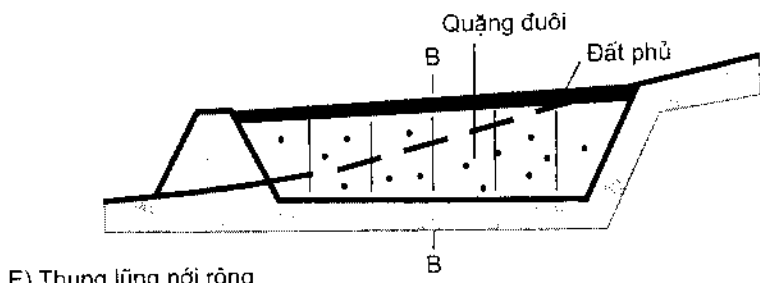


Axit được sinh ra sẽ hòa tan các khoáng vật khác và như vậy sẽ chuyển các ion kim loại vào dung dịch.

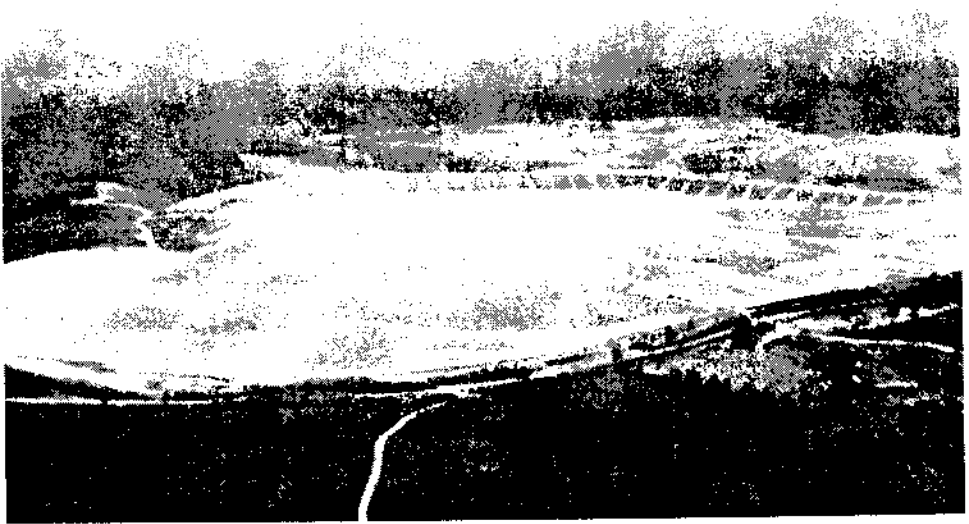
- Sự có mặt của thuốc tuyến với hàm lượng vết.
- Đất đai, hàng trăm hecta, phải được chuẩn bị để chứa đồng vật liệu này ở trên mặt đất hoặc ngầm dưới nước. Phải phòng ngừa để tránh vỡ đập, lỗ thủng ở đập, lỗ rò ngầm, v.v...Nhiều phương án thiết kế hồ thải có giá trị, tùy thuộc vào đất đai (hình 1.6).



Hình 1.6. Chuẩn bị nơi đổ quặng đuôi.



Hình 1.6. Chuẩn bị nơi đổ quặng đuôi (tiếp)



Hình 1.7. Quang cảnh hồ quặng đuôi điển hình

- Vùng đất phẳng
- Vùng thung lũng
- Hầm đào
- Thung lũng nổi rộng
- Thải dưới nước (đổ từ mép hoặc đổ từ trung tâm)
- Thải khô

Hình 1.7 nêu lên quang cảnh hồ quặng đuôi điển hình. Việc trồng cây trên đất thải và trên các đồng quặng đuôi của mỏ đã trở thành biện pháp phổ biến trong việc cải thiện cảnh quan khu vực.

LUYỆN KIM

Như trong bảng 1.2, vấn đề ô nhiễm chủ yếu trong các nhà máy luyện kim xuất hiện ở nơi sản xuất gang thép, ở nơi luyện nhôm, ở nơi xử lý quặng sunfua kim loại màu, ở một số quá trình thủy luyện, nơi xử lý quặng chứa các nguyên tố phóng xạ, nơi chuẩn bị một số khoáng vật công nghiệp và nơi mạ điện. Phần lớn các vấn đề này hoặc đã được giải quyết hoặc có thể được giải quyết với chi phí cao.

Bảng 1.2. CÁC VẤN ĐỀ Ô NHIỄM TRONG CÔNG NGHIỆP LUYỆN KIM

Công nghiệp	Vấn đề
Sản xuất gang thép	Khí trong sản xuất than cốc, xỉ lò cao, xianua, bụi lò điện, dung dịch tẩy.
Sản xuất hợp kim ferô	Asin và fotfin, bụi silic
Công nghiệp nhôm	Thủy ngân, bùn đỏ, hợp chất fluo, các chất hữu cơ độc, xianua.
Quặng sunfua đồng, chì, kẽm và niken	SO ₂ , thủy ngân, selen, asen
Quá trình thủy luyện vàng, bạc, đồng và kẽm	Asin, fotfin, xianua
Quặng phóng xạ uran và thori	Khí radon (phóng xạ)
Các khoáng vật công nghiệp	
Than	Lưu huỳnh, tro, kim loại vết, các oxit nitơ
Đá fofat	Thạch cao, photpho
Inmênit	Axit thải
Amiăng	Tính độc của sợi, quặng đuôi
Công nghiệp mạ điện	Crôm, đồng, niken

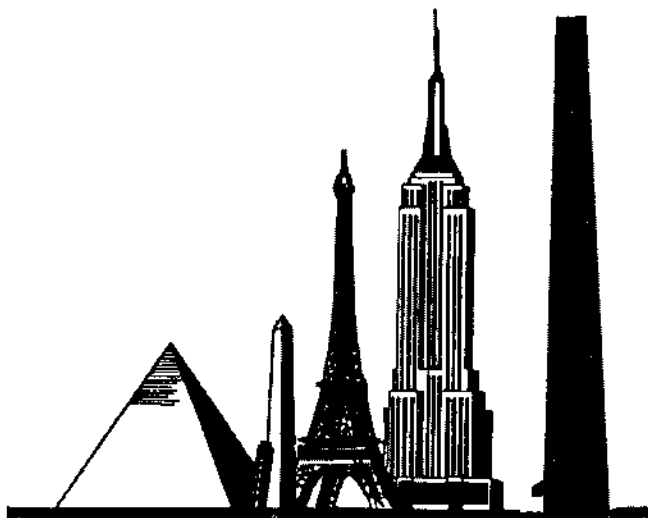
- *Hỏa luyện.* Quá trình hỏa luyện sinh ra bụi và khí. Việc bay bụi có thể gây tổn thất đáng kể cho bản thân nhà máy vì bị mất đi các phần hạt có giá trị. Vấn đề khử bụi thực tế đã được giải quyết nhờ các thiết bị thu bụi như xyclon, tháp rửa và thiết bị thu bụi bằng điện (xem chương Hai). Xỉ được sinh ra với số lượng lớn (hình 1.8) ; chỉ có một phần được dùng để lát đường và sản xuất xi măng.

Có khuynh hướng lắp đặt các ống khói cao để giảm thiểu ảnh hưởng ở mặt đất của các khí gây khó chịu hoặc khí độc. Các ống khói cao bằng tòa nhà Empire State cao 102 tầng (381 mét) đã được xây dựng (hình 1.9) ; một trong số các ống khói đó là ở nhà máy luyện kim Canada, mỗi ngày thải ra 2500 tấn lưu huỳnh ở dạng SO₂. Các hình 1.10 và 1.11 nêu lên quang cảnh đang xây dựng ống khói này, còn hình 1.12 là khi xây dựng hoàn tất.



Hình 1.8. Quang cảnh điển hình của nhà máy hỏa luyện cho thấy đồng xỉ khổng lồ.

Ống khói cao như vậy có đường kính đáy khoảng 36 m, được làm bằng bê tông gia cường, ở đáy dày 1m, ở đỉnh dày 26cm ; 1050 tấn thép và 13000 tấn bê tông đã được dùng cho công trình này. Một ống khói tương tự nhưng chiều cao thấp hơn một chút (360m) được xây dựng ở nhà máy luyện kim Utah (hình 1.13). Các ống khói này

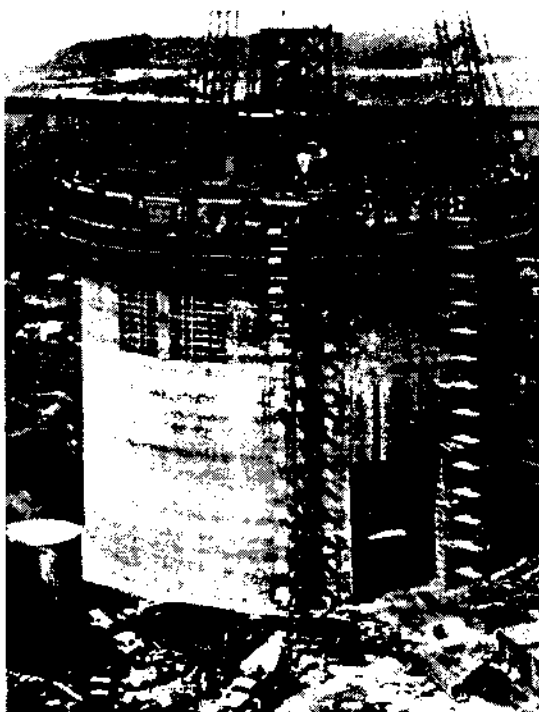


Hình 1.9. Ống khói của INCO cao bằng tòa nhà Empire State

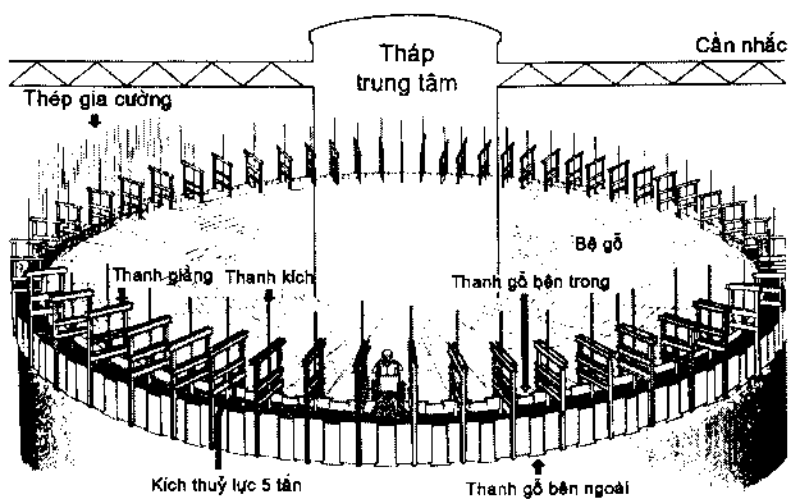
được xây dựng với giá thành cao (bảng 1.3). Các ống khói này bao gồm ống dẫn trong bằng sợi thủy tinh, thang máy công tác, các hệ thống kiểm soát ngọn lửa và phun bụi nước. Các ống khói kiểu nhà cao tầng (đảm bảo các khí độc phân tán hoàn toàn và ở mặt đất không phát hiện một chút khí độc nào) không phải là giải pháp thực tế cho vấn đề ô nhiễm, bởi vì sớm muộn các khí này cũng sẽ bị nước mưa đưa xuống.

Bảng 1.3. CÁC ỐNG KHÓI CỦA NHÀ MÁY LUYỆN KIM

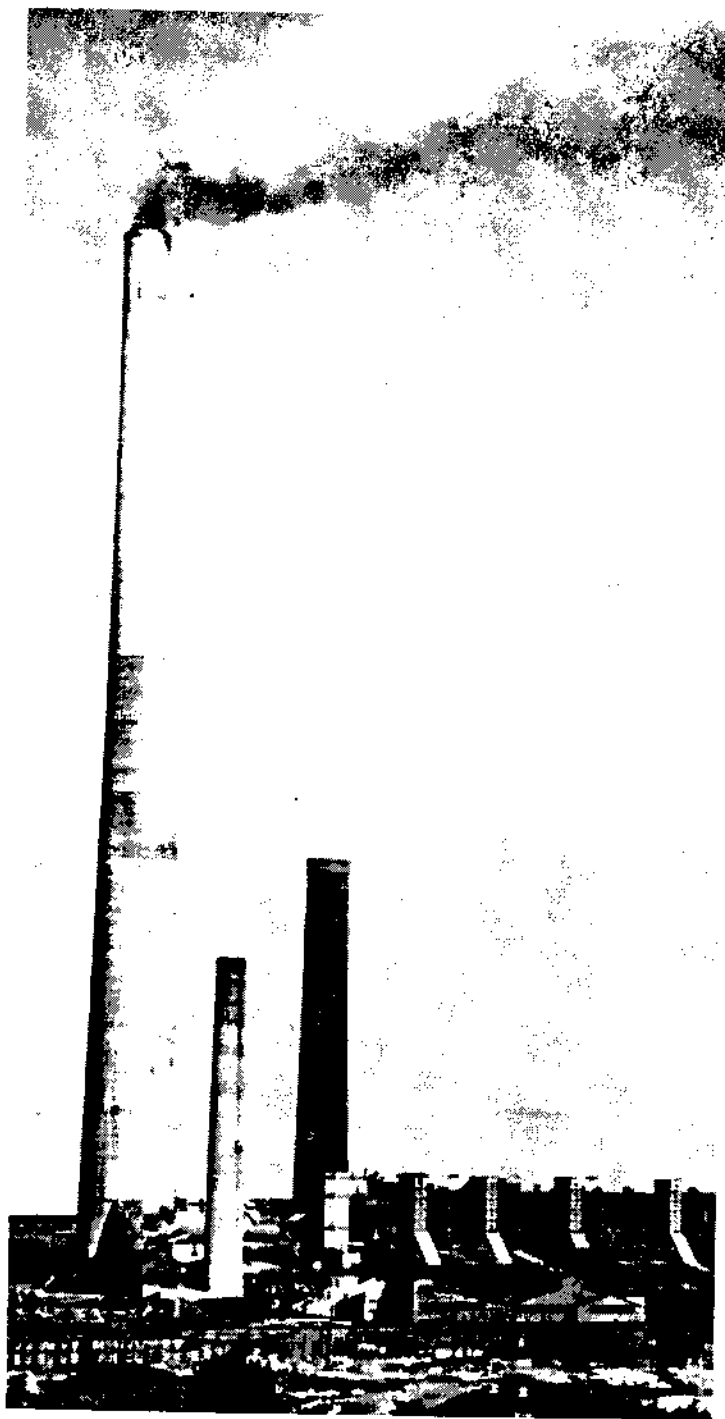
	INCO	Kennecott
Nơi xây dựng	Copper Cliff, Ontario	Bingham Canyon, Utah
Năm xây dựng	1972	1974
Chiều cao, m	381	366
Đường kính, m		
Đáy	36	47
Đỉnh	16	12
Chiều dày, cm		
Ở đáy	100,5	76,2
Ở đỉnh	25,6	30,0
Nền móng, m		
Đường kính		53,9 (lục giác)
Chiều dày		3,6
Bê tông, t	13000	16000
Thép, t	1050	
Giá thành, $\times 10^6$ USD	25	16,3



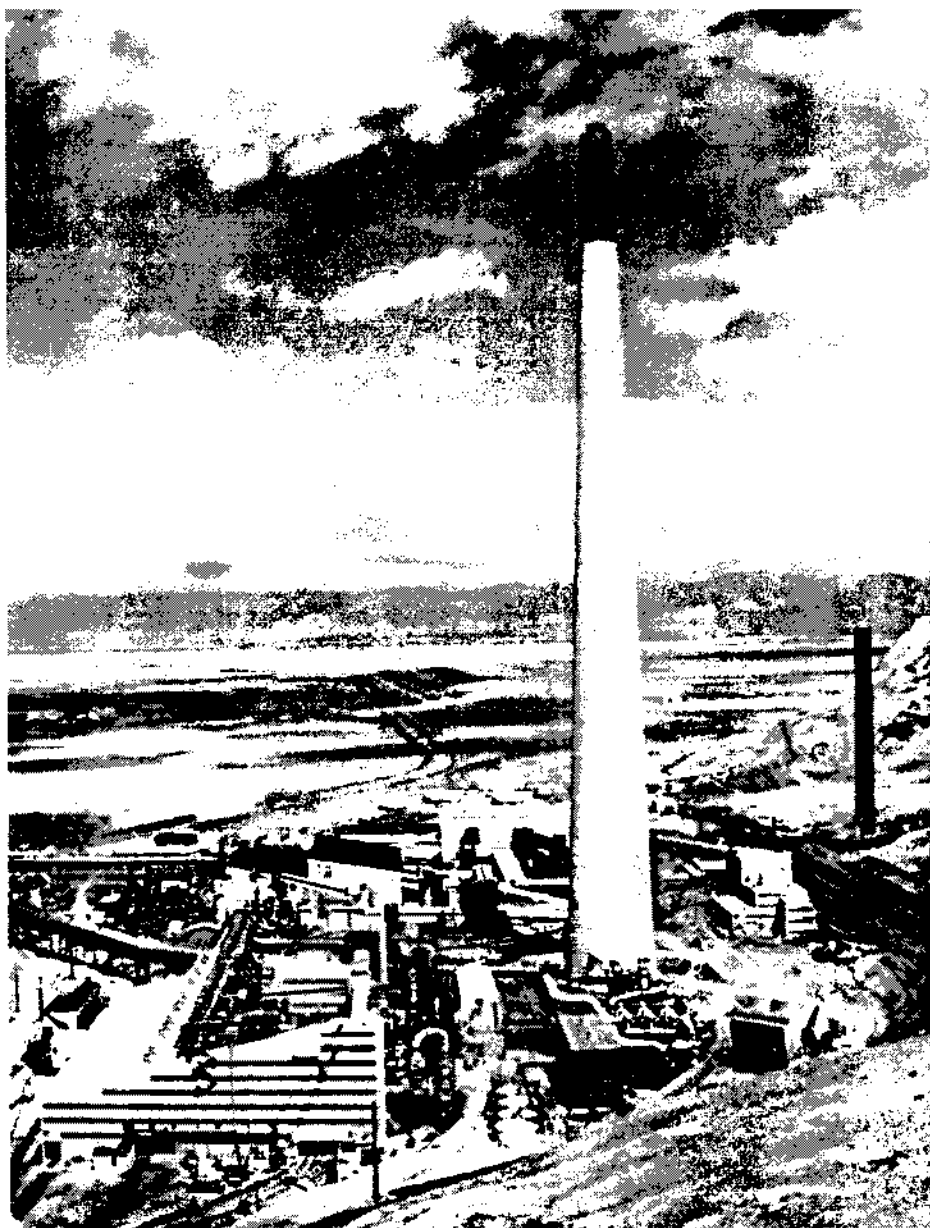
Hình 1.10. Ống khói của INCO ở giai đoạn đầu xây dựng.



Hình 1.11. Các chi tiết xây dựng ống khói bằng bê tông gia cường của INCO.



Hình 1.12. Ống khói của INCO ở Sudbury, Ontario.



Hình 1.13. Ống khói của nhà máy Kennecott gần thành phố Salt Lake, Utah.

- *Thủy luyện.* Xử lý quặng theo phương pháp ướt sẽ sinh ra cặn và dung dịch thải. Trong khi xử tương đối ổn định ở các đống ngoài trời, thì cặn lọc khỏi dung dịch nước không ổn định do chúng thường chứa các thành phần hòa tan. Vì vậy thải vào hồ chứa có

thể là mao hiểm vì có nguy cơ nước mặt bị nhiễm bẩn, trừ khi các hồ chứa được xây dựng một cách thích hợp. Đồng thời chất lỏng thải chứa các chất độc phải được xử lý trước khi thải vào dòng nước mặt.

- *Điện luyện.* Quá trình điện luyện thải ra khí và bụi, quan trọng nhất là trong công nghiệp luyện nhôm, tuy nhiên hiện nay tình hình đã được cải thiện nhiều. Việc điện luyện đồng và mạ kẽm cũng có vấn đề ô nhiễm, nhưng có thể quản lý được.

NGUY CƠ NGỘ ĐỘC TỪ MÔI TRƯỜNG

Người sống trong môi trường có quá nhiều chất ô nhiễm nào đó sẽ bị ngộ độc. Ở nhà máy luyện kim sản sinh ra rất nhiều nguồn ô nhiễm : kim loại, dung dịch nước, khí, bụi, xỉ nóng chảy, v.v... Những hiểu biết về các ngưỡng giới hạn nguy hiểm là cần thiết.

ĂN VÀO VÀ HÍT PHẢI

Ngộ độc có thể xảy ra khi ăn vào hoặc hít phải. Các biện pháp vệ sinh nghiêm ngặt đã được giới thiệu, cần phải làm trong một số quá trình công nghiệp để phòng ngừa các ngộ độc công nghiệp qua miệng. Các biện pháp này gồm thay quần áo khi vào ca, rửa kỹ tay và mặt trước bữa ăn, tắm gội cẩn thận khi xong việc. Việc hít phải là con đường nguy hiểm nhất của ngộ độc công nghiệp, bởi vì nhiều loại khí không màu và không vị. Một số khí là rất nguy hiểm nếu hít liên tục hoặc nếu hít phải nồng độ cao. Hơn nữa, khí có thể chứa khói không dễ chịu và độc hại, hoặc bụi độc từ một số quá trình.

CÁC KHÍ GÂY KHÓ CHỊU VÀ GÂY NGẠT

Một số khí gây khó chịu, ví dụ SO_2 gây tiết quá nhiều nước bọt cũng như nước mắt và gây khó thở. Một số khí khác gây ngạt, nghĩa là khi có nồng độ cao trong không khí, chúng gây nên tử

vong mà không thấy ảnh hưởng đáng chú ý khác về sinh lý học, ví dụ axetylen. Vấn đề là giá trị giới hạn cho phép của oxi có thể dùng để hô hấp. Oxit cacbon gây nên trường hợp đặc biệt về ngạt thở (ngạt thở hóa học) bởi vì nó làm suy yếu sự vận chuyển oxi trong mạch. Ái lực của CO với hemoglobin lớn hơn của oxi 300 lần. Như vậy 0,1% CO trong không khí đủ giết một người trong ít phút do ngạt thở. Một người bị ngạt thở trong thời gian ngắn có thể cứu được bằng cách ngay lập tức đưa ra nơi không khí trong lành.

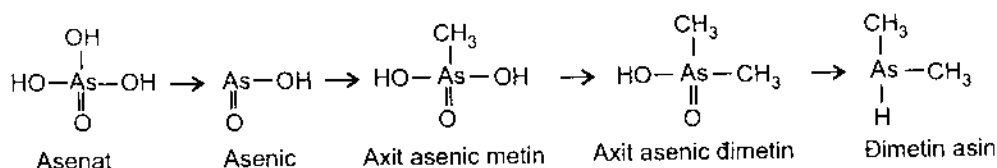
Sự ngạt thở có thể do các tạp chất hàm lượng nhỏ trong khí độc hình thành khi sản xuất. Ví dụ, axetylen, C_2H_2 , sinh ra từ cacbit canxi CaC_2 , đặc biệt độc bởi vì nó chứa khí fotfin, PH_3 , chất này ngay ở hàm lượng thấp cũng gây nguy hiểm. Sự có mặt của fotfin có thể là do dấu vết của một lượng rất nhỏ photpho trong nguyên liệu. Cacbit canxi được sản xuất trên quy mô lớn bằng cách nung đá vôi với than cốc trong lò điện. Nó được dùng vào hai mục đích : sản xuất axetylen để cắt kim loại và cacbua hóa sắt lỏng. Khi cacbit canxi bị nước phân hủy để tạo ra axetylen, fotfin được hình thành. Như vậy, axetylen kỹ thuật chứa vết fotfin sẽ dễ lọt ra khí có thể gây tử vong này. Các trường hợp ngộ độc phải được tường trình trong xưởng. Chú ý ngay cả thời kỳ lưu kho và bảo quản, cacbit cũng phản ứng với hơi ẩm tạo ra fotfin.

VAI TRÒ CỦA VI SINH VẬT

Một số loài vi sinh vật, tảo biển và nấm, có vai trò quan trọng trong việc chuyển hóa các chất độc thành các chất dẫn xuất độc tính cao hơn. Các sinh vật này sản sinh ra ioduua metyn, CH_3I , hoặc do trao đổi chất, hoặc do phản ứng với các kim loại như thủy ngân, hoặc các á kim như asen, selen, và telur, tạo thành các dẫn xuất metyn của chúng. Quá trình này gọi là metyn hóa. Ví dụ :

- Kim loại thủy ngân hoặc hợp chất của thủy ngân tạo thành Hg^{2+} một cách chậm chạp trong dung dịch và bị các vi sinh vật biến thành metyn thủy ngân, CH_3Hg^+ , hòa tan trong nước và có ái lực mạnh với axit amin, từ đó đi vào liên kết với protein.

- Asenat chuyển thành đimetyn asin qua các bước :



NGƯỠNG GIỚI HẠN

Ngưỡng giới hạn là lượng tối đa cho phép mà không gây nguy hại. Bảng 1.4 nêu lên ngưỡng giới hạn của các hơi độc có thể gặp trong các nhà máy luyện kim. Có thể thấy sự chênh lệch lớn giữa các giá trị này ; ví dụ, cacbonyn niken cực kỳ độc, trong khi oxit cacbon ít độc hơn nhiều.

Bảng 1.4. GIÁ TRỊ NGƯỠNG GIỚI HẠN CỦA HƠI ĐỘC TRONG NHÀ MÁY LUYỆN KIM SẮP XẾP THEO TRẬT TỰ GIẢM ĐỘ ĐỘC

Giá trị ngưỡng giới hạn trong không khí				
Hơi	Công thức	Phần triệu	mg/m ³	Ghi chú
Cacbonyn niken	Ni(CO) ₄	0,001	0,007	Độc
Thủy ngân	Hg	—	0,1	Độc
Asin	AsH ₃	0,05	0,2	Độc
Fluo	F ₂	0,1	0,2	Khó thở
Fosgen	COCl ₂	0,1	0,4	Độc
Ozôn	O ₃	0,3	0,4	Độc
Fotfin	PH ₃	0,1	0,2	Độc
Oxit asen	As ₂ O ₃	—	0,5	Độc
Clo	Cl ₂	1	3	Độc
Clorua lưu huỳnh	S ₂ Cl ₂	1	6	Độc
Axit fluoric	HF	3	2	Độc
Axit clohydric	HCl	5	7	—
Oxit nitơ	NO ₂	5	9	—
Sunfuad	SO ₂	5	13	Khó thở
Axit xianic	HCN	10	11	Độc
Sunfua hydro	H ₂ S	10	15	Độc
Xianogen	C ₂ N ₂	10	—	Độc

Bảng 1.4 (tiếp)

Hơi	Giá trị ngưỡng giới hạn trong không khí			
	Công thức	Phần triệu	mg/m ³	Ghi chú
Disunfua cacbon	CS ₂	20	60	Độc
Oxit nitơ	NO	25	30	Độc
Amôn	NH ₃	50	35	Khó thở
Oxit cacbon	CO	50	55	Độc
Cacbonic	CO ₂	5000	9000	–
Axetylen	C ₂ H ₂	–	–	Hơi ngạt
Hexafluorua uran	UF ₆	–	–	Độc

- *Cacbonyn niken*. Hơi không màu, không vị này được hình thành trong quá trình tinh luyện niken từ niken có tạp chất phản ứng với CO ở nhiệt độ và áp suất cao. Sau đó hơi này bị phân hủy ở nhiệt độ cao và áp suất khí quyển để tạo ra niken sạch và tái sinh CO quay lại quá trình. Phương pháp này được dùng chủ yếu ở Sudbury, Ontario, ở quy mô công nghiệp.
- *Thủy ngân*. Áp suất hơi của thủy ngân trong không khí bão hòa thủy ngân ở 20°C là 1,84 phần triệu và ở 40°C là 8,5 phần triệu. Mức độ bão hòa của thủy ngân trong không khí cũng phụ thuộc vào số lượng bề mặt phơi bày : thủy ngân sẽ tạo ra số lượng lớn các hạt nhỏ khi giọt thủy ngân rơi xuống nền. Chúng chiếm các kẽ nhỏ, nằm lại đó mà không nhận ra, và khi mưa xuống sẽ hình thành các hợp chất độc hơn do tác động của các vi sinh vật. Thủy ngân được dùng trong công nghiệp điện hóa và trong việc thu hồi vàng theo phương pháp amangam (hiện nay không dùng nữa).
- *Asin*. Tất cả hợp chất asen đều độc, asin đặc biệt độc bởi vì nó ở trạng thái hơi. Nó có mùi tỏi rất rõ rệt. Hơi này hình thành khi sản xuất hydro từ dung dịch chứa asen. Trong những điều kiện nhất định, các vết asen trong kim loại vụn, trong quặng và trong bã thải luyện kim sẽ tạo ra asin.
- *Fluo*. Khí không màu với mùi dễ nhận thấy, nặng hơn không khí, trong công nghiệp nhận được bằng cách điện phân hỗn hợp

nóng chảy HF – KF ở 100°C, tính ăn mòn mạnh. Sử dụng chủ yếu trong việc tạo UF₆ từ UF₄ để làm giàu uran đồng vị cho một số kiểu lò phản ứng hạt nhân cũng như cho các mục đích quân sự.

- *Fotgen*. Còn có tên là clorua cacbonyn. Nó là chất lỏng không màu, dễ bốc hơi ở nhiệt độ thấp hơn điểm sôi của nó là 8,2°C. Trong Thế chiến I, nó được sử dụng như là một loại khí độc. Nó được hình thành dưới một số điều kiện khi clorua hóa các oxit kim loại.
- *Ozôn*. Chất khí không màu có mùi khác thường, nặng hơn không khí. Đôi khi được dùng làm chất oxi hóa mạnh.
- *Fotfin*. Còn có tên là fotfua hydro, là chất khí không màu, có mùi nồng như mùi cá thối. Nó có thể được hình thành khi lưu kho các hợp kim ferô, khi xử lý sắt vụn bằng axit, do có vi lượng photpho trong nguyên liệu.
- *Oxit asen*. Asen tạo ra hai loại oxit : hóa trị 3 và hoá trị 5. Chỉ có oxit hóa trị 3 (As₂O₃), là bay hơi, do đó là nguy hiểm. Loại này được hình thành khi oxi hóa khoáng sunfua chứa asen ở điều kiện không khí được cung cấp có hạn. Nó được gom lại ở dạng bột trắng trong hệ thống lọc bụi và thường xử lý bằng cách chứa vào các thùng thép. Một số lượng nhỏ được dùng làm thuốc trừ sâu và thuốc diệt cỏ. Loại này hòa tan trong nước, do đó việc lưu giữ nó phải giám sát cẩn thận.
- *Clo*. Khí màu vàng xanh, mùi cay, khó thở, nặng hơn không khí. Nó được sử dụng để sản xuất clorua từ quặng và tinh quặng, ví dụ, sản xuất TiCl₄ từ rutin, và ZrCl₄ từ zircon.
- *Clorua lưu huỳnh*. Monoclorua lưu huỳnh là chất lỏng màu vàng, sôi ở 138°C, còn diclorua lưu huỳnh, SCl₂, là chất lỏng màu đỏ nâu, sôi ở 59°C. Cả hai được tạo ra khi xử lý tinh quặng sunfua bằng clo. Nhưng các quá trình luyện kim không dùng công nghệ này.
- *Fluorua hydro*. Axit fluoric là chất lỏng hóa khối với nhiệt độ sôi 19,5°C. Với tính cách là thương phẩm, nó được sản xuất bằng cách cho tác dụng H₂SO₄ đậm đặc với fluorin, CaF₂. Axit thương

phẩm là dung dịch fluorua hydro trong nước. Khí này không màu, mùi the the và nhẹ hơn không khí. Khí này dùng để fluorua hóa các oxit, ví dụ BeO và UO_2 , để điều chế các fluorua tương ứng.

- *Clorua hydro*. Chất khí không màu, tạo thành khói trắng khi tiếp xúc với không khí do tác dụng với hơi ẩm của khí quyển và tạo thành các giọt nhỏ axit clohydric. Clorua hydro ít được dùng trong luyện kim nhưng được tạo thành khi khí clo lọt ra từ các ống dẫn và thiết bị, và phản ứng với hơi ẩm trong không khí, ví dụ, khi sản xuất TiCl_4 .
- *Dioxit nitơ*. Khí màu đỏ da cam ở nhiệt độ phòng, tạo ra khi axit nitric phản ứng với các khoáng vật.
- *Dioxit lưu huỳnh*. Khí không màu, có mùi hăng nồng khó thở, làm tăng việc tiết nước bọt. Nó được sinh ra trong nhà máy luyện kim khi oxi hóa hoặc khi nấu luyện quặng và tinh quặng sunfua đồng, chì, kẽm, niken và thủy ngân hoặc quặng vàng khó luyện – thường dùng phương pháp pyrit và xử lý theo phương pháp hỏa luyện.
- *Xianua hydro*. Khí không màu, có vị như vị đắng anh đào và nhẹ hơn không khí. Nó có thể được tạo ra trong nhà máy thủy luyện xử lý quặng vàng theo phương pháp xianua hóa với số lượng không đáng kể. Khí này chỉ được tạo ra khi độ kiềm của dung dịch giảm với pH nhỏ hơn 10. Điều này xảy ra do dung dịch kiềm hấp phụ CO_2 từ không khí.
- *Sunfua hydro*. Khí không màu, mùi trứng thối. Khí này có trong khí thiên nhiên, đôi khi nồng độ cao, và phải loại bỏ trước khi dùng khí thiên nhiên. Khí này được dùng trong thủy luyện để kết tủa đồng, niken và coban từ dung dịch.
- *Xianogen*. Khí không màu, có mùi riêng biệt, được tạo thành khi không khí nóng tiếp xúc với cacbon trong điều kiện hoàn nguyên, ví dụ trong lò cao luyện gang. Khí này hòa tan trong nước, do đó, khi khí lò cao được phun nước, nước sẽ bị xianogen làm nhiễm bẩn.
- *Disunfua cacbon*. Chất lỏng không màu, sôi ở $46,2^\circ\text{C}$, dùng làm dung môi cho lưu huỳnh nguyên tố. Nó được tạo ra với số lượng nhỏ khi SO_2 được cacbon hoàn nguyên ở nhiệt độ cao.

- *Oxit nitơ*. Khí không màu, dễ phản ứng với oxi của không khí tạo thành khí NO_2 , màu đỏ nâu. Khí này được tạo ra với số lượng vết khi nhiên liệu chứa cacbon cháy trong không khí, vì thế nó có trong tất cả các khí ống khói.
- *Amôniac*. Khí không màu có mùi hăng nồng, hòa tan nhiều trong nước, có thể tạo thành dung dịch chứa tới 29% NH_3 . Được dùng trong thủy luyện để hòa tách các sunfua đồng, niken và coban, tạo thành các phức amin.
- *Monoxit cacbon*. Khí không màu, không mùi vị, nhẹ hơn không khí chút ít, dùng làm chất hoàn nguyên. Nó là thành phần chủ yếu trong khí lò cao và lò sinh khí. Ảnh hưởng độc hại của CO là do giảm hàm lượng oxi trong máu vì nó liên kết với hemoglobin tạo thành phức chất CO-hemoglobin, ngăn trở sự cung cấp oxi cho các mô, nơi cần oxi cho hoạt động bình thường của cơ thể. Hàm lượng oxi trong máu không trở lại bình thường ngay khi được hít thở không khí trong lành nhưng trở lại dần do CO bị loại ra khỏi máu. Trong cơ thể monoxit cacbon không bị oxi hóa thành CO_2 và dần dần bị loại ra khỏi phổi khi hít thở không khí trong lành.
- *Dioxit cacbon*. Không màu, không mùi, có vị chua khi nếm, nặng hơn không khí, là sản phẩm thải khi đốt nhiên liệu chứa cacbon.
- *Axetylen*. Khí không màu, nhẹ hơn không khí, được sản xuất khi chưng cất dầu mỏ hoặc từ cacbit canxi. Trường hợp sản xuất từ cacbit canxi, nó có thể bị nhiễm bẩn các hợp chất asen và fôtfo, do đó sinh ra asin và fotfin khi cacbit canxi tác dụng với nước để tạo thành axetylen. Ngọn lửa axetylen được dùng để hàn kim loại bằng hơi.

TÍNH ĐỘC CỦA KIM LOẠI

Nhà giả kim thuật nổi tiếng Paracelsus (1493 – 1541) đã biết phân biệt liều lượng thích hợp cho ngộ độc và chữa trị. Một số kim loại trong dung dịch nước với số lượng vết là cần thiết cho cơ thể con người, ví dụ, đồng, coban, selen và mangan. Chúng thường có phổ biến trong thực phẩm ở dạng vết, và một số, như coban, là hợp

phần của vitamin B₁₂. Thậm chí một số kim loại còn được dùng làm thuốc chữa bệnh, ví dụ asen trong Salvarsan và thủy ngân trong Mercurochrome. Nhưng khi vượt quá số lượng thích hợp sẽ dẫn đến làm rối loạn và ngộ độc (bảng 1.5). Các kim loại khác như các kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và sắt thì không độc. Các hợp chất của phần lớn các kim loại cũng độc, một số trong chúng gây độc ngay cả với số lượng cực kỳ nhỏ. Sự hòa tan của hợp chất trong nước hoặc trong chất lỏng ở cơ thể làm cho nó độc hơn các hợp chất không hòa tan.

Bảng 1.5. CÁC ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỨC KHỎE DO CÁC KIM LOẠI Ở DẠNG VẾT

Kim loại	Ảnh hưởng đến sức khỏe
Antimon	Rút ngắn tuổi thọ trên chuột
Asen	Có thể gây ung thư và tử vong
Berili	Nhiễm độc hệ thống cấp tính và mãn tính, ung thư
Bo	Độc, trừ phi ở dạng nguyên tố
Cadimi	Bệnh tim mạch và cao huyết áp
Chi	Tổn thương não, co giật, rối loạn hành vi, tử vong
Thủy ngân	Tổn thương dây thần kinh và tử vong
Niken ^(a)	Ung thư phổi
Selen	Có thể gây bệnh mục xương răng
Vanadi	Tổn thương phổi
Ytri	Gây ung thư trên chuột khi tiếp xúc lâu

(a) Ở dạng cacbonyn

Tính độc hại không thể đánh giá một cách dễ dàng theo hàng số vật lý như dựa vào điểm chảy hoặc điểm sôi của một chất mà quyết định được. Các kim loại rắn, đặc chắc thì không độc, nhưng hơi của chúng thì độc. Hơi có thể sinh ra khi nấu chảy, tinh cất và khi hàn. Các hợp chất ở thể khí thì độc ; một vài loại này thì độc hơn loại kia. Ví dụ, các mảnh kim loại bereli thì không độc, nhưng hơi của BeCl₂ cũng như hơi kim loại bereli thì có độc tính cao. Thủy ngân ở trạng thái kim loại là vật liệu đặc biệt độc. Bởi vì ở

nhệt độ phòng, nó có sức căng bề mặt lớn và khi làm đổ xuống sàn sẽ tạo ra số lượng lớn các hạt cực kỳ nhỏ, diện tích bề mặt cao, như vậy sẽ làm tăng sự bay hơi. Hiểu biết đúng về tính độc của vật liệu sử dụng là cần thiết cho nhà luyện kim. Ví dụ, khi sử dụng sunfat niken hay borac thì hoàn toàn không đòi hỏi một sự phòng ngừa nào, nhưng khi dùng cacbonyn niken hoặc boran (các hợp chất hữu cơ chứa bo) cần thiết phải tăng cường phòng ngừa vì tính độc của chúng cao.

BỤI, MÙ, KHÓI VÀ SƠN KHÍ

Bụi là các hạt hoặc các tổ hợp hạt có đường kính từ 1 đến 150 μ m, mù từ 0,2 đến 1, và khói nhỏ hơn 0,2 μ m. Bụi thường được tạo ra do mài mòn cơ học, còn mù và khói do phản ứng hóa học. Việc hít vào quá nhiều bụi khoáng vật sẽ gây nên các vấn đề về phổi. Ví dụ, silic gây nên bệnh silico, fluorua gây nên bệnh fluoro, và các bệnh khác. Các bệnh này làm cho các phần tử của phổi trở nên cứng, dẫn tới từng phần phổi phải phẫu thuật cắt bỏ. Một số loại bụi, như bụi amiăng, gây nên ung thư và sự nguy hại không chỉ giới hạn ở phổi – nó lan ra các phần khác của cơ thể. Mù và khói còn nguy hiểm hơn vì kích thước hạt của chúng nhỏ, dễ đi sâu vào hệ hô hấp. Bảng 1.6 nêu lên giá trị ngưỡng giới hạn đối với bụi, mù và khói của một số kim loại.

Bảng 1.6. GIÁ TRỊ NGUỒN GIỚI HẠN ĐỐI VỚI BỤI, MÙ VÀ KHÓI

	mg/m ³
Antimon	0,5
Asen	0,5
Bari (hòa tan)	0,5
Cadimi (mù)	0,1
Axit cromic CrO ₃	0,1
Fero vanadi	1
Fluorua	2,5
Oxit sắt (mù)	15
Chì	0,15

Bảng 1.6 (tiếp)

	mg/m ³
Oxit magie (mù)	15
Mangan	6
Thủy ngân	0,1
Thủy ngân (hữu cơ)	0,01
Molipđen	
hòa tan	5
không hòa tan	15
Phốtpho (vàng)	0,1
Selen	0,1
Natri hydroxit	2
Axit sunfuric	1
Telua	0,1
Titan đioxit	15
Uran	
hòa tan	0,05
không hòa tan	0,25
Vanadi	
V ₂ O ₅ bụi	0,5
V ₂ O ₅ mù	0,1
Kẽm oxit (mù)	15
Ziriconi	5

Son khí được sản sinh ra khi ngưng tụ hơi nước hoặc sinh ra một cách cơ học khi khí thoát ra từ dung dịch nước. Các bọt khí bị nổ khi rời khỏi dung dịch, phân tán thành các giọt nhỏ ra môi trường xung quanh. Ví dụ, khi điện phân kẽm từ dung dịch sunfat, oxi được sinh ra ở anôt. Khi thoát ra, nó liên kết với các giọt nhỏ của dung dịch axit, tạo ra "mù axit". Điều này làm cho chỗ làm việc không thể chịu đựng nổi và gây nên nguy hại cho thiết bị. Tuy vậy, vấn đề này đã được giải quyết hoàn toàn bằng cách đặt một lớp bóng chất dẻo hoặc chất hoạt tính bề mặt lên trên chất điện phân để oxi thoát ra không mang theo các giọt axit⁽¹⁾.

(1) Nhà máy kẽm điện phân Thái Nguyên đang xây dựng dự kiến dùng chất hoạt tính bề mặt (ND)

NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG KHÔNG KHÍ

Nồng độ khí ô nhiễm trong không khí có thể biểu thị bằng hai cách :

- Phần triệu (theo thể tích), ppm
- Miligam trên mét khối, mg/m³

Để chuyển từ hệ này sang hệ kia, sử dụng quan hệ sau :

Một phân tử gam khí ô nhiễm chiếm 22,4 lít ở ĐKTC.

Phân tử lượng của khí ô nhiễm $\times 10^3$ biểu thị bằng miligam chiếm $22,4 \times \frac{298}{273}$ lít ở 25°C

$$\frac{\text{Phân tử lượng} \times 10^3}{22,4} \times \frac{273}{298} \text{ mg chiếm 1 lít ở } 25^\circ\text{C}$$

$$1\text{ppm (thể tích) khí ô nhiễm} = \frac{1 \text{ lít ô nhiễm}}{10^6 \text{ lít không khí}} \text{ ở } 25^\circ\text{C}$$

$$= \frac{\frac{\text{Phân tử lượng} \times 10^3}{22,4} \times \frac{273}{298}}{10^6} \text{ mg/l}$$

$$= 0,04 \times \text{Phân tử lượng} \times 10^3 \text{ mg/l}$$

$$= 0,04 \times \text{Phân tử lượng} \text{ mg/m}^3$$

NỔ VÀ HỎA HOẠN

Nổ có thể xảy ra trong nhà máy luyện kim khi sử dụng khí, hơi nước và vật liệu nóng chảy. Bảng 1.7 nêu ra các số liệu về giới hạn nổ của hỗn hợp khí và không khí sử dụng thông thường. Vật liệu nóng chảy như muối nóng chảy, xỉ, sten và kim loại có khả năng nổ khi sử dụng không phù hợp. Thường thường, tiếp xúc với nước là nguồn gây nổ. Trong khi, vì mục đích an toàn, người ta để xỉ nóng chảy hoặc kim loại nóng chảy chảy vào nước với mục đích làm nguội hoặc tạo hạt^(*), làm ngược lại là không đúng. Sten

(*) Ở nước ta, nhiều cơ sở để tạo hạt kim loại bằng cách cho nhỏ giọt kim loại lỏng vào trong nước (ND).

nóng chảy là nguy hiểm khi tiếp xúc với nước vì tạo ra H_2S là chất gây nổ.

Bảng 1.7. GIỚI HẠN NỔ ĐỐI VỚI HỖN HỢP KHÍ – KHÔNG KHÍ

	Giới hạn dưới, % (thể tích)	Giới hạn trên, % (thể tích)
Hơi benzen	1,4	6,3
Hơi ête	1,6	7,5
Etylen	3,3	14,5
Mêtan	6,0	12,7
Khí đốt	8,0	19,2
Hydro	9,2	66,3
Khí nước	12,1	63,7
Amoniac	16,0	27,0
Cacbonmonoxit	16,0	74,8

Mêtan và khí tự nhiên thường gây ra nổ trong các mỏ than hầm lò. Khí tự nhiên cũng có thể có mặt ở các mỏ khác. Các hạt bụi có thể bị oxi hóa, ví dụ, bột nhôm và bột sắt có thể bén lửa hoặc nổ do oxi hóa mãnh liệt. Ở các mỏ đang khai thác khoáng sunfua cũng có thể bắt lửa do các hạt sunfua mịn tập trung lại khi ẩm. Một số sinh vật thúc đẩy phản ứng oxi hóa và dẫn tới tích nhiệt làm cho sào lò có thể bị cháy.

TÁI SINH VÀ BẢO TOÀN

Tái sinh kim loại vụn chẳng những bảo toàn tài nguyên thiên nhiên mà còn giảm ô nhiễm. Bảng 1.8 trình bày sự tiết kiệm năng lượng khi tái sinh một số kim loại.

Bảng 1.8. TIẾT KIỂM NĂNG LƯỢNG TỪ TÁI SINH KIM LOẠI

Kim loại	%
Nhôm	95
Đồng	85
Thép	74
Chì	65
Kẽm	60

Chương Hai

THU BỤI

Mở đầu	33
Các phương pháp khô	35
Buồng thu bụi trọng lực và có tấm chắn	35
Xyclon	36
Thu bụi túi vải	36
Thu bụi tĩnh điện	37
Các phương pháp ướt	38
Tháp rửa bụi nước	40
Tháp rửa khí Venturi	40

MỞ ĐẦU

Các hạt mịn của vật liệu xử lý trong lò bị kéo theo khí ra ngoài một phần. Ví dụ ở lò cao khí có thể chứa 170 kg bụi trên một tấn gang sản xuất ra. Bụi này cần thu lại vì hai lý do :

- Thu lại hàm lượng kim loại có giá trị ;
- Phòng ngừa ô nhiễm môi trường.

Phương pháp khử bụi chủ yếu phụ thuộc vào :

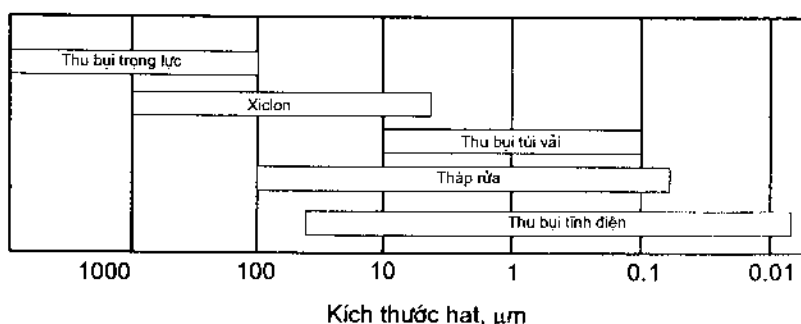
- Kích thước hạt bụi
- Nhiệt độ và độ ẩm của khí.

Thiết bị sử dụng có thể được phân loại một cách khái quát như sau : Thiết bị thu bụi khô hoặc thiết bị thu bụi ướt.

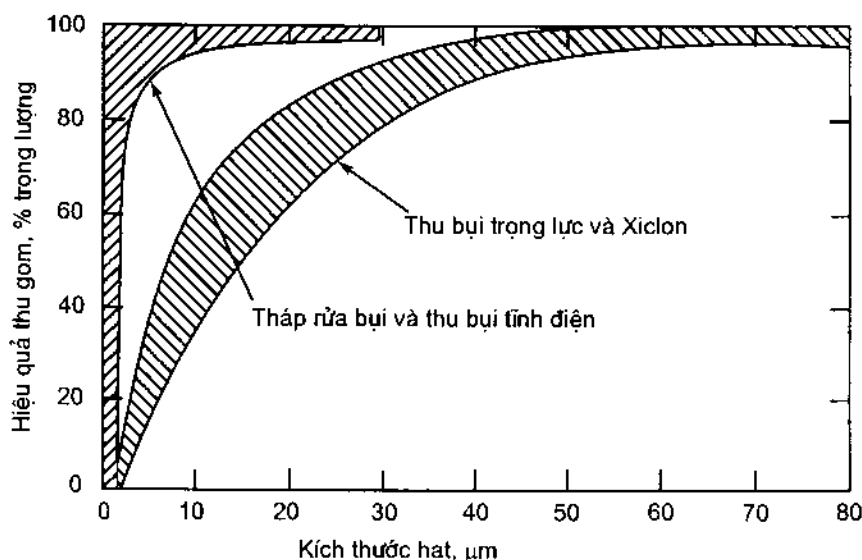
- Các thiết bị thu bụi khô bao gồm buồng thu bụi trọng lực và có tấm chắn, xyclon, thu bụi túi vải và thu bụi tĩnh điện ;
- Trong các thiết bị thu bụi ướt, các hạt bụi va chạm với nước và được thu lại ở dạng bùn.

Thu bụi bằng phương pháp ướt được ưa chuộng hơn phương pháp khô do trong phương pháp khô hao mòn quá lớn và khó khăn

trong việc lưu giữ bụi mịn thu được. Phương pháp ướt tiếp theo phải lọc, sấy bã lọc và tuần hoàn nước. Thiết bị dùng trong phương pháp ướt là tháp rửa. Thông thường, các nhóm gồm hai hoặc ba thiết bị nối với nhau thành chuỗi để thu bụi, trước tiên là các hạt lớn, sau là các hạt nhỏ. Các hình 2.1 và 2.2 nêu lên phạm vi áp dụng cho từng kiểu thiết bị, từ đó có thể thấy rằng, các buồng thu bụi trọng lực và các xyclon chỉ thích hợp để tách các hạt lớn, trong khi thu bụi túi vải, tháp rửa và thu bụi tĩnh điện thích hợp nhất cho việc thu các hạt bụi nhỏ.



Hình 2.1. Phạm vi áp dụng của thiết bị thu bụi.

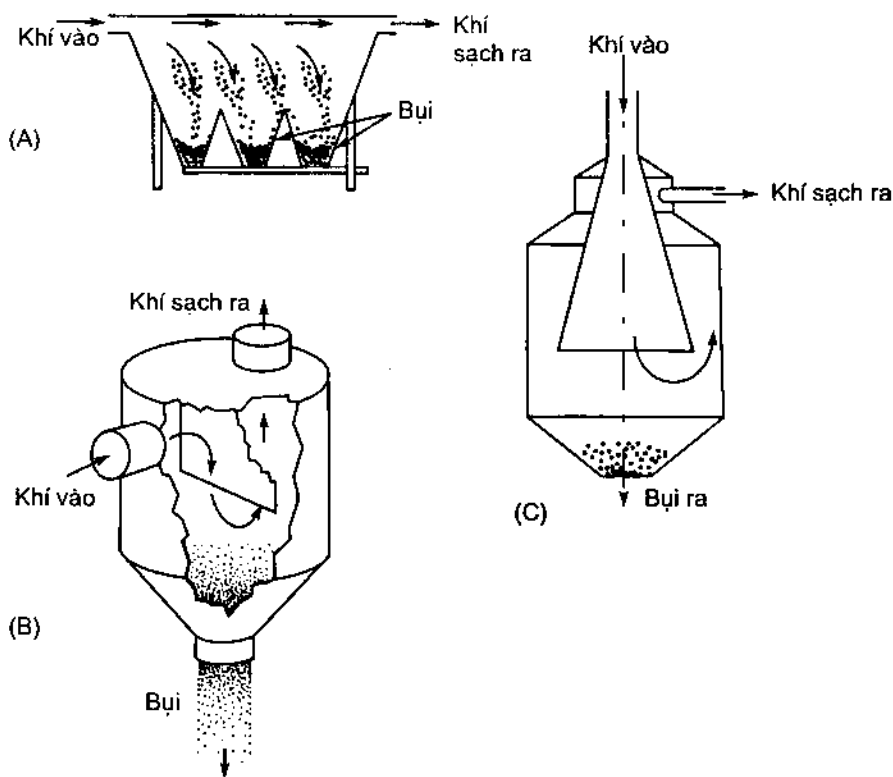


Hình 2.2. Hiệu quả thu gom của thiết bị thu bụi.

CÁC PHƯƠNG PHÁP KHÔ

BUỒNG THU BỤI TRỌNG LỰC VÀ CÓ TẮM CHẮN

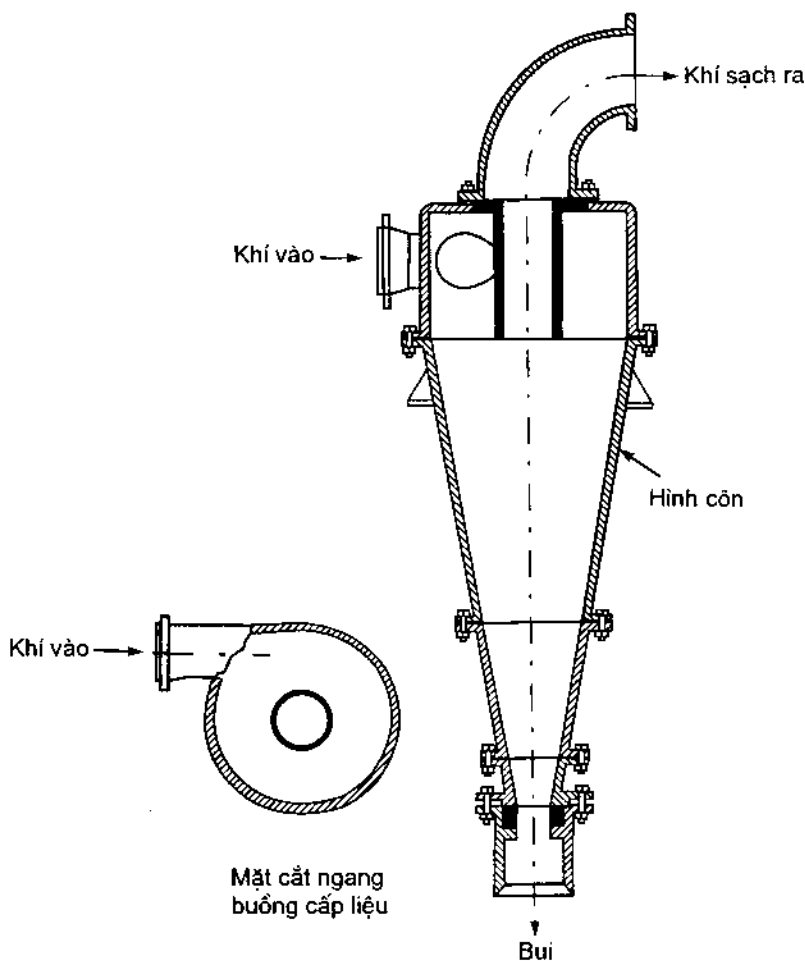
Đây là kỹ thuật thu bụi đơn giản nhất nhưng chỉ hạn chế thu các hạt bụi lớn (hình 2.3). Khí đi qua phòng rộng hoặc một tunen dài để giảm tốc độ của nó và bụi lắng xuống do trọng lực. Để tăng sự phân chia, dòng khí bị các tấm chắn làm chệch hướng hoặc hướng dòng khí quay ngược lại. Buồng thu bụi trọng lực được trình bày trên hình 2.3, loại buồng thu bụi này thường được dùng ở các xưởng luyện gang lò cao. Loại buồng thu bụi này có đường kính từ 10 – 12 m, xây gạch phía ngoài để tránh bị nguội.



Hình 2.3. Các kiểu buồng thu bụi trọng lực :
A) Không có tấm chắn ; B) Có tấm chắn ; C) Thường dùng ở xưởng lò cao.

XICLÔN

Thiết bị này có hiệu quả hơn kiểu nêu trên và chiếm ít không gian hơn. Khí mang bụi vào buồng hình trụ theo hướng tiếp tuyến. Lực ly tâm làm cho các hạt bụi di chuyển hướng ra bên ngoài tới thành buồng, chạm vào thành buồng và rơi xuống, bụi thu được ở đáy, còn khí thoát ra qua cửa ở trên đỉnh (hình 2.4).



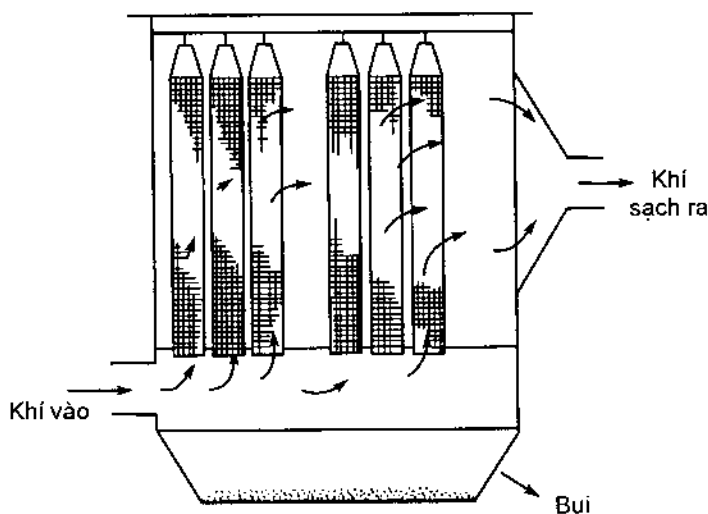
Hình 2.4. Xiclôn thu bụi.

THU BỤI TÚI VẢI

Đây là thiết bị trong đó khí mang bụi đi qua túi vải lọc các hạt bụi (hình 2.5). Thiết bị lọc là các túi thẳng đứng được treo trong

lưới kim loại vây quanh. Cơ cấu lắc hoặc đẩy của không khí định kỳ làm mất lớp bụi dính bám để rơi vào phễu phía dưới. Thu bụi túi vải không phù hợp với khí nóng chứa quá nhiều hơi nước, ví dụ khí lò cao, vì :

- Vải thường bị phân hủy ở nhiệt độ cao ;
- Khi nước ngưng tụ trên vải, sẽ hình thành lớp kết lắng, khó tháo dỡ.



Hình 2.5. Bộ thu bụi túi vải.

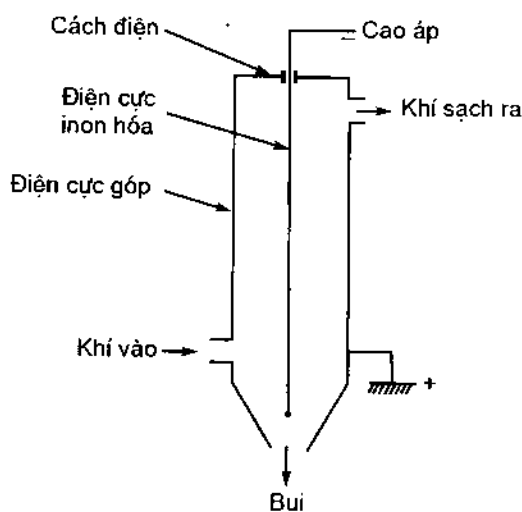
THU BỤI TĨNH ĐIỆN

Việc tách bụi trong thiết bị này dựa trên cơ sở sau : Khi các hạt rắn kéo theo khí được mang điện chúng sẽ bị hút bởi dụng cụ góp mang điện trái dấu. Kiểu thiết bị thường dùng nhất gồm các dây điện cực ion hóa và dây điện cực góp mang điện trái dấu đặt trong buồng khí thải đi qua (hình 2.6 và 2.7). Các điện cực ion hóa là các thanh, còn các điện cực góp là các tấm hoặc vỏ nhám có diện tích rộng hơn điện cực ion hóa. Một điện áp cao khoảng 50000 đến 80000 von đặt vào hai nhóm điện cực, duy trì trường tĩnh điện cao nhất mà không xảy ra đánh lửa. Do ảnh hưởng của trường tĩnh điện, các phân tử khí sẽ mang điện tích và chuyển từ các điện cực

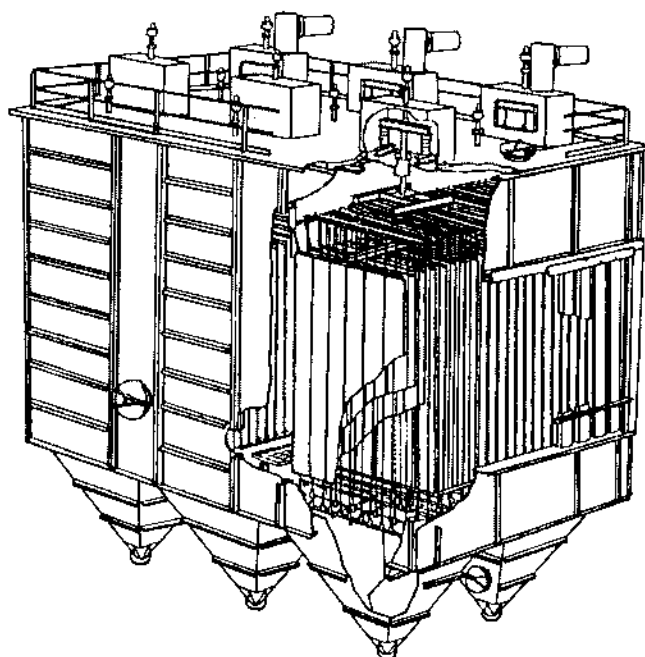
ion hoá sang điện cực góp. Vì bụi là các hạt lơ lửng, khi va phải các phân tử khí này, điện tích sẽ chuyển cho bụi. Khi đó các hạt bụi bị hút tới điện cực góp, ở đó chúng mất điện tích và rơi vào phễu ở phía dưới, hoặc bị bật ra do thỉnh thoảng thiết bị tự động vỗ nhẹ. Việc thu bụi bằng điện là tốn kém, nhưng có hiệu quả. Nó cũng có khả năng thu hồi các giọt chất lỏng ở dạng sương mù. Phương pháp này do F.G. Cottrell (1877 – 1948) phát minh năm 1905.

CÁC PHƯƠNG PHÁP ƯỚT

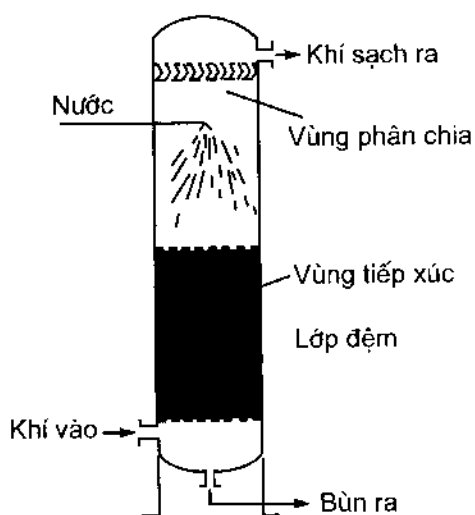
Thiết bị dùng cho phương pháp ướt gồm vùng tiếp xúc, ở đó khí mang bụi và nước cùng được đưa vào, tiếp theo là vùng phân chia, ở đó khí được tách khỏi bùn ướt. Ở vùng tiếp xúc các hạt tăng trọng lượng và kích thước của chúng do dính lại với nhau khi chúng bị ướt làm cho việc phân chia dễ dàng. Các thiết bị sau được dùng phổ biến.



Hình 2.6. Thiết bị thu bụi tĩnh điện (nguyên lý).



Hình 2.7. Thu bụi tĩnh điện (thiết bị công nghiệp).



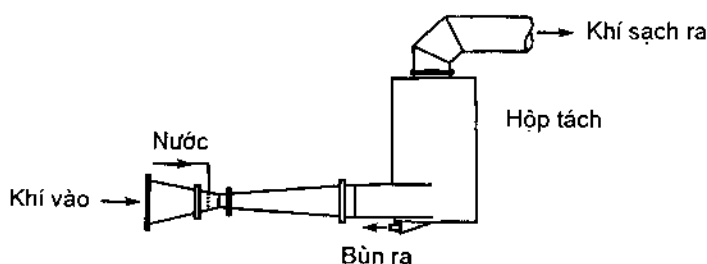
Hình 2.8. Tháp rửa bụi bằng nước để thu bụi.

THÁP RỬA BỤI NƯỚC

Trong các tháp này (hình 2.8) khí đi từ dưới lên ngược chiều với bụi nước từ trên xuống. Để tăng tiếp xúc giữa hai pha, trong tháp xếp các lưới gỗ, gạch gốm hoặc xoắn ốc kim loại. Phần tháp phía trên chỗ phun bụi nước dùng để tách các giọt nước khỏi khí thải.

THÁP RỬA KHÍ VENTURI

Trong hệ thống này, nước được đưa vào từ cổ họng của ống Venturi vuông góc với dòng khí và được phun thành các giọt rất nhỏ, như vậy tăng được diện tích bề mặt. Ống Venturi được nối bộ phận phân chia, thường ở dạng hộp tách ly tâm, để thu hồi các giọt kéo theo và thu gom các hạt bụi (hình 2.9).



Hình 2.9. Tháp rửa khí Venturi.

Chương Ba

CÔNG NGHIỆP GANG THÉP

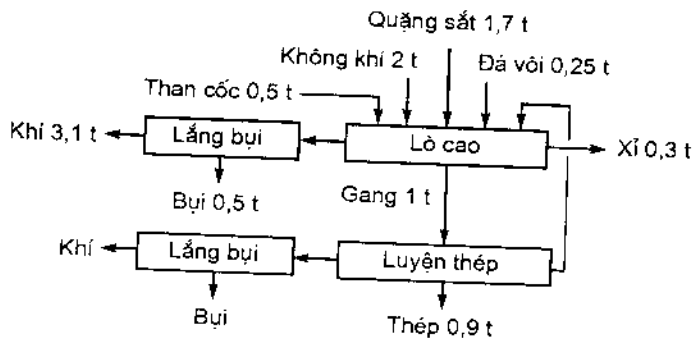
Mở đầu	41
Sản xuất than cốc	42
Sản xuất gang	45
Luyện thép	46
Phương pháp lò bằng	46
Phương pháp lò thổi oxi	46
Phương pháp lò điện	47
Tẩy rửa	47
Hợp kim fero	48
Bụi silicat	48
Asin và fotfin	48
Tóm tắt	49

MỞ ĐẦU

Công nghiệp gang thép là công nghiệp sản xuất kim loại lớn nhất : sản lượng thế giới một năm bằng sản lượng của tất cả các kim loại khác trong mười năm. Kết quả là, vấn đề ô nhiễm trong công nghiệp này khá trầm trọng do số lượng lớn vật liệu phải xử lý. Thép là hợp kim của sắt với khoảng 0,1% cacbon^(*) và số lượng nhỏ các tạp chất khác. Nó được sản xuất từ gang lỏng bằng cách thổi oxi vào để oxi hóa các tạp chất. Gang lại được sản xuất từ quặng sắt bằng cách dùng than cốc hoàn nguyên trong lò cao. Than cốc được sản xuất từ than⁽¹⁾ bằng cách nung trong buồng nung đặc biệt thiếu không khí. Thép cũng còn được sản xuất bằng cách nấu chảy sắt thép vụn và sắt xối dạng viên trong lò điện. Hình 3.1 trình bày cân bằng vật liệu gần đúng trong xưởng luyện thép. Nguồn ô nhiễm trong các ngành công nghiệp này được trình bày ở dưới đây.

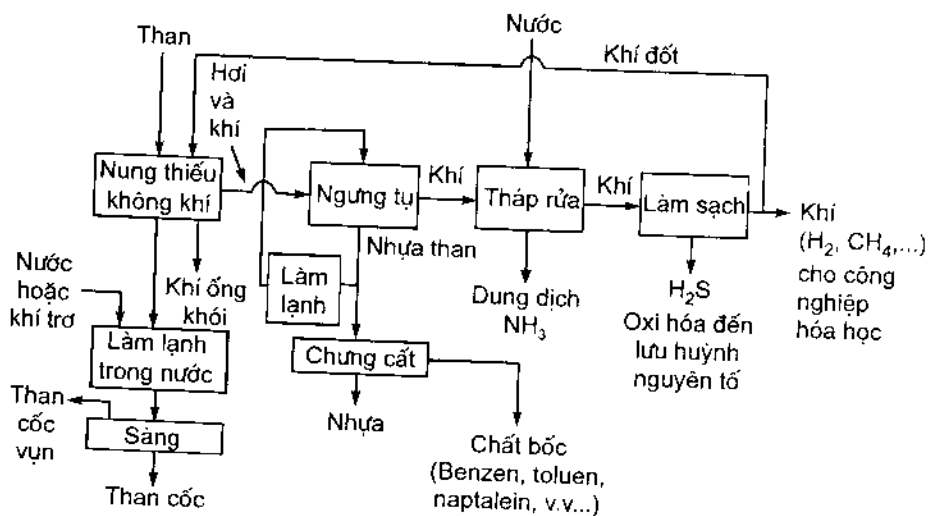
(*) Có thể hơn (ND)

(1) Xem chương Tám.

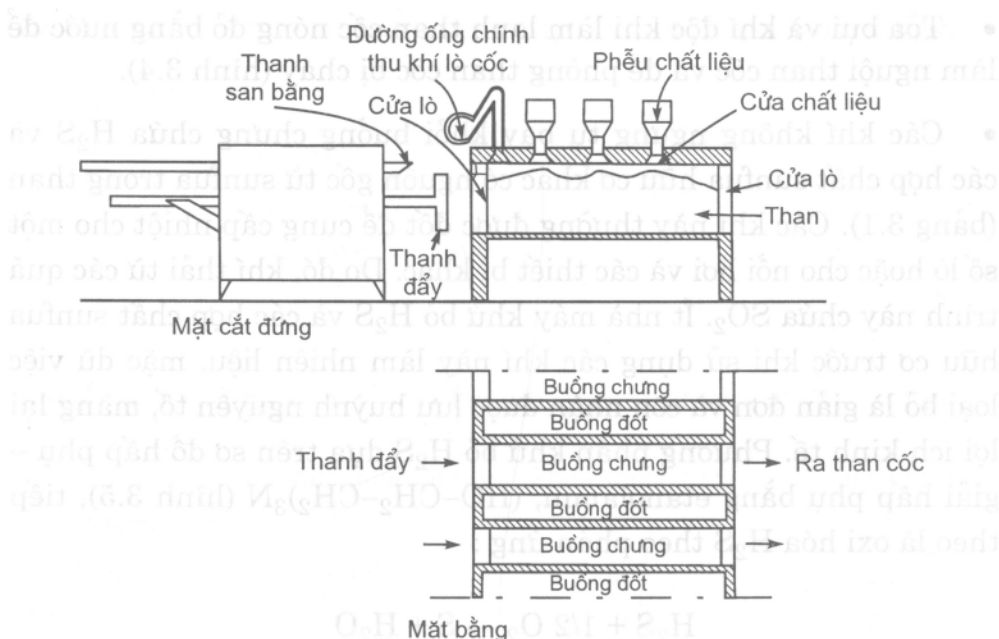


SẢN XUẤT THAN CỐC

Than cốc là nguyên liệu cần thiết để sản xuất gang trong lò cao ; cần khoảng 0,5t than cốc để sản xuất 1t gang. Than cốc được sản xuất bằng cách nung than trong lò kín không khí để tổng hợp các thành phần bay hơi và nhận được vật liệu chứa cacbon cứng và xốp, chịu đựng được trọng lượng của liệu lò mà không bị vỡ vụn (hình 3.2 và 3.3). Ô nhiễm trong sản xuất than cốc xuất phát từ các nguồn sau.

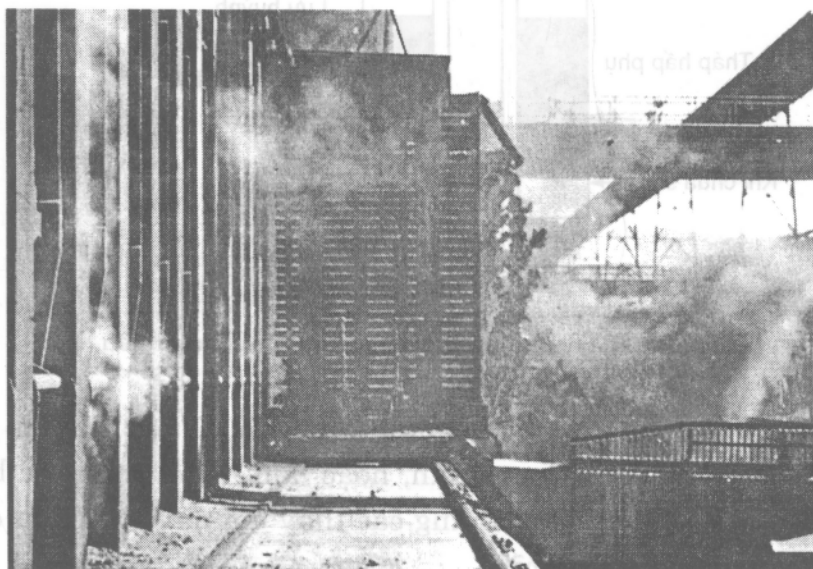


Hình 3.2. Sản xuất than cốc từ than và các sản phẩm liên quan.



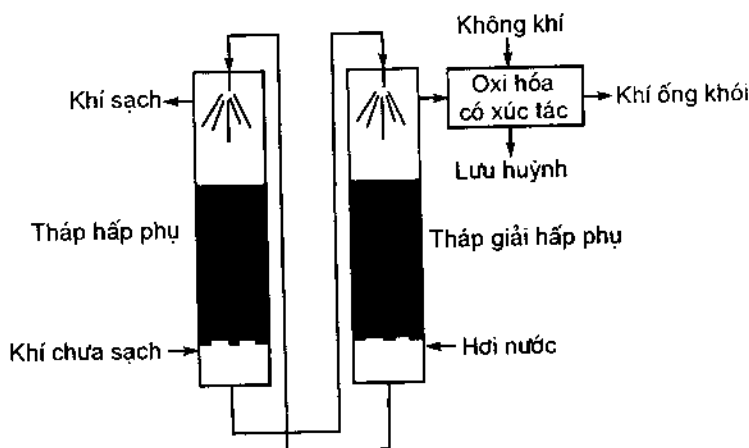
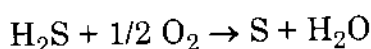
Hình 3.3. Sản xuất than cốc theo phương pháp buồng chung.

- Tỏa bụi và khí độc, ví dụ, CO, H₂S, hydrocacbon, v.v... khi nạp liệu và tháo liệu từ buồng chung, nghĩa là, khi mở nắp che để đổ than vào và khi mở cửa để tháo than cốc ra.



Hình 3.4. Tỏa bụi và khói khi làm lạnh than cốc nóng đỏ trong nước.

- Tỏa bụi và khí độc khi làm lạnh than cốc nóng đỏ bằng nước để làm nguội than cốc và để phòng than cốc bị cháy (hình 3.4).
- Các khí không ngưng tụ bay khỏi buồng chưng chứa H_2S và các hợp chất sunfua hữu cơ khác có nguồn gốc từ sunfua trong than (bảng 3.1). Các khí này thường được đốt để cung cấp nhiệt cho một số lò hoặc cho nồi hơi và các thiết bị khác. Do đó, khí thải từ các quá trình này chứa SO_2 . Ít nhà máy khử bỏ H_2S và các hợp chất sunfua hữu cơ trước khi sử dụng các khí này làm nhiên liệu, mặc dù việc loại bỏ là giản đơn và còn nhận được lưu huỳnh nguyên tố, mang lại lợi ích kinh tế. Phương pháp khử bỏ H_2S dựa trên sơ đồ hấp phụ – giải hấp phụ bằng etanolamin, $(HO-CH_2-CH_2)_3N$ (hình 3.5), tiếp theo là oxi hóa H_2S theo phản ứng :



Hình 3.5. Khử H_2S từ khí lò cốc trước khi dùng làm nhiên liệu.

Đã có nhiều cố gắng làm giảm ô nhiễm từ các nguồn này. Ví dụ, cải tiến hệ thống nạp than, hoặc làm nguội than cốc bằng khí trơ trong hệ thống kín, nhưng các thay đổi này còn chưa được chấp nhận một cách rộng rãi.

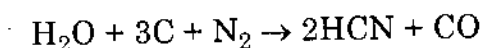
Bảng 3.1.

**THÀNH PHẦN ĐIỂN HÌNH
CỦA KHÍ LÒ CỐC TRƯỚC KHI LÀM SẠCH**

	%		%
H ₂	55,0	O ₂	0,4
CH ₄	28,0	N ₂	4,3
C ₂ H ₄	2,5	NH ₃	1,0
C ₂ H ₆	0,8	H ₂ S	0,6
CO	5,6	HCN	0,1
CO ₂	1,4	CS ₂	0,04

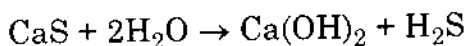
SẢN XUẤT GANG

Khi sản xuất gang trong lò cao, một lượng xianuahydro, HCN, và khí xianogen C₂N₂, được hình thành, do kết quả phản ứng của nitơ trong lò cao với than cốc. Các khí này cực kỳ độc. Sự hình thành của chúng được xem là do xúc tác của các oxit kiềm :



Khí lò cao chứa 200 – 2000 mg/m³ các hợp chất xianua. Trong hệ thống thu bụi, các khí này được đưa vào tháp rửa với nước và một phần nước này chảy vào bãi thải⁽¹⁾. Trước khi thải nước này, hợp chất xianua hòa tan trong nước phải được phá hủy.

Xỉ lò cao chứa CaS có nguồn gốc chủ yếu từ lưu huỳnh trong than cốc. Than cốc tỏa H₂S khi làm lạnh bằng nước và khi lưu kho theo phản ứng :



H₂S có mùi trứng thối và rất độc.

- (1) Ở nước ta, việc thu bụi và làm sạch khí thải ở lò cao luyện gang thuộc Công ty gang thép Thái Nguyên được thực hiện lần lượt trong hệ thống thiết bị sau :

Xi-clon → Tháp bụi nước → Thu bụi tĩnh điện.

Hiện nay, để tăng cường hiệu quả của quá trình, đã trang bị thêm thiết bị thu bụi túi vải, đặt ở đầu cuối của dây chuyền này (ND).

[illegible]

PHƯƠNG PHÁP LÒ BẮNG

$$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaO}$$

PHƯƠNG PHÁP Lò THỎI OXI

(*) Hiện nay, các lò bằng luyện thép ở Công ty gang thép Thái Nguyên đã dỡ bỏ (ND)

chúng cực kỳ nhỏ, rất khó tách khỏi khí ống khói và như vậy chúng gây phiền toái cho dân cư xung quanh. Vì lý do này và những lý do khác mà phương pháp oxi thổi đáy bây giờ thay cho phương pháp LD.

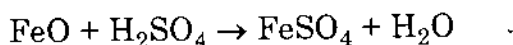
PHƯƠNG PHÁP Lò ĐIỆN

Quá trình luyện thép thường và thép không rỉ trong lò điện sản sinh ra bụi mịn ($<0,5\mu\text{m}$) giàu kẽm, cadimi và chì. Lượng bụi này tương ứng với 1 – 2% mẻ liệu. Nó không thể sử dụng lại được vì hàm lượng các kim loại màu, và thường được đổ vào các bãi thải. Thực tế này, về khía cạnh môi trường là không chấp nhận được vì một phần của kim loại màu có thể bị hòa tan bởi nước mặt và gây ra vấn đề nhiễm bẩn. Kết quả là, luật pháp đã ngăn cấm thông lệ này.

Các giải pháp cho vấn đề này được triển khai trên cơ sở chủ yếu là thu hồi kẽm và các kim loại màu khác. Ví dụ, hòa tách bằng NaOH rồi điện phân kẽm từ dung dịch hòa tách, hoặc hòa tách bằng H_2SO_4 ở nhiệt độ và áp suất cao, tiếp theo là điện phân, hoặc bằng cách hoàn nguyên trong lò nung plasma.

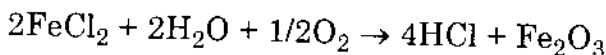
TẨY RỬA

Khi cán tấm, thép tạo thành một lớp oxit mỏng. Lớp này phải được khử bỏ trước khi cán nguội để tạo ra thép có độ dày mong muốn và nhận được sản phẩm không khuyết tật. Việc khử bỏ lớp oxit này thường bằng cách cho các tấm tôn qua bể chứa H_2SO_4 loãng, do đó oxit chuyển vào dung dịch :



Khi axit trở thành quá loãng cho tẩy rửa thì phải bỏ đi. Điều lệ yêu cầu axit chứa FeSO_4 phải được trung hòa bằng vôi, và sắt hòa tan được kết tủa trước khi thải ra môi trường. Đây là công việc tốn kém. Việc phân hóa FeSO_4 và tái sinh H_2SO_4 từ axit loãng cũng không kinh tế. Kết quả là công nghệ này được thay bằng công

nghe khác ít ô nhiễm hơn và kinh tế hơn. Khi dùng HCl thay cho H_2SO_4 thì việc phân hủy $FeCl_2$ và tái sinh axit sẽ kinh tế hơn :



Phương pháp này là phương pháp thủy phân oxi hóa. Mặc dù HCl đắt hơn H_2SO_4 nhưng vấn đề kinh tế tổng thể là có ích.

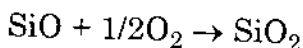
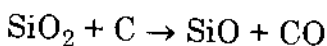
Việc tẩy rửa thép không rỉ thì cần dùng đến hỗn hợp HNO_3 và HF. Ngày nay phần lớn các nhà máy chiết ly dung dịch thải dùng các dung môi hữu cơ, thu hồi axit để quay vòng.

HỢP KIM FERÔ

Các hợp kim ferô thường được dùng làm chất cho thêm vào thép. Chúng được sản xuất bằng cách hoàn nguyên hỗn hợp quặng sắt và các oxit khác. Ví dụ, feromangan được sản xuất bằng cách hoàn nguyên hỗn hợp Fe_2O_3 và MnO_2 ; ferosilic bằng cách hoàn nguyên hỗn hợp Fe_2O_3 và SiO_2 , v.v... Do đó phát sinh các vấn đề sau đây.

BỤI SILICAT

Khi sản xuất ferosilic trong lò điện một phần cát silic dùng làm nguyên liệu được hoàn nguyên bằng cacbon và bay hơi ở dạng SiO. Sau đó bị oxi hóa bởi không khí tạo thành bụi mịn silic tập trung vào hệ thống thu bụi. Xảy ra các phản ứng sau :

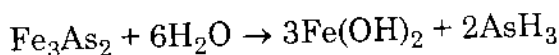
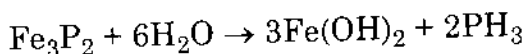


Bụi này không thể đổ vào vùng đất bồi vì nó chứa vi lượng các hợp chất kẽm hòa tan. Giải pháp của vấn đề này là trong một số trường hợp có thể dùng bụi này để thay thế một vài loại cát.

ASEN VÀ FOTFIN

Các hợp kim fero thường chứa một lượng nhỏ asen và photpho, dạng tạp chất hàm lượng vết. Khi nghiền và lưu kho, sẽ sinh ra

fotfin, PH_3 , và asin, AsH_3 do phản ứng với hơi ẩm của không khí. Các phản ứng xảy ra có thể được trình bày như sau :



Các phản ứng này xảy ra một cách chậm chạp, như vậy khí độc được sản sinh ra kéo dài trong một thời gian. Mặc dù số lượng của chúng có thể là rất nhỏ, song vì rất độc hại chúng vẫn có thể gây tử vong. Fotfin và asin có mùi đặc trưng là giống mùi tỏi ; chúng cháy trong không khí và do đó nguy hiểm khi gặp lửa. Trong một số trường hợp, việc tạo ra chúng kéo theo tạo ra hydro và kết cục là nguy cơ nổ khi hỗn hợp khí này tiếp xúc với không khí. Nhiều trường hợp ngộ độc và tử vong đặc biệt đã xảy ra trên tàu thủy chở ferrosilic, cũng như nổ và cháy từ nguồn này.

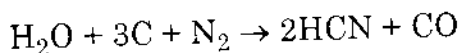
TÓM TẮT

Sản xuất than cốc

- Tỏa bụi và khí độc khi nạp và tháo buồng chưng.
- Tỏa bụi và khí độc khi làm lạnh than cốc nóng đỏ trong nước.
- Khí không ngưng tụ chứa H_2S bay ra từ buồng chưng.

Luyện gang

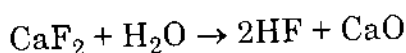
- Tạo ra vi lượng HCN và $(\text{CN})_2$ trong lò cao do kết quả của phản ứng của nitơ trong không khí với than cốc :



- Sự có mặt của CaS trong xỉ lò cao sẽ tỏa ra vi lượng H_2S một cách từ từ khi lưu kho.

Luyện thép

- Tạo thành vi lượng HF trong lò bằng do kết quả phản ứng của H_2O trong khí đốt và fluospat trong chất trợ dung :

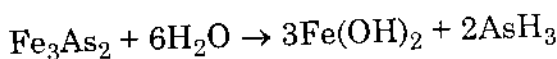
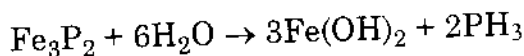


Phương pháp này đã bị loại bỏ.

- Tạo thành khối chứa oxit sắt cực mịn trong phương pháp oxi thổi đỉnh để luyện thép.
- Tẩy rửa : Thay axit sunfuric bằng axit clohydric, mặc dù đắt hơn, nhưng ít ô nhiễm hơn.
- Tạo ra bụi chứa các thành phần hòa tan trong nước trong các nhà máy luyện thép lò điện.

Hợp kim fero

- Tạo thành vi lượng fotfin và asin khi nghiền và lưu kho do hơi ẩm trong không khí :



- Tạo ra bụi silic chứa các thành phần hòa tan trong nước khi luyện ferosilic.

Chương Bốn

CÔNG NGHIỆP NHÔM

Mở đầu	51
Sản xuất alumin	52
Chuẩn bị dung môi hòa tách	53
Hòa tách bauxit	53
Sản xuất hợp chất fluorua	54
Sản xuất nhôm	55
Tỏa khí flo	58
Tỏa khí và bụi	59
Lớp lót cực âm thái	61
Xỉ bột	62

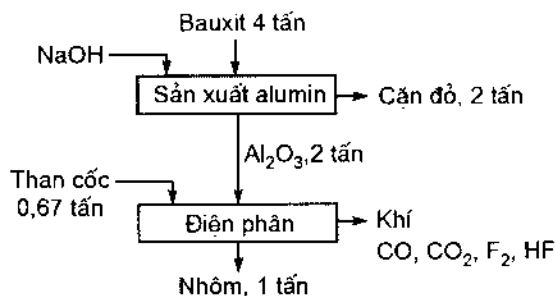
MỞ ĐẦU

Công nghiệp nhôm chiếm vị trí thứ hai sau công nghiệp gang thép. Sản xuất nhôm đòi hỏi số lượng lớn điện năng. Thủy điện là nguồn lý tưởng cho mục đích này vì có hiệu quả nhất và không gây ô nhiễm. Tuy nhiên, các nhà máy thủy điện chỉ có thể đặt ở một số vùng có thác nước. Khi ở một vùng nào đó bằng mọi cách cũng không có nhà máy thủy điện thì dùng nhà máy nhiệt điện với than làm nhiên liệu. Các nhà máy kiểu này là nguồn ô nhiễm, vì các hợp chất sunfua trong nhiên liệu sẽ dẫn tới kết quả là có SO_2 trong khói lò. Do đó, cần khử SO_2 trước khi tỏa khí ra môi trường khí quyển⁽¹⁾.

Sản xuất nhôm gồm hai bước (hình 4.1) :

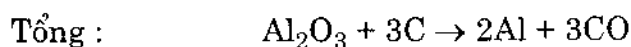
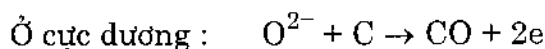
- Xử lý bauxit, quặng nhôm chủ yếu, để được Al_2O_3 sạch.
- Điện phân hoàn nguyên Al_2O_3 bằng cực điện than trong muối fluorua nóng chảy để được kim loại.

(1) Xem chương Tám.



Hình 4.1. Sản xuất nhôm

Điện phân hoàn nguyên :



Để sản xuất 1 tấn nhôm cần 2 tấn Al_2O_3 được sản xuất từ 4 tấn bauxit.

Các vấn đề gặp phải là :

- Chuẩn bị dung dịch NaOH cần thiết cho hòa tách bauxit
- Loại bỏ các tạp chất không hòa tan trong bauxit
- Chuẩn bị cực điện cacbon cho hoàn nguyên
- Tỏa khí trong bước hoàn nguyên
- Tỏa khí do hình thành bể
- Loại bỏ lớp lót cực âm thải

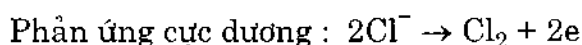
SẢN XUẤT ALUMIN

Sản xuất alumin từ bauxit cần hòa tan chọn lọc khoáng chứa nhôm trong quặng bằng NaOH và loại bỏ các thành phần không hòa tan.

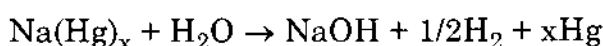
CHUẨN BỊ DUNG MÔI HÒA TÁCH

Hydroxit natri dùng để sản xuất nhôm được sản xuất bằng cách điện phân dung dịch clorua natri theo hai phương pháp :

- Bể có cực âm thủy ngân :



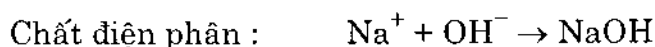
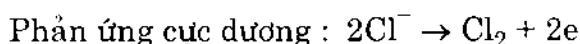
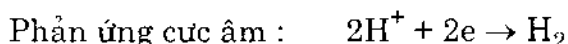
Sau đó, việc phân hóa amangam natri xảy ra trong bình phản ứng khác :



Vấn đề chủ yếu là vấn đề điều khiển, ví dụ, làm tràn, hút nước, bốc hơi, v.v... cũng như, hydro thoát ra theo phản ứng nêu trên sẽ bị làm bẩn bởi vì lượng hơi thủy ngân. Lượng thủy ngân này sẽ được khử bỏ để nó không đi vào các ngành công nghiệp khác. Điều này được thực hiện ở tháp rửa khí, nhưng việc khử vì lượng thủy ngân trong sản xuất xút không phải dễ dàng.

- Bể có màng ngăn :

Việc điện phân dung dịch clorua natri dùng bể có màng ngăn và các cực điện rắn, ví dụ, bể Hooker, cho phép tạo ra hydroxit natri ở cực âm và khí clo ở cực dương.

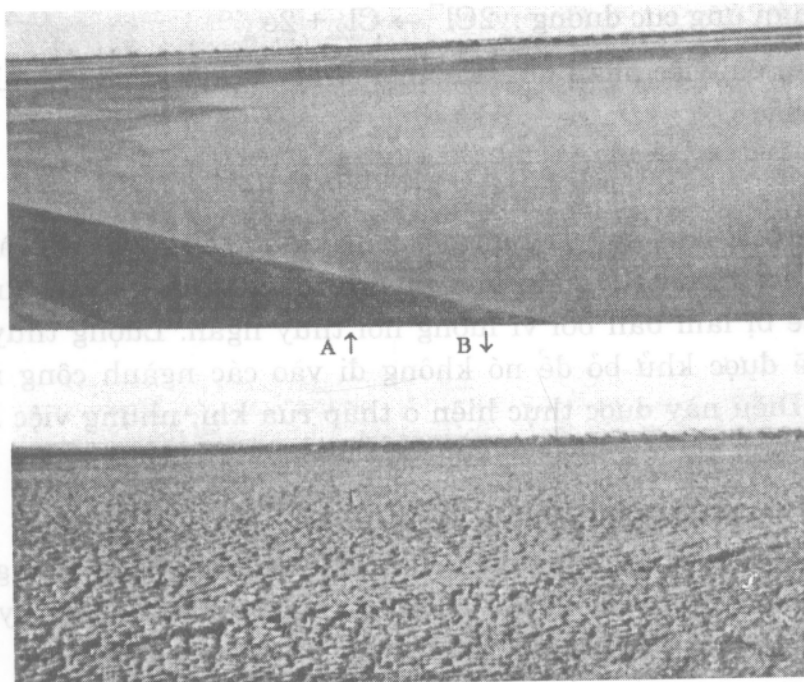


Quá trình này tránh được việc dùng thủy ngân. Nhưng, hydroxit natri sản xuất ra có độ sạch không cao vì lẫn clorua natri và không được đậm đặc. Chi phí cho việc cô bay hơi để tăng nồng độ dung dịch lại cao.

HÒA TÁCH BAUXIT

Chất thải của công nghiệp nhôm là cặn đỏ, đó là cặn sinh ra sau khi hòa tách bauxit bằng hydroxit natri. Cặn đỏ chứa chủ yếu

là Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , một ít aluminosilicat natri ngậm nước, và các khoáng không tan khác. Sản xuất 1 tấn Al_2O_3 thải ra 1 tấn cặn đỏ. Toàn thế giới mỗi năm tạo ra 200 triệu tấn. Bãi chứa cặn đỏ là biểu tượng cho vấn đề môi trường của công nghiệp nhôm và vẫn chưa tìm được cách thức sử dụng vật liệu này. Hình 4.2 là cảnh bãi thải điển hình của cặn đỏ.



Hình 4.2. Cặn đỏ, chất thải khi chế biến bauxit để sản xuất alumin.

Khoảng 1 tấn cặn đỏ sinh ra khi xử lý 1t bauxit.

A) Bãi thải cặn ướt ; B) Bãi thải cặn khô.

SẢN XUẤT HỢP CHẤT FLUORUA

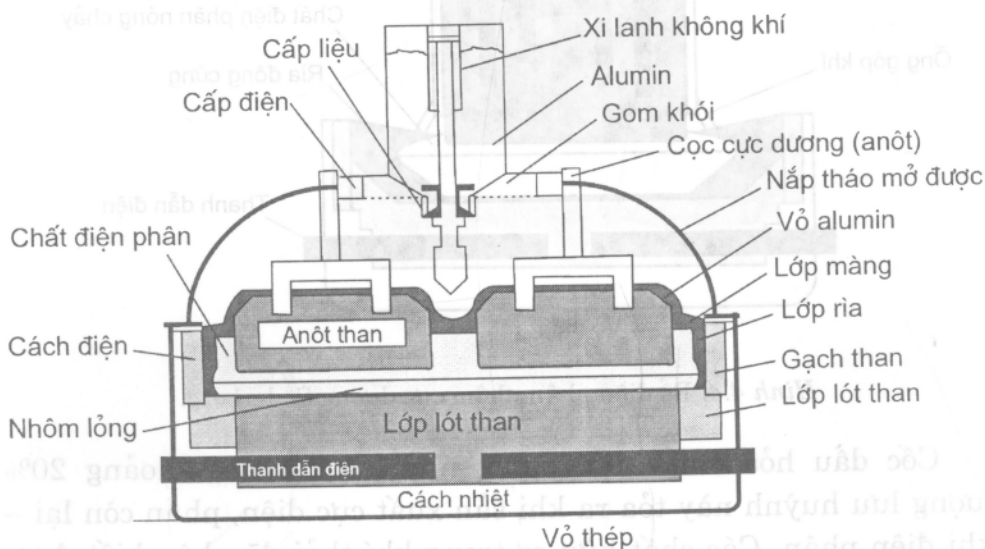
Chất điện phân, Na_3AlF_6 , cần cho bể điện phân muối nóng chảy được sản xuất từ axit fluoric, mà axit này lại sinh ra từ phản ứng của fluorin với axit sunfuric đậm đặc :



Thạch cao được tạo ra do phản ứng này gọi là thạch cao flo, là chất thải.

SẢN XUẤT NHÔM

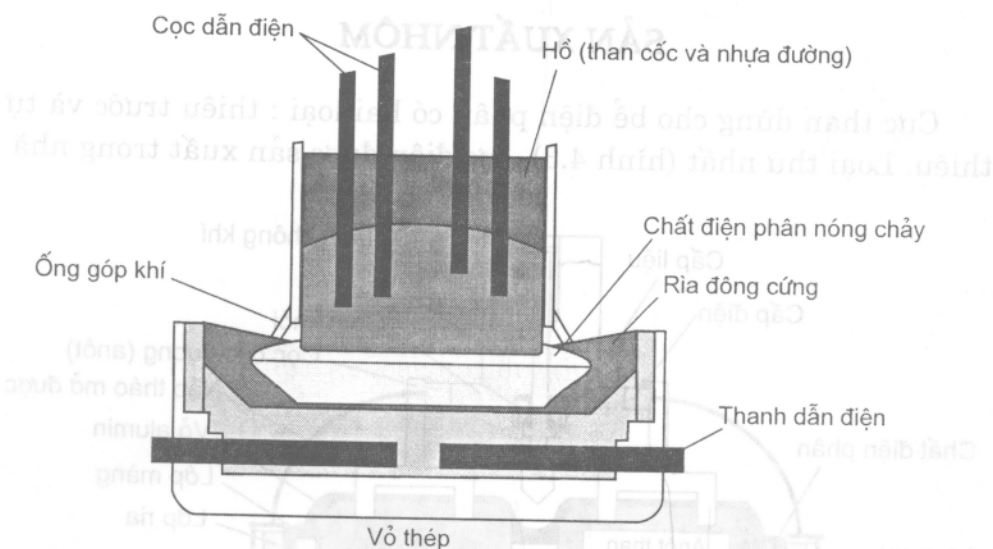
Cực than dùng cho bể điện phân có hai loại : thiêu trước và tự thiêu. Loại thứ nhất (hình 4.3), cực điện được sản xuất trong nhà



Hình 4.3. Bể điện phân nhôm cực dương thiêu trước.

máy riêng và dùng vào bể điện phân khi cần. Loại thứ hai (hình 4.4), gọi là cực điện Söderberg theo tên của người sáng chế, hồ than được thêm định kỳ vào một vỏ rộng và nhiệt tỏa ra từ bể điện phân sẽ thiêu hồ thành cực dương rắn. Cả hai trường hợp, cực điện gồm than cốc với nhựa đường. Vấn đề này bị chỉ trích rất mạnh do cả hai loại cực điện đều tiêu hao lớn. Các cực điện thiêu trước đòi hỏi phải tăng cường điều khiển, do đó đã có một thời được thay bằng cực điện Söderberg. Ngày nay lại có khuynh hướng quay trở lại cực điện thiêu trước, bởi vì kiểm soát tốt hơn vấn đề môi trường trong quá trình chế tạo. Hình 4.5 nêu lên nhà xưởng bể điện phân dùng cực điện Söderberg, còn hình 4.6 nêu lên

nhà xưởng bể điện phân dùng cực điện thiêu trước. Khí quyển không chịu đựng nổi ở nơi làm việc của trường hợp thứ nhất là rõ ràng. Hình 4.7 nêu lên hệ thống xử lý khói có kiểm soát việc tỏa khí ở lò thiêu.



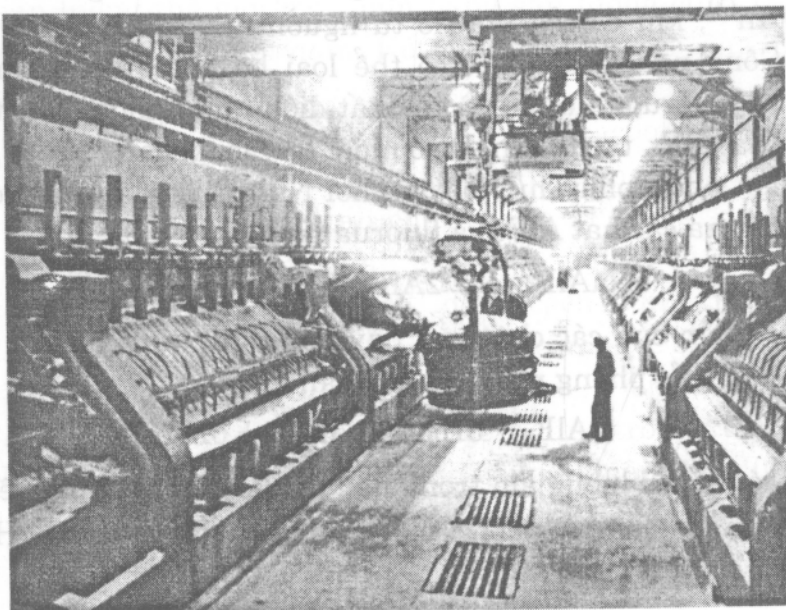
Hình 4.4. Bể điện phân nhôm cực dương Söderberg.

Cốc dầu hỏa chứa một lượng nhỏ lưu huỳnh, khoảng 20% lượng lưu huỳnh này tỏa ra khi sản xuất cực điện, phần còn lại – khí điện phân. Các chất hữu cơ trong khí thải đã nhận biết được gồm benzo (α) anthracence, benzo fluoranthene, benzol(α) pyrene, và phenanthrene, một số trong các chất này là chất gây ung thư. Hệ thống kiểm soát sự tỏa khí của lò thiêu tương tự như hệ thống kiểm soát ở bể điện phân, đã dùng cả hệ thống ướt và hệ thống khô. Tầng sôi alumin và hệ thống phun alumin đã được dùng để kiểm soát fluorua dạng hơi và hydrocacbon ở các bể điện phân mới nhất.

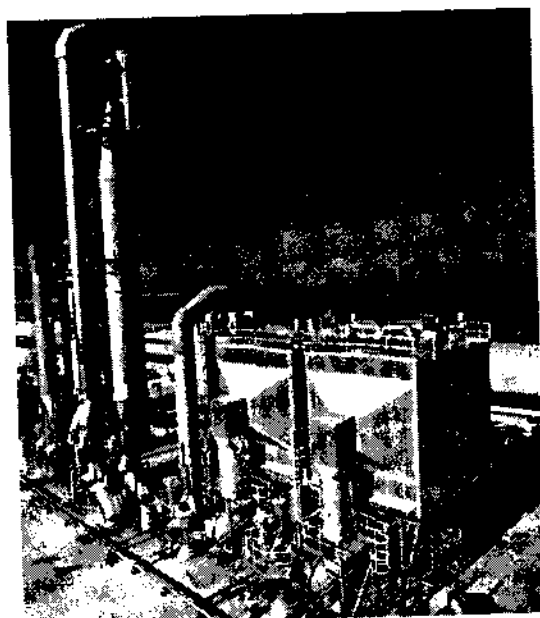
Khi sản xuất nhôm, CO và CO₂ được hình thành do kết quả hoàn nguyên Al₂O₃ của cực điện than. Các khí này chứa 20 – 40% CO và 80 – 60% CO₂ về tổng thể không xem là tai họa cho môi trường vì CO thường cháy thành CO₂ trước khi rời ống khói. Tuy nhiên, chúng luôn chứa một lượng nhỏ hợp chất flo và SO₂.



Hình 4.5. Bể điện phân nhôm cực dương Söderberg



Hình 4.6. Bể điện phân nhôm cực dương thiêu trước.



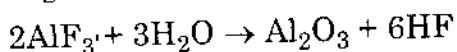
Hình 4.7. Hệ thống xử lý khói để kiểm soát sự tỏa khí từ lò thiêu cực dương.

TỎA KHÍ FLO

Lượng hợp chất flo tỏa ra từ bể điện phân khoảng 30 kg cho 1 tấn nhôm. Nhớ lại rằng, sản lượng nhôm toàn thế giới khoảng 80 triệu tấn⁽¹⁾, khi đó tỏa khí flo từ nguồn này là 2,4 triệu tấn mỗi năm. Công nghệ hiện thời có thể loại bỏ hoặc thu lại một nửa lượng này. Nguồn flo này là từ chất điện phân nóng chảy trong bể criolit, Na_3AlF_6 , tạo thành. Do ở nhiệt độ cao, khoảng 975°C , một số chất điện phân phân hủy bay ra hơi NaAlF_4 , ngưng tụ trong ống khí và tạo ra các hạt AlF_3 và fluorua phức theo phản ứng :

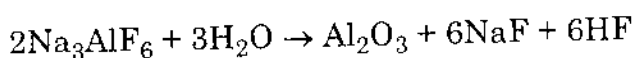


Một phần của các chất rắn này phản ứng tiếp với hơi ẩm của không khí, giải phóng ra HF theo phản ứng :



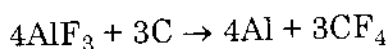
Sự có mặt vi lượng ẩm trong nguyên liệu cũng là nguyên nhân phân hủy của một số lượng nhỏ chất điện phân thành HF theo phản ứng :

(1) Sản lượng nhôm thô toàn thế giới năm 2004 là 29,8 triệu tấn (ND)



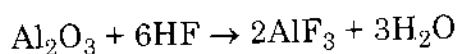
Tiếp theo, khoảng một phần ba flo bay ra là do sự kéo theo của các hạt lỏng hoặc các hạt rắn từ chất điện phân. Cũng phát hiện thấy vi lượng SiF_4 .

Thời kỳ bắt đầu cho chạy bể mới hoặc khi có hiệu ứng cực dương, lúc Al_2O_3 trong chất điện phân thấp hơn 2%, thì sự bay khí flo lớn hơn khi hoạt động bình thường. Trường hợp đầu do sự phân hủy nhiệt của nhựa đường trong lớp lót cực âm, dẫn tới tạo ra hydro, làm tăng việc tạo thành HF. Trường hợp sau, do các ion flo phóng điện ở cực điện than và dẫn tới hình thành tetrafluorua cacbon :



Nồng độ thể tích của CF_4 là 12 – 15%, được phát hiện ở khí thoát ra khỏi bể khi có hiệu ứng cực dương. Cũng đo được hàm lượng nhỏ các khí COS, CS_2 , C_2F_6 , SO_2 và H_2S . Cách thức có hiệu quả nhất để làm giảm các chất khí này là:

- Hấp phụ khí HF trên Al_2O_3 cho vào bể



- Cho Al_2O_3 ở phía trong để làm kín bể
- Thông gió mạnh ở nơi làm việc, còn khí sinh ra thì được tập trung tới hệ thống kiểm soát ô nhiễm.

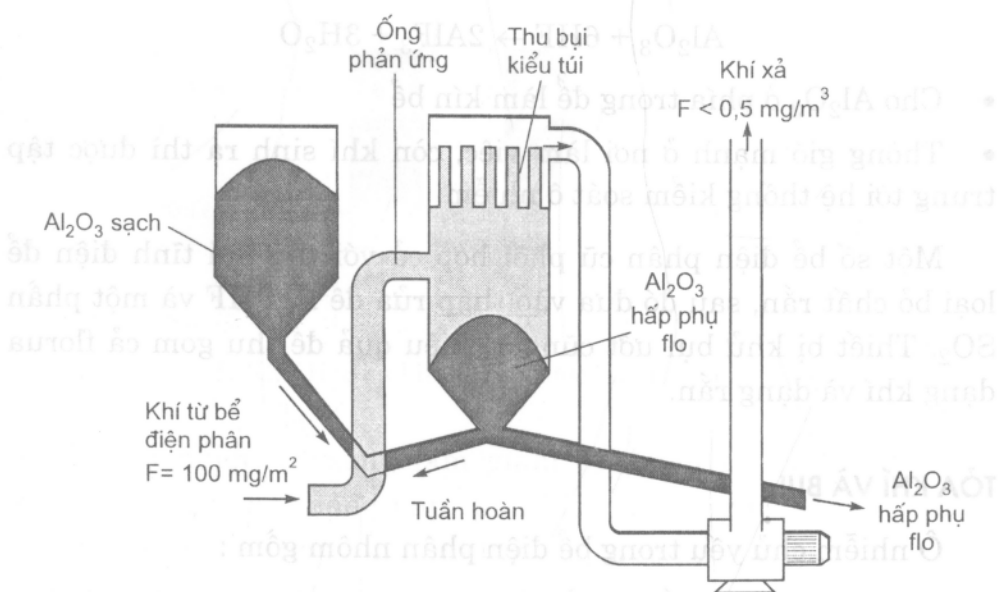
Một số bể điện phân cũ phối hợp cả với thu bụi tĩnh điện để loại bỏ chất rắn, sau đó đưa vào tháp rửa để loại HF và một phần SO_2 . Thiết bị khử bụi ướt cũng có hiệu quả để thu gom cả florua dạng khí và dạng rắn.

TỎA KHÍ VÀ BỤI

Ô nhiễm chủ yếu trong bể điện phân nhôm gồm :

- Các hợp chất flo bắt nguồn từ :
 - Sự bay hơi các thành phần của chất điện phân, ví dụ, AlF_3 .

- Phản ứng với hơi ẩm của không khí và tạo ra HF.
 - Hoạt động bất thường khi có hiệu ứng cực dương.
 - SO_2 có nguồn gốc từ lưu huỳnh trong than cốc ($\approx 3,0\%$)
 - Các hợp chất hữu cơ bay hơi được tạo ra khi chế tạo cực dương thiêu trước hoặc khi sử dụng cực dương Söderberg.
- Oxit cacbon, được pha loãng với ≈ 100 phần không khí và chứa flo đi qua hệ thống tháp rửa khô và ướt, ở đó flo được thu gom và quay lại bể điện phân. Oxit cacbon thì xả ra ngoài khí quyển.
- *Phương pháp rửa khô.* HF được hấp phụ hóa học trực tiếp trên alumin tinh thể từ dòng khí xả nóng khô, HF được trộn lẫn và tác dụng với alumin. Alumin đã phản ứng cũng như các hạt fluorua và bất kỳ hạt vật liệu nào khác, được tách khỏi dòng khí xả bởi bộ lọc bụi kiểu túi (các hình 4.8 và 4.9). Sau đó, alumin thu gom được cho quay lại bể điện phân.
 - *Phương pháp rửa ướt.* Các tháp rửa ướt được dùng để khử SO_2 ở dòng dưới của tháp rửa khô. Các tháp rửa ướt cũng được dùng để làm sạch khói khí từ lò thiêu cực dương.



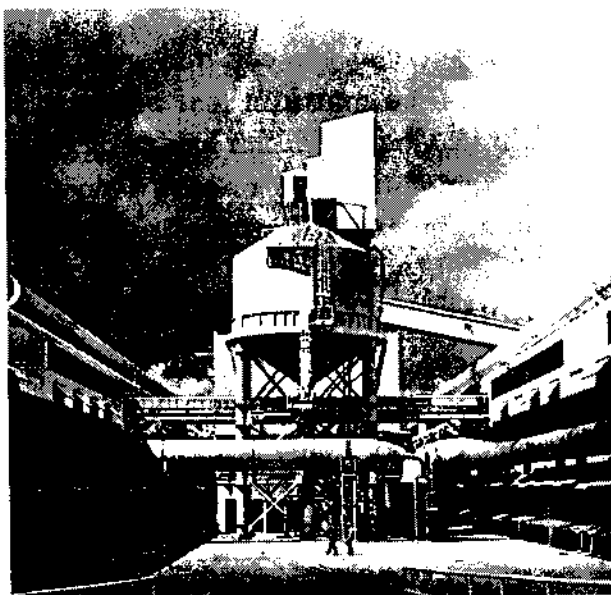
Hình 4.8. Hấp phụ hợp chất flo từ khí thoát khỏi bể điện phân.

LỚP LÓT CỰC ÂM THẢI

Sau một số chu kỳ làm việc, graphit làm cực âm bị phá hủy và phải thay. Điều này thực hiện bằng cách ngừng làm việc, tháo chất điện phân, để nguội, sau đó thay khối cực âm. Vật liệu thải ra được gọi là lớp lót cực âm thải ; đó là một lượng lớn chất thải rắn. Chất thải này nguy hiểm do nó chứa xianua mà phần lớn hòa tan trong nước (bảng 4.1). Xianua hình thành là do không khí lọt vào bể điện phân, khiến cho nitơ trong không khí phản ứng với cacbon ở nhiệt độ cao khi bể làm việc. Phản ứng này được hiểu là do xúc tác của muối natri theo cùng một kiểu như ở lò cao luyện gang.

Bảng 4.1. THÀNH PHẦN ĐIỂN HÌNH CỦA LỚP LÓT CỰC ÂM THẢI

	%
F	6 – 10
Na	12 – 19
Ca	1 – 2
CN ⁻	0 – 1



Hình 4.9. Ống dẫn lớn từ xưởng điện phân mang khí flo được thu giữ bởi lớp liệu alumin.

Thực tiễn hiện nay về việc quản lý chất thải bao gồm việc lưu giữ tạm thời ở các khu vực giới hạn, có mái che, được bảo vệ, để giảm thiểu sự phát sinh các chất hòa tan, và chôn ở các vùng chứa chất thải, rồi phủ lên trên lớp vật liệu chống thấm để phòng ngừa lan nhiễm ra môi trường xung quanh. Các công việc này là tốn kém do khối lượng lớn. Vì hàm lượng cacbon và flo của chất thải, việc nghiên cứu hiện hành được hướng vào việc thu hồi hoặc sử dụng các thành phần có ích này. Khả năng sử dụng và xử lý lớp lót cực âm thải bao gồm :

- Thu hồi hoặc tái sử dụng các thành phần flo và cacbon.
- Dùng làm chất trợ dung trong luyện thép.
- Dùng làm nhiên liệu bổ sung trong sản xuất xi măng.
- Dùng làm nhiên liệu trong nồi hơi tầng sôi.
- Phá hủy xianua trong dung dịch ở nhiệt độ và áp suất cao.
- Xay, nghiền, trộn với CaSO_4 , sau đó phun vào lò để phá hủy xianua và liên kết với flo ở dạng CaF_2 .

XỈ BỌT

Xỉ bọt là sản phẩm phụ chủ yếu của quá trình nấu chảy nhôm. Xỉ bọt được hình thành ở bề mặt kim loại nóng chảy do kim loại lỏng phản ứng với khí lò. Có tới 5% kim loại nóng chảy chuyển vào xỉ bọt. Xỉ bọt có thể chứa tới 75% nhôm tự do ở dạng các hạt rất nhỏ mắc kẹt trong oxit nhôm và phụ thuộc vào kim loại nấu chảy là thỏi hoặc kim loại vụn ; nó có thể chứa chì, cadimi hoặc crôm. Các công nghệ đã sử dụng phải xử trí một cách an toàn vật liệu này.

Nhôm trong xỉ bọt thường được thu hồi bằng cách nấu chảy trong lò quay chạy dầu hoặc chạy khí, hoặc trong lò điện hồ quang. Các muối khác nhau được cho thêm vào có vai trò như lớp bảo vệ chống oxi hóa và do đó tăng số lượng nhôm thu hồi. Việc xử lý này sản sinh ra xỉ bọt thứ sinh chứa oxit nhôm, các muối, các tạp chất và một số lượng nhỏ nhôm.

XỬ LÝ QUẶNG SUNFUA

Mở đầu	63
Thu hồi hoặc loại bỏ SO_2	64
Cải tiến công nghệ hiện hành	65
Cải biến công nghệ hiện hành	65
Loại bỏ mà không ô nhiễm môi trường	65
Sử dụng	65
Thủy ngân trong khí lò	68
Hành vi trong nhà máy H_2SO_4	69
Khử khỏi khí	70
Khử khỏi axit	77
Các vấn đề khác	79
Luyện chì	79
Luyện đồng	79
Tóm tắt	79

MỞ ĐẦU

Khi thu hồi đồng, chì, kẽm, niken và thủy ngân từ quặng sunfua của chúng, SO_2 được tạo ra với số lượng lớn, đặc biệt là khi các quặng này chứa một số lượng rõ rệt pyrit và pyrotit. Các vấn đề liên quan đến quá trình này như sau :

- Khoảng 30% khí này hiện nay được sử dụng để sản xuất $\text{H}_2\text{SO}_4^{(*)}$, lượng còn lại thải ra ngoài khí quyển. SO_2 được thải đi vì nồng độ của nó trong khí thải chỉ 1 – 2%, quá thấp để có thể sử dụng trực tiếp sản xuất axit. Hàng triệu tấn SO_2 từ nguồn này được thải ra môi trường mỗi năm.

(*) Nhà máy kẽm điện phân Thái Nguyên đang được xây dựng. Khí SO_2 từ quặng sunfua sẽ được sử dụng để sản xuất H_2SO_4 (ND).

- Quặng sunfua thường chứa một lượng nhỏ thủy ngân, asen, selen và telur. Các tạp chất này hoặc đi vào khí công nghệ được sử dụng để sản xuất H_2SO_4 , hoặc thải ra khí quyển. Trong cả hai trường hợp đều có khả năng đi vào chu kỳ dinh dưỡng. Do đó, các công việc phải được triển khai để đối phó với sự nguy hiểm này, bởi vì các kim loại này có tính độc cao.
- Việc xử lý các tinh quặng sunfua chì và thủy ngân cần được quan tâm đặc biệt. Trong trường hợp của chì, tinh quặng này bị oxi hóa trong máy thiêu kết ở nhiệt độ cao tạo ra sản phẩm thiêu kết có thể nạp vào lò đứng. Khí quyển xung quanh thiết bị này bị nhiễm chì. Trong trường hợp của thủy ngân, tinh quặng sunfua được xử lý trong lò quay và hơi thủy ngân được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ. Khí quyển xung quanh toàn nhà máy bị nhiễm thủy ngân.

THU HỒI HOẶC LOẠI BỎ SO_2

Đã có nhiều cố gắng để giải quyết vấn đề này nên cũng có nhiều công trình nghiên cứu vì mục đích này. Tuy nhiên, muốn thúc đẩy các quá trình nhằm giải quyết vấn đề SO_2 bằng mục đích hóa lỏng hoặc tạo khí xả giàu SO_2 thích hợp cho sản xuất H_2SO_4 thì phải tạo nên thị trường SO_2 lỏng hoặc thị trường axit ở gần bên cạnh. Vì tính quan trọng của vấn đề, cần có sự cân nhắc giữa việc thay đổi công nghệ hiện hành với việc tìm kiếm phương pháp mới, không sản sinh ra SO_2 . Các phương pháp sản sinh ra lưu huỳnh nguyên tố sẽ là lý tưởng, bởi vì lưu huỳnh dễ lưu kho, chuyên chở rẻ và có thể chuyển thành SO_2 hoặc H_2SO_4 một cách dễ dàng khi cần thiết. Về phương diện này, phương pháp thủy luyện có triển vọng được áp dụng vì nó là con đường duy nhất dẫn đến lưu huỳnh nguyên tố một cách trực tiếp. Các nỗ lực để giải quyết vấn đề SO_2 thường theo các hướng sau đây.

CẢI TIẾN CÔNG NGHỆ HIỆN HÀNH

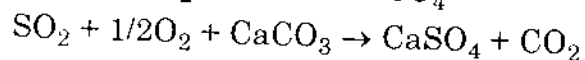
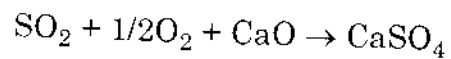
- Cải tiến công nghệ sản xuất axit sunfuric để khí lò luyện chỉ chứa 1% SO₂ thay vì khí lò thông thường (≈ 10% SO₂).
- Cải tiến công nghệ hỏa luyện hiện có để SO₂ tỏa ra là ít nhất, ví dụ, thu gom có hiệu quả khí tỏa ra khi chuyển hóa sten trắng, hoặc sử dụng lò điện thay lò phản xạ.

CẢI BIẾN CÔNG NGHỆ HIỆN HÀNH

Trong trường hợp này nồng độ SO₂ trong khí ra sẽ cao và việc thu hồi là có lợi về kinh tế, ví dụ, oxi hóa sunfua bằng oxi sạch hoặc không khí giàu oxi.

LOẠI BỎ MÀ KHÔNG Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

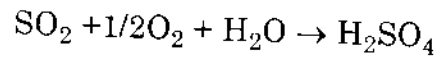
Điều này có thể thực hiện bằng cách hấp phụ bởi một chất rắn, ví dụ, CaO hoặc CaCO₃ để tạo ra CaSO₄ :



Khó khăn của đề xuất này là phải xử lý một số lượng lớn chất rắn, phải dùng đến khoảng 3 tấn đá vôi và phải thải trên 4 tấn CaSO₄ khi cần loại bỏ 1 tấn lưu huỳnh.

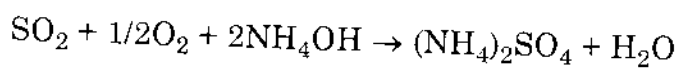
SỬ DỤNG

- Chuyển thành H₂SO₄ loãng bằng cách oxi hóa có xúc tác trong pha nước :



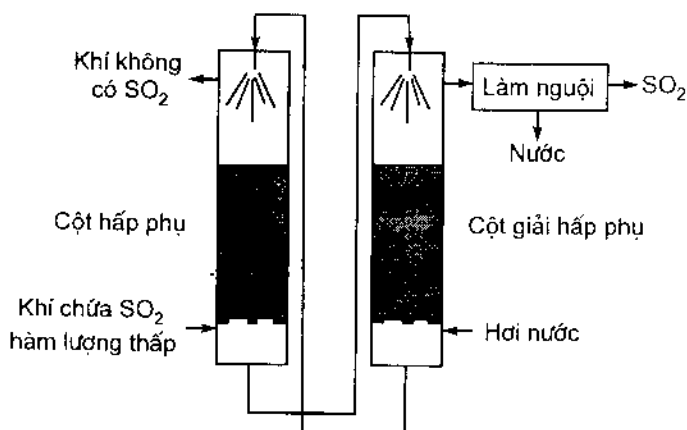
Mn²⁺ hoặc Fe²⁺ được dùng làm chất xúc tác. Axit được sản xuất ra là H₂SO₄ 10 – 15%, có thể được làm đậm đặc đến 70% bởi hệ thống tuần hoàn và đốt chìm.

- Hấp phụ trong hydroxit amôn rồi đưa ra thị trường ở dạng phân bón :



Phương án của công nghệ này là chuyển SO_2 có chất xúc tác thành SO_3 , sau đó phun hơi NH_3 vào dòng khí để tạo ra các tinh thể nhỏ mịn sunfat amôn, được tách ra bằng bộ lọc túi vải.

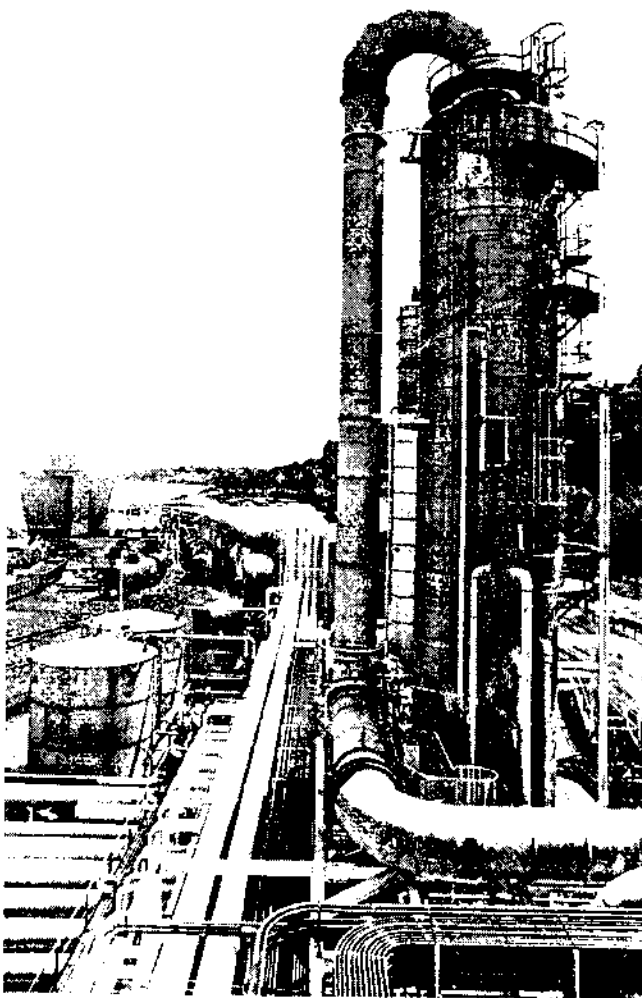
- Hấp phụ chọn lọc SO_2 bởi một chất lỏng hoặc một chất rắn mà các chất này có khả năng giải hấp phụ trong những điều kiện khác để nhận được SO_2 ở dạng đậm đặc có thể hóa lỏng hoặc dùng sản xuất H_2SO_4 . Nước là chất hấp phụ rẻ tiền, độ hòa tan của SO_2 là 228 g/l ở 0°C , và 5,8 g/l ở 90°C . Để hấp phụ 1 tấn SO_2 cần khoảng 1 tấn nước. Chất hấp phụ hiệu quả hơn là dimetyl anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (điểm sôi 194°C), và nó đã được dùng trong công nghiệp (các hình 5.1 và 5.2). Tributyl photphat ($\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ (điểm sôi 178°C ở 27 mmHg), cũng đã được đề nghị. Các chất rắn được đề nghị gồm than củi hoạt tính (hấp phụ $\approx 380 \text{ cm}^3/\text{g}$ ở 15°C) và xêolit tổng hợp (alumosilicat natri). Khi dùng than củi, việc tái sinh thực hiện nhờ cách rửa bằng nước để tạo ra H_2SO_4 loãng. Trong trường hợp dùng xêolit, nung đến $360 - 375^\circ\text{C}$, theo giả thiết là để đuổi SO_2 .



Hình 5.1. Làm đậm đặc SO_2 bằng quá trình hấp phụ – giải hấp phụ

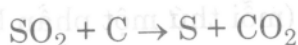
- Tương tác với một chất rắn hoặc một chất lỏng, sau đó được xử lý theo nhiều bước để sản sinh ra H_2S , chất dễ dàng chuyển đổi thành lưu huỳnh nguyên tố. Các chất phản ứng được đề nghị là : aluminat natri rắn, dung dịch nước của xitrat natri, hỗn hợp nóng

chảy $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (mỗi thứ một phần ba, điểm nóng chảy 397°C). Trong hệ này, khí lò chứa một lượng nhỏ SO_2 và lượng dư oxi lớn, kết hợp lại để tạo thành sunfat kiềm, sau đó nó phản ứng với hydro để tái sinh chất phản ứng và đồng thời tạo ra H_2S .

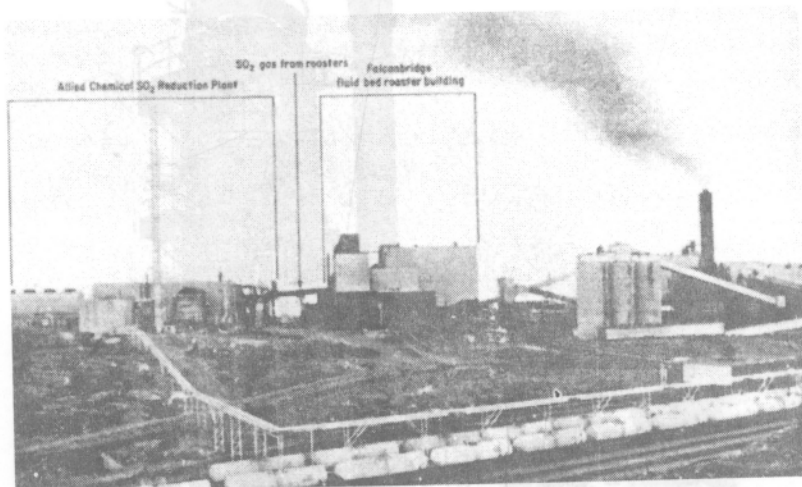


Hình 5.2. Tháp hấp phụ ở nhà máy luyện đồng Asarco's Tacoma thu hồi SO_2 thích hợp cho hóa lỏng.

- Hoàn nguyên bằng cacbon hoặc khí tự nhiên tạo ra lưu huỳnh nguyên tố. Đây là cách lý tưởng để loại bỏ SO_2 ; tuy nhiên, bước cô đặc trước của SO_2 là cần thiết. Việc hoàn nguyên ở 1200°C xảy ra theo các phản ứng sau :



Một nhà máy đã được xây dựng gần Sudbury ở Canada để hoàn nguyên SO_2 thành lưu huỳnh nguyên tố, nhưng đã đóng cửa có lẽ vì lý do kinh tế (hình 5.3).



Hình 5.3. Nhà máy Allied Chemical thu hồi lưu huỳnh nguyên tố từ SO_2 sinh ra từ các cơ sở thiêu sunfua ở Falconbridge. Các xe thùng chở lưu huỳnh xuống tàu.

THỦY NGÂN TRONG KHÍ LÒ

Khi quặng sunfua được oxi hóa trong nhà máy luyện kim, một số vi lượng tạp chất kim loại bay hơi. Ví dụ, thủy ngân, asen, selen và telur thường dễ bay hơi nhất. Một số trong chúng, ví dụ, asen, selen và telur sẽ ngưng tụ khi khí được làm nguội và được thu hồi cùng với bụi trong bộ lọc bụi túi vải và bộ thu bụi tĩnh điện. Còn, thủy ngân thì không, bởi vì áp suất riêng phần của nó trong pha khí nhỏ.

Hàm lượng thủy ngân trong tinh quặng sunfua vào khoảng 100 – 300 ppm. Mặc dù lượng này tương đối nhỏ, nhưng với một

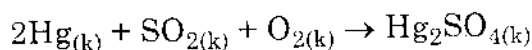
lượng lớn tinh quặng được xử lý hàng năm thì nó phải được quan tâm. Số lượng hiện thời của thủy ngân cần giải quyết vào khoảng 20 ngàn tấn, bằng lượng tiêu thụ của kim loại này trên thế giới. Các tinh quặng này hoặc được oxi hóa hoàn toàn ở nhiệt độ cao để sản sinh ra oxit, như trường hợp của tinh quặng sunfua chì và sunfua kẽm, hoặc được oxi hóa một phần để sinh ra sten, như trường hợp của tinh quặng sunfua niken và sunfua đồng. Trong cả hai trường hợp, sunfua thủy ngân có trong quặng đều bay hơi thành dạng hơi thủy ngân trong pha khí SO_2 . Nồng độ của thủy ngân trong pha hơi vào khoảng từ 40 đến 80 ppm.

Khi khí SO_2 chuyển thành axit, khoảng một nửa thủy ngân trong pha khí sẽ đi vào axit. Vì phần lớn axit này được tiêu thụ trong công nghiệp phân bón, cho nên có nguy hiểm là thủy ngân trong axit có thể đi vào dây chuyền liên quan đến thực phẩm.

HÀNH VI TRONG NHÀ MÁY H_2SO_4

Hình 5.4 nêu lên sơ đồ tổng quát chế tạo H_2SO_4 từ SO_2 nhận được khi xử lý tinh quặng sunfua⁽¹⁾.

Khoảng một nửa thủy ngân được tìm thấy ở lớp lắng của bộ lọc khí Venturi và phần còn lại làm nhiễm bẩn khí sản xuất ra. Lý do ở chỗ, khi khí ngội đi sẽ tạo ra một ít sunfat thủy ngân theo phản ứng :

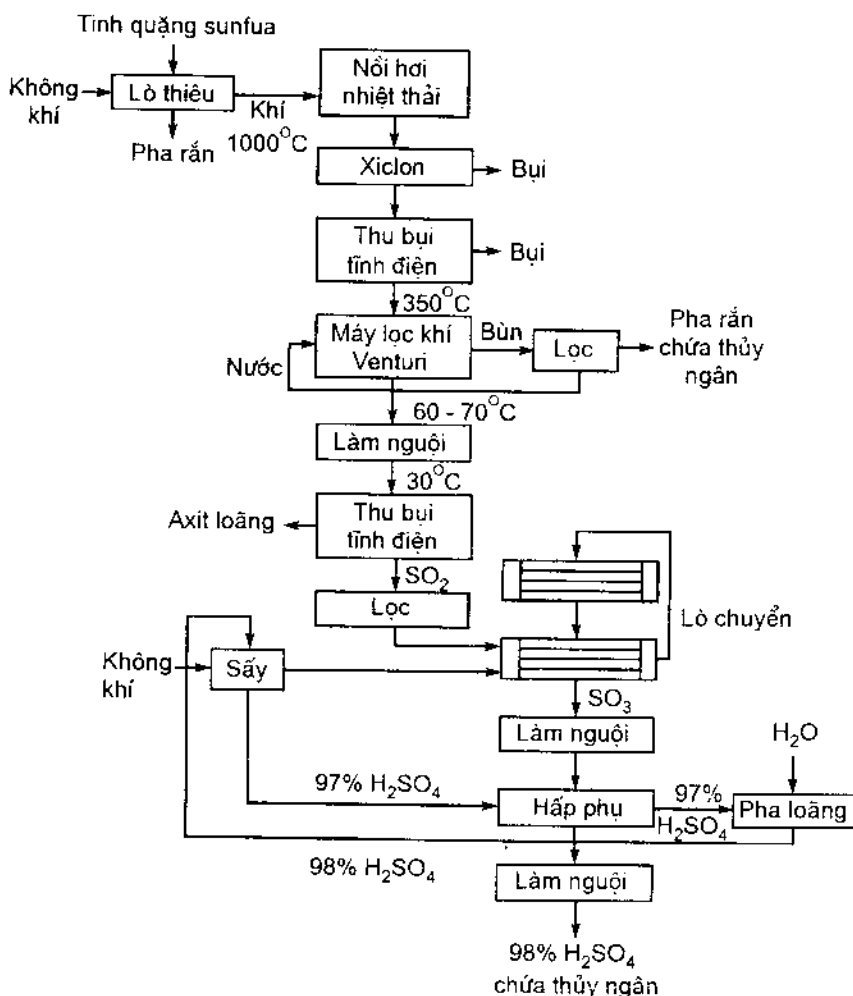


Bởi vì dung dịch được tuần hoàn trong tháp rửa, cho nên nó sẽ bão hòa Hg_2SO_4 và xảy ra kết tủa.

Sự có mặt của thủy ngân trong tinh quặng sunfua đã được biết từ năm 1902 ở Đức, nơi mà thủy ngân ăn mòn các buồng chì khi đó dùng để sản xuất axit sunfuric từ tinh quặng sunfua kẽm ;

(1) Axit sunfuric chế tạo từ lưu huỳnh nguyên tố thì không chứa thủy ngân bởi vì hàm lượng thủy ngân trong lưu huỳnh thiên nhiên là rất nhỏ.

cũng đã tìm được các giọt thủy ngân trong các buồng chì⁽¹⁾. Chì có độ hòa tan cao trong thủy ngân (1,47%). Hiện nay đã có thể loại bỏ thủy ngân khỏi khí SO_2 hoặc khỏi axit.



Hình 5.4. Phân bố lưu huỳnh khi sản xuất H_2SO_4 từ tinh quặng sunfua.

KHỬ KHỎI KHÍ

Để khử thủy ngân khỏi khí phải làm lạnh xuống tối thiểu đến -10°C để ngưng tụ kim loại lỏng. Nhưng điều này không kinh tế

(1) Selen lần đầu tiên được phát hiện trong bùn của buồng chì ở Thụy Điển năm 1817.

bởi vì phải xử lý một số lượng lớn khí và hệ thống làm lạnh lại đắt tiền. Các phương pháp dùng để khử thủy ngân khỏi khí lò có thể được chia thành hai nhóm : phương pháp lọc – hấp phụ và phương pháp lọc – kết tủa.

- Phương pháp lọc – hấp phụ

Phương pháp này chỉ thích hợp cho nồng độ thủy ngân thấp, khoảng 1 mg/m^3 và có thể thu hồi 90% thủy ngân.

– *Bộ lọc cacbon*. Quá trình này dựa vào sự hấp phụ trên cacbon hoạt tính, thông thường nó chỉ hấp phụ lượng thủy ngân bằng 10 – 12% trọng lượng bản thân (hình 5.5). Để hấp phụ có hiệu quả, nhiệt độ của tháp hấp phụ không được quá 50°C . Việc hoạt hóa cacbon sẽ đạt kết quả bằng cách cho khí 100% SO_2 đi qua.

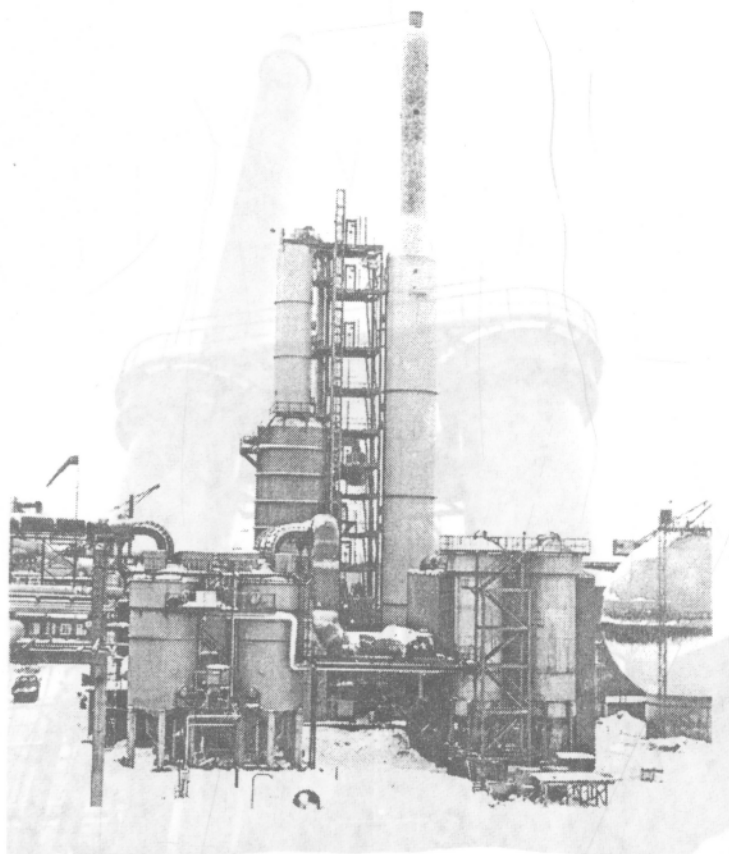


Hình 5.5. Bộ lọc than gỗ khử thủy ngân khỏi khí SO_2 (Boliden, Thụy Điển).

– *Bộ lọc selen.* Trong phương pháp này, một loại vật liệu trợ xộp được nhúng vào axit selenic, sau đó sấy khô và dùng làm chất lọc khí. Selen đỏ vô định hình được kết tủa khi khí đi qua bộ lọc, theo phản ứng :



Selen kết tủa ở lỗ xộp và tiến hành phản ứng với thủy ngân tạo thành HgSe. Linh kiện lọc liên tục hấp phụ thủy ngân cho đến khi nồng độ thủy ngân đạt đến 10 – 15%. Khi đạt tới giá trị này, bộ lọc được xử lý bằng các phương pháp đã biết để thu hồi thủy ngân và tái sinh selen để dùng lại. Hình 5.6 là một cơ sở lọc selen ở Thụy Điển, còn hình 5.7 là một bộ phận của bộ lọc này.



Hình 5.6. Bộ lọc khử thủy ngân khỏi khí SO₂

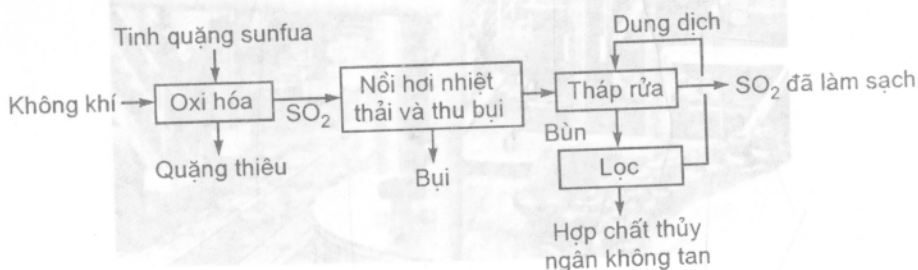
để sản xuất SO₂ lỏng (Boliden, Thụy Điển).



Hình 5.7. Bộ lọc selen ở Boliden.

- Phương pháp lọc – kết tủa

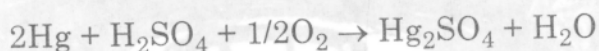
Phương pháp này thích hợp để xử lý số lượng lớn thủy ngân trong dòng khí (800 mg/m^3). Phương pháp này dựa vào sự tạo thành hợp chất thủy ngân không tan có thể khử ở dạng bùn trong tháp rửa. Sau đó, có thể lọc bùn này để thu hồi hợp chất thủy ngân và tuần hoàn dung dịch (hình 5.8). Các hợp chất thủy ngân không tan có thể được tạo thành do các phản ứng của thủy ngân với H_2SO_4 đậm đặc, selen nguyên tố vô định hình, dung dịch clorua thủy ngân, H_2S và hỗn hợp tioxianat natri – sunfua natri.



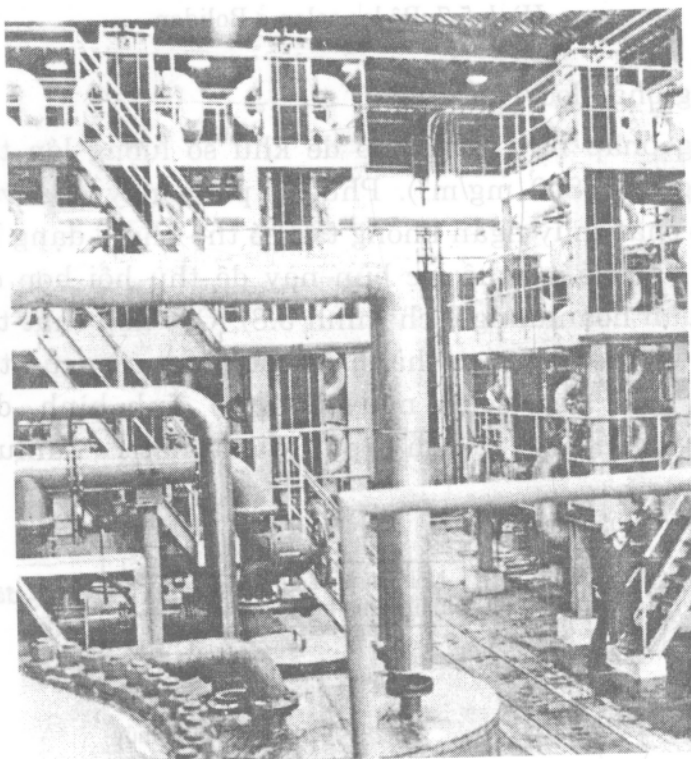
Hình 5.8. Công nghệ thu hồi thủy ngân từ khí lò nung theo phương pháp lọc – kết tủa.

– *Phương pháp axit sunfuric.* Theo phương pháp này, khí được làm nguội trong nồi hơi nhiệt thải, sau đó bụi được thu hồi trong xyclon và bộ thu bụi tĩnh điện. Tiếp theo, khí ở 350°C được làm nguội trong thiết bị trao đổi nhiệt đến khoảng 200°C bằng cách

dùng H_2SO_4 làm môi chất trao đổi nhiệt. Khí lại được đưa vào tháp rửa với cùng loại axit, ở $150 - 200^\circ\text{C}$, axit này chuyển thủy ngân nguyên tố thành sunfat theo phản ứng :



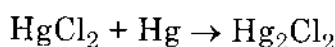
Axit được tuần hoàn và trở nên bão hòa Hg_2SO_4 . Kết quả là, các tinh thể Hg_2SO_4 kết tủa và được tách ra ở thiết bị cô đặc. Bởi vì khí lò chứa hơi nước, nó sẽ làm loãng axit và làm cho nó kém hiệu quả nếu xét dưới góc độ làm chất sunfat hóa, cho nên, cần phải chọn nhiệt độ và nồng độ axit tối ưu (hình 5.9) : đó là H_2SO_4 85 – 90% và ở $150 - 200^\circ\text{C}$.



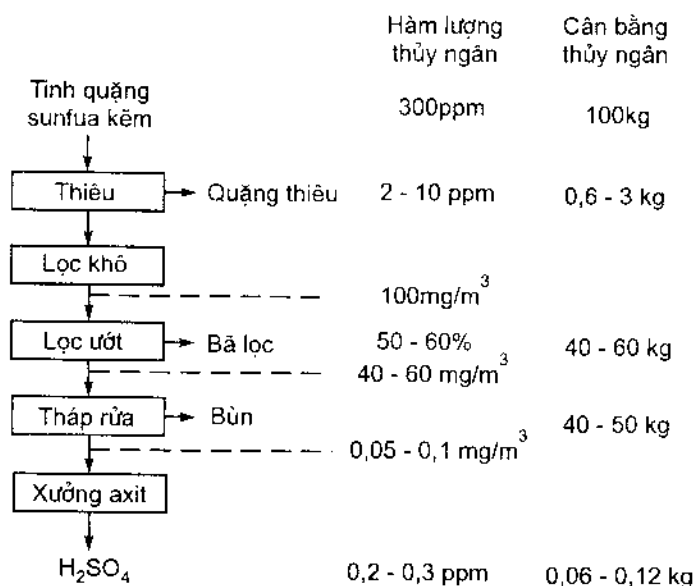
Hình 5.9. Bộ trao đổi nhiệt ở xưởng khử thủy ngân Kokkola, Phần Lan.

– *Tháp rửa selen.* Quá trình này dựa vào thực tế là, nếu mức selen nguyên tố vô định hình trong nước rửa tuần hoàn ở lưu trình tháp rửa khí được duy trì, thì việc khử thủy ngân khỏi khí sẽ có hiệu quả, miễn là bùn chứa selen hoạt tính được tuần hoàn theo tốc độ thích hợp.

– *Phương pháp clorua thủy ngân*. Phương pháp này dựa vào cơ sở oxi hóa hơi thủy ngân bằng clorua thủy ngân (II) ở 30 – 40°C và kết tủa ra clorua thủy ngân (I) theo phản ứng :

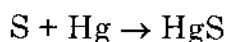
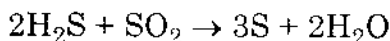


Đây là phương pháp được dùng rộng rãi nhất. Hình 5.10 nêu lên cân bằng thủy ngân của quá trình này.



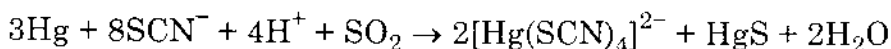
Hình 5.10. Khử thủy ngân khỏi khí lò thiêu theo phương pháp clorua thủy ngân.

– *Phương pháp sunfua hydro*. Theo phương pháp này HgS được kết tủa từ dòng khí bằng cách phun một lượng có kiểm soát sunfua hydro vào dòng khí, do xảy ra các phản ứng sau :

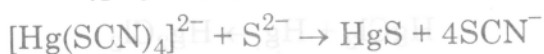


Sunfua thủy ngân tiếp theo được thải vào hệ thống lọc khí.

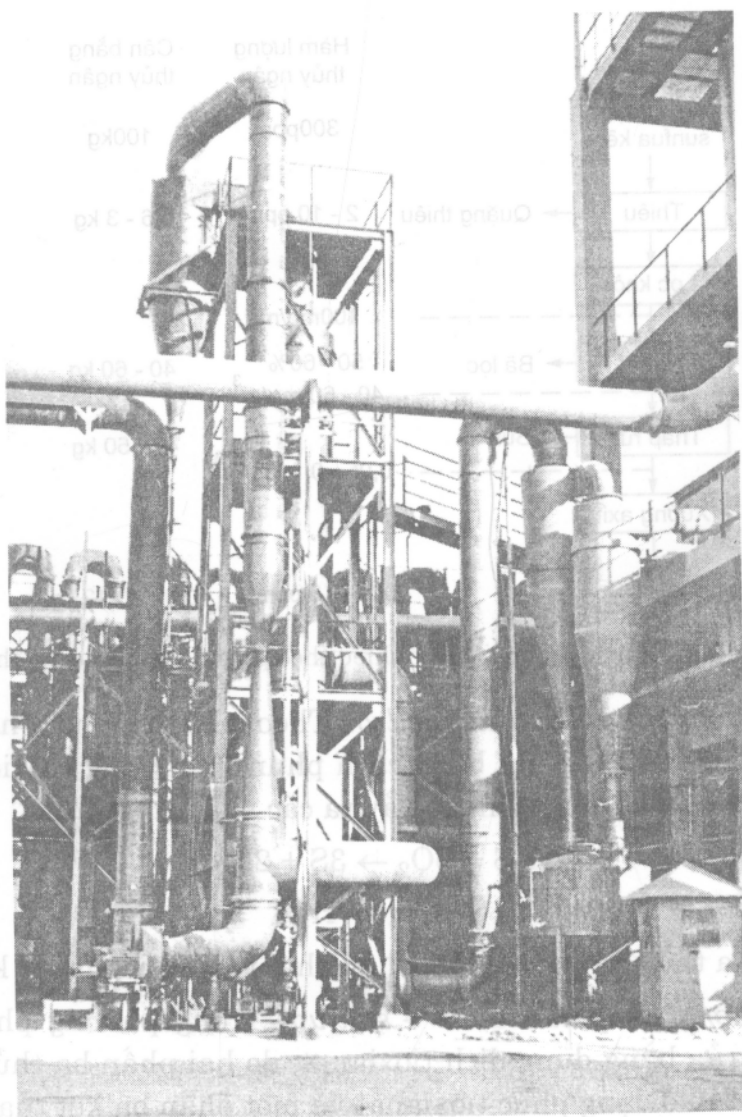
– *Phương pháp tioxianat – sunfua*. Trong phương pháp này khí được rửa bằng dung dịch tioxianat, do hai phần ba thủy ngân được hòa tan ở dạng phức tioxianat và một phần ba kết tủa ở dạng HgS theo phản ứng tổng quát :



Để đạt được kết tủa hoàn toàn thủy ngân ở dạng HgS và đồng thời tái sinh dung dịch tioxianat natri, phải cho vào dung dịch một lượng sunfua natri hợp tỷ lệ để xảy ra phản ứng sau :



Sau khi lọc bỏ HgS, dung dịch được tuần hoàn trở lại (hình 5.11).

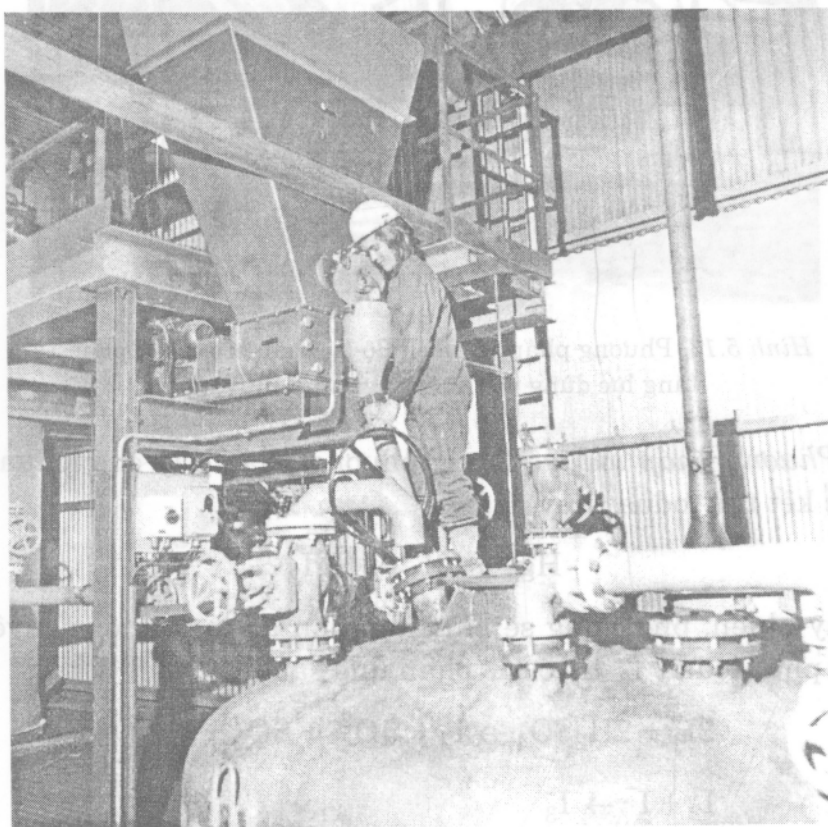
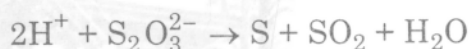


Hình 5.11. Tháp khử thủy ngân ở Almaden,
Tây Ban Nha, dùng phương pháp tioxianat – sunfua (CENIM).

KHỬ KHỎI AXIT

Việc khử thủy ngân khỏi H_2SO_4 dựa trên cơ sở sự kết tủa của nó ở dạng sunfua và iodua. Có thể nhận được sản phẩm chứa dưới 1 ppm Hg.

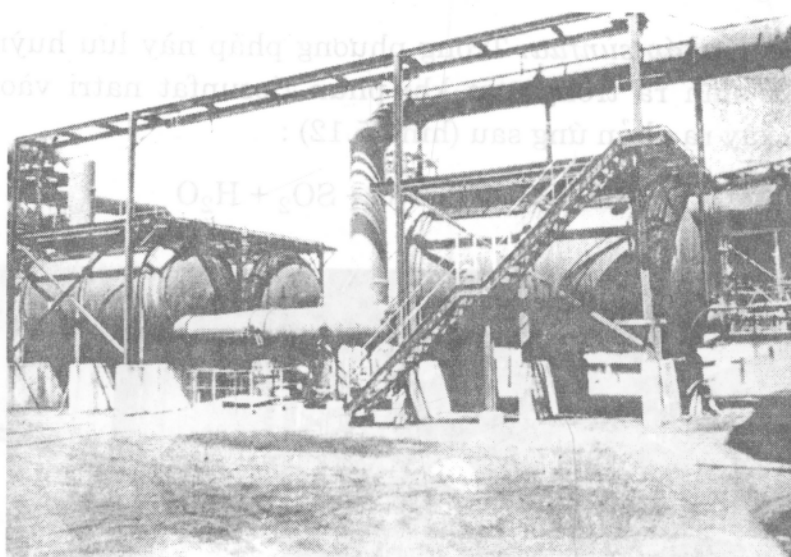
- *Phương pháp sunfua.* Trong phương pháp này lưu huỳnh thể keo được sinh ra trong axit khi phun tiosunfat natri vào dung dịch, do xảy ra phản ứng sau (hình 5.12) :



Hình 5.12. Định lượng tiosunfat để khử thủy ngân khỏi H_2SO_4 (Boliden).

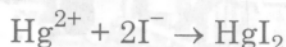
Sau đó lưu huỳnh thể keo phản ứng với thủy ngân để tạo ra sunfua thủy ngân rồi được lọc ra. Nồng độ của axit phải dưới 85%, bởi vì nồng độ cao hơn thì lưu huỳnh nguyên tố bị oxi hóa tới SO_2 .

Do đó quá trình này thích hợp cho axit dùng để sản xuất phân bón. Ngoài ra, định lượng tiosunfat phải khoảng $0,5 \text{ kg/m}^3$ axit để nhận được các tinh thể HgS dễ lọc (hình 5.13). Khi dùng định lượng cao hơn, sẽ kết tinh ra HgS hạt mịn, khó lọc.

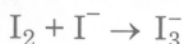
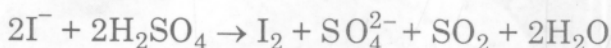


Hình 5.13. Phương pháp St-Joe : Bộ lọc than cốc có sợi polieste tăng lực dùng để thu gom sunfua thủy ngân.

• *Phương pháp iotđua.* Trong phương pháp này cho iotđua kali vào để kết tủa iotđua thủy ngân :



Tuy nhiên, phản ứng sẽ phức tạp hơn do tạo ra iot nguyên tố và ion phức iotđua I_3^- theo các phản ứng sau :



Sau đó iotđua thủy ngân được tách ra bằng cách lọc và axit đã làm sạch được thổi không khí vào để khử bỏ SO_2 hòa tan và iot không phản ứng được hình thành theo các phương trình nêu trên.

Việc kết tủa HgI_2 thích hợp với nồng độ axit cao và nhiệt độ thấp. Với nồng độ 93% H_2SO_4 ở 0°C sẽ được hiệu suất cao, trong khi với nồng độ 10% H_2SO_4 ở nhiệt độ phòng sẽ không kết tủa, và hiệu suất thấp với 98% H_2SO_4 ở 75°C .

CÁC VẤN ĐỀ KHÁC

LUYỆN CHỈ

Xỉ bột chứa chủ yếu là asenua niken được tạo ra khi luyện tinh quặng chì trong lò quạt gió, được xem như là chất thải. Vật liệu này dễ tạo ra asin khi lưu kho do có độ ẩm.

LUYỆN ĐỒNG

Tinh quặng tuyển nổi sunfua đồng được luyện trong lò phản xạ để tách đất đá phi quặng ra dạng xỉ, còn sunfua đồng ở dạng sten. Lò dùng than làm nhiên liệu. Trong quá trình này không tránh khỏi việc hình thành một lượng nhỏ SO_2 và nồng độ của nó trong khí thải khoảng 0,1 – 0,2%. Ở nồng độ này, nếu thu hồi SO_2 sẽ không kinh tế. Đó là một trong những lý do phải đóng cửa phần lớn các lò loại này và thay thế bằng các thiết kế có hiệu quả hơn, coi chính tinh quặng sunfua là nhiên liệu. Kết quả là SO_2 trong khí thải tăng lên 50 – 60% và có thể thu hồi có hiệu quả.

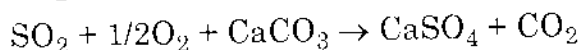
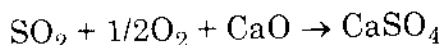
TÓM TẮT

Các vấn đề

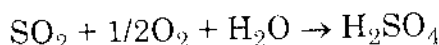
- Một lượng lớn SO_2 được hình thành khi xử lý quặng sunfua. Chỉ 30% được dùng để sản xuất H_2SO_4 , số còn lại bị xả vào khí quyển.
- Quặng sunfua thường chứa một số lượng nhỏ thủy ngân, asen, selen và telur. Các tạp chất này hoặc đi vào khói công nghệ được dùng sản xuất H_2SO_4 , hoặc xả ra ngoài khí quyển.

Thải bỏ và sử dụng SO₂

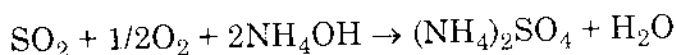
- Ở dạng sunfat canxi :



- Sử dụng dưới dạng axit loãng :

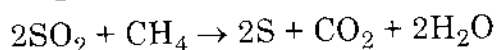
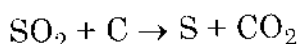


- Sử dụng để sản xuất phân bón :

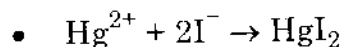
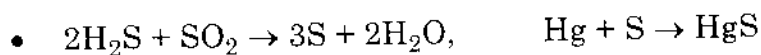
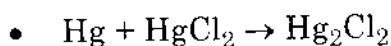
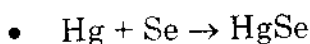
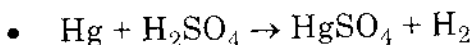


- Làm giàu bằng các phương pháp hấp phụ hoặc hấp phụ - giải hấp phụ

- Hoàn nguyên bằng than hoặc khí thiên nhiên



Khử thủy ngân trong khí lò luyện



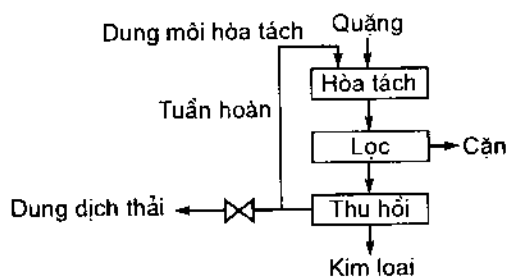
Chương Sáu

CÁC QUÁ TRÌNH THỦY LUYỆN : VÀNG, ĐỒNG, VÀ KẼM

Mở đầu	81
Vàng	82
Amalgam hóa	82
Xianua hóa	82
Quặng khó luyện	83
Đồng và kẽm	84
Xi măng hóa	84
Điện phân	84
Tóm tắt	85

MỞ ĐẦU

Lưu trình thủy luyện điển hình đặt ra hai vấn đề về chất thải có thể là nguồn gây ô nhiễm (hình 6.1).



Hình 6.1. Các nguồn có thể gây ô nhiễm trong nhà máy thủy luyện.

- **Cặn.** Đây là pha rắn hạt mịn, có thể chứa dung dịch kéo theo và các cấu tử hòa tan.
- **Dung dịch thải.** Dung dịch này được chuyển ra khỏi lưu trình hòa tách để giữ cho các tạp chất ở mức độ cho phép.

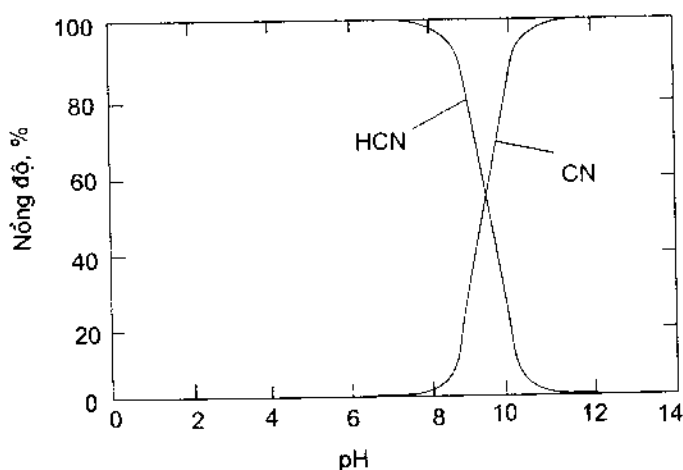
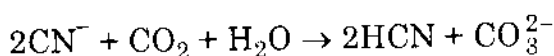
VÀNG

AMANGAM HÓA

Quặng vàng thường được xử lý bằng phương pháp amangam hóa để thu hồi các hạt vàng lớn. Quá trình này là nguy hiểm do tính độc của thủy ngân. Đòi hỏi phải quản lý nghiêm ngặt để tránh nước thải chứa thủy ngân tràn vào dòng chảy, hoặc bay hơi vào khí quyển khi tách vàng từ amangam theo phương pháp chưng. Phương pháp này đã bị loại bỏ hoàn toàn, trừ vùng Amazon hãy còn sử dụng bất hợp pháp.

XIANUA HÓA

Xianua natri và kali đã được dùng trên một thế kỷ để thu hồi vàng và bạc từ quặng của chúng. Dung dịch xianua có độc tính cao. Độ kiềm trong dung dịch xianua để hòa tách phải được khống chế cẩn thận để tránh xảy ra việc giải phóng HCN ra môi trường bởi khí CO₂ theo phương trình (hình 6.2) :



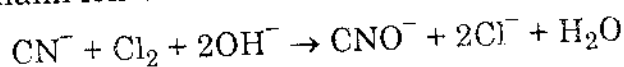
Hình 6.2. Khả năng tạo thành khí HCN trong hòa tách vàng.

Thực tế phổ biến ở các máy nghiền xianua là phân bố từng phần xianua theo thời gian để tránh việc tập trung tạp chất, vì

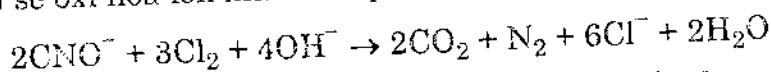
chúng có thể gây cản trở cho các bước hòa tách. Dung dịch thải sẽ không bao giờ được xả vào dòng chảy mà không xử lý trước bởi vì tính độc cực kỳ của nó. Thường dùng các phương pháp thải bỏ sau đây :

- Dùng khí clo, H_2O_2 , ôzôn hoặc các chất oxi hóa khác để oxi hóa

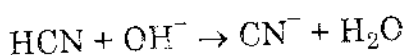
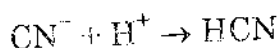
CN^- thành ion CNO^- không độc :



Clor dư sẽ oxi hóa ion xianat tiếp theo thành CO_2 và nitơ :



- Axit hóa để giải phóng HCN, sau đó HCN bị hấp thụ trở lại trong kiềm tạo thành xianua kiềm tuần hoàn :



Đồng và sắt trong dung dịch ở dạng xianua sẽ kết tủa ra feroxianua đồng. Các ion kim loại còn lại trong dung dịch axit, sau đó được kết tủa bằng $Ca(OH)_2$ và được thải bỏ một cách an toàn.

Có khuynh hướng thay xianua bằng hóa chất không độc như tiourê, $(H_2N)_2C = S$. Nhưng chưa được áp dụng ở quy mô công nghiệp.

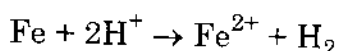
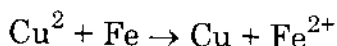
QUẶNG KHÓ LUYỆN

Quặng vàng khó luyện là loại quặng không thể hòa tách bằng dung dịch xianua vì vàng xuất hiện ở dạng các hạt nhỏ mịn bị giam hãm trong mạng tinh thể của khoáng pyrit và arsenopyrit. Quặng như vậy phải thiêu để oxi hóa sunfua và giải phóng vàng để có thể hòa tan bằng dung dịch xianua. Công nghệ này ngày nay không được chấp nhận vì As_2O_3 và SO_2 là các sản phẩm oxi hóa làm ô nhiễm môi trường. Công nghệ được dùng hiện nay xử lý các quặng này trong dung dịch nước ở nhiệt độ và áp suất cao trong ôtocla để oxi hóa các khoáng sunfua, giải phóng vàng, làm cho arsen ở dạng arsenat sắt có hại nằm lại trong cặn còn sunfat được kết tủa ở dạng thạch cao.

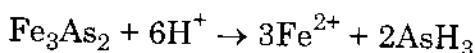
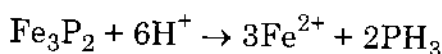
ĐỒNG VÀ KẼM

XI MĂNG HÓA

Quặng đồng phẩm chất thấp được hòa tách bằng H_2SO_4 loãng, và đồng được thu hồi từ dung dịch này bằng cách dùng mạt sắt để kết tủa, quá trình này gọi là ximăng hóa, xảy ra các phản ứng sau :



Các phản ứng này kèm theo việc giải phóng một số lượng nhỏ PH_3 và AsH_3 bởi vì mạt sắt thường chứa một lượng nhỏ photpho và asen ở dạng fotfua và asenua. Các khí độc thoát ra theo các phản ứng sau :

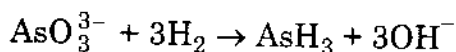


Công nghệ này hiện nay đã được thay bằng chiết ly đồng bằng dung môi hữu cơ, tiếp theo là điện phân. Đồng sạch được sản xuất ra mà không cần dùng mạt sắt.

ĐIỆN PHÂN

Khi điện phân đồng, dung dịch thải của chất điện phân được tháo liên tục để giữ cho tạp chất trong dung dịch ở giới hạn cho phép. Dung dịch này chứa sunfat đồng, axit sunfuric và các tạp chất như niken, asen, ...

Bước đầu tiên trong việc xử lý dung dịch này là thu hồi đồng bằng điện phân, dùng cực dương không tan. Quá trình này có khả năng tạo ra asin do trong dung dịch có asen :



Để vượt qua khó khăn này, dung dịch được chiết ly asen bằng dung môi hữu cơ trước khi điện phân.

Tình hình tương tự xảy ra khi điện phân kẽm từ dung dịch sunfat kẽm. Dung dịch này cũng phải được làm sạch hoàn toàn arsen để tránh việc tạo ra asin ở cực âm.

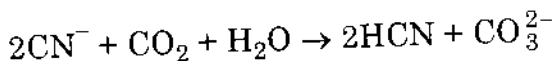
TÓM TẮT

Cặn thải

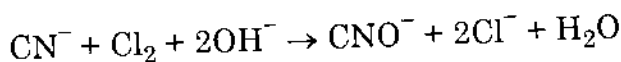
Dung dịch thải

Xử lý quặng vàng

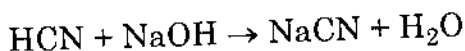
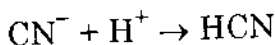
- Amangam hóa đã thôi không dùng nữa, do các vấn đề liên quan tới sử dụng thủy ngân
- Độ kiềm trong dung dịch xianua phải được duy trì cẩn thận để tránh giải phóng ra HCN do CO_2 trong khí quyển :



- Loại bỏ xianua bằng cách :
 - Oxi hoá thành xianat không độc :



- Axit hóa và thu hồi :



- Quặng vàng liên kết với aseno pyrit, FeAsS , có thể gây ô nhiễm do arsen.

Xử lý quặng đồng và quặng kẽm

- Có khả năng tạo thành fotfin và asin khi kết tủa đồng bằng mạt sắt.
- Có khả năng tạo thành asin khi điện phân đồng và kẽm.

QUẶNG PHÓNG XẠ

Mở đầu	86
Phóng xạ tự nhiên	88
Rađi và rađon	88
Phóng xạ do kali	89
Luật phân hủy	89
Cường độ phóng xạ	90
Phân hủy hoàn toàn	92
Cân bằng phóng xạ	94
Phân hủy quặng uran	95
Bãi thải	96
Tóm tắt	98

MỞ ĐẦU

Phóng xạ xảy ra trong môi trường có thể là :

- *Tự nhiên.* Đó là do sẵn có một lượng vết nguyên tố phóng xạ trong đá nóng chảy và trong đại dương (bảng 7.1). Khi nồng độ của các nguyên tố này cao ở một vùng nào đó chúng tạo thành mỏ quặng, từ đó có thể luyện lấy nguyên tố phóng xạ một cách kinh tế.
- *Nhân tạo.* Đó là do các sản phẩm phân hạch của uran, hoặc là từ chất thải của lò phản ứng hạt nhân, hoặc là từ các mảnh vỡ của bom nguyên tử.

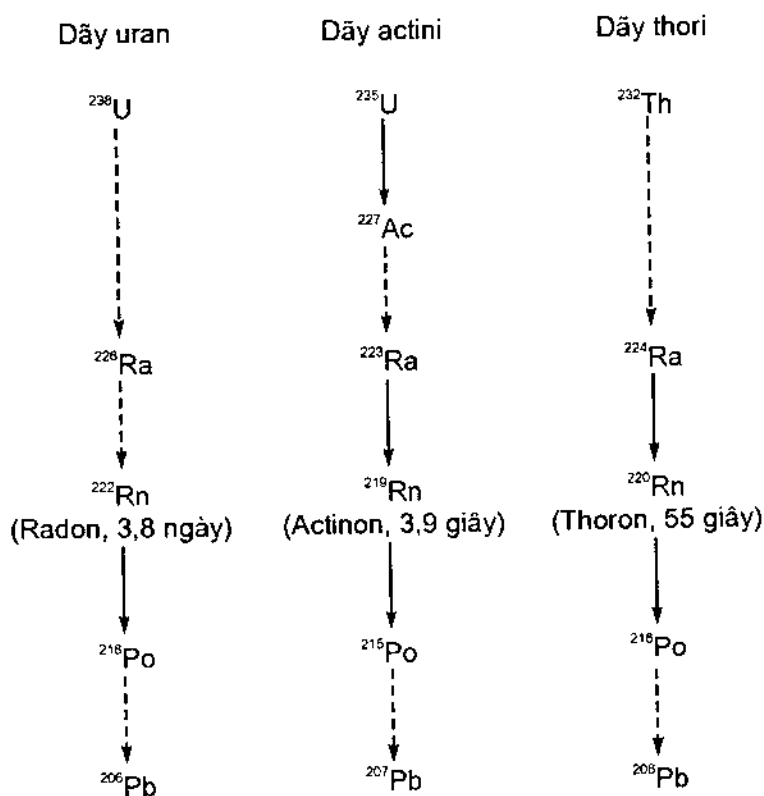
Từ năm 1944 đến nay hàng trăm quả bom nguyên tử đã nổ. Kết quả là, môi trường bị nhiễm các sản phẩm phân hạch phóng xạ. Các sản phẩm phân hạch có chu kỳ bán hủy ngắn như iốt ($t_{1/2} = 8$ ngày) thì đã phân hủy, còn loại có chu kỳ bán hủy dài như xêzi ($t_{1/2} = 27$ năm) vẫn còn được nhận dạng trong nước mặt và đất. Các mảnh vỡ của bom nguyên tử bay tới tận tầng bình lưu và lưu thông quanh trái đất, rơi xuống dần dần theo mưa.

Bảng 7.1.

**TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ
GẶP TRONG TỰ NHIÊN**

Hạt nhân	Thành phần đồng vị, %	Chu kỳ bán hủy, năm	λ , năm ⁻¹
Uran 238	99,28	$4,5 \times 10^9$	$1,54 \times 10^{-10}$
Uran 235	0,715	$7,13 \times 10^8$	$0,7 \times 10^{-10}$
Radô 226		1600	$4,39 \times 10^{-4}$
Kali 40	0,01	$1,4 \times 10^9$	$4,9 \times 10^{-10}$
Thori 232	100	$2,2 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{-11}$

Có đến 0,7% trong uran trong quặng thiên nhiên trước kia gọi là actino – uran, vì từ đó sản xuất ra actini, đó là dãy Actini. Các sản phẩm phân hủy phóng xạ trung gian : Bi, Pb, Tl.



Hình 7.1. Nguyên tố phóng xạ trong quặng uran và thori.

PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

Phóng xạ tự nhiên là do uran và thori và các sản phẩm phân hủy của chúng (hình 7.1) gây nên.

RADI VÀ RADON

Radi là sản phẩm phân hủy của uran. Khi có trong nước uống nó sẽ kết tủa cùng với canxi trong xương và thực hiện các tác động phá hủy trên mô xương khi các sản phẩm phân hủy. Một khi kết tủa trong xương, nó nằm lại đó một thời gian không giới hạn. Giới hạn cho phép tối đa trong cơ thể là 0,1 microgam. Trong nước uống giới hạn cho phép tối đa là 4×10^{-5} $\mu\text{g/l}$, và trong không khí là 8×10^{-9} $\mu\text{g/l}$.

Radi phân hủy cho khí phóng xạ có chu kỳ bán hủy ngắn. Radi 226 từ uran sản sinh ra radon, chu kỳ bán hủy 3,8 ngày ; radi 223 từ actini cho actinon, có chu kỳ bán hủy 3,9 giây ; và radi 224 từ thori sản sinh ra thoron, là một đồng vị khác của radon, có chu kỳ bán hủy là 55 giây. Các khí này phân hủy tiếp để cho các chất phóng xạ cho đến kết cục nhận được các đồng vị chẵn bền vững. Việc phát ra các bức xạ anpha, beta, gamma từ quặng phóng xạ có thể là không nguy hiểm do độ phóng xạ thấp. Nguy hiểm là ở chỗ hít thở phải khí phóng xạ radon và đồng vị của nó là thoron và actinon. Vì chu kỳ bán hủy ngắn nên, một khi các khí này vào phổi chúng sẽ kết tủa ngay tức khắc các sản phẩm phân hủy phóng xạ của chúng ở dạng bột mịn, gây hư hại lớn cho các tế bào.

Khai thác hầm lò quặng phóng xạ là đặc biệt nguy hiểm bởi vì có khí phóng xạ trong mỏ. Nồng độ của chúng tức khắc tăng mạnh sau khi nổ mìn. Do vậy, việc tăng cường thông gió trong mỏ là rất cần thiết.

Uran và thori thường được thu hồi từ quặng của chúng bằng cách hòa tách dùng axit sunfuric. Tính chất hóa học của các kim loại này là khác nhau, theo các sản phẩm phân hủy của chúng, như, trong khi uran và thori sunfat hòa tan trong nước thì sunfat

radi lại không hòa tan, do đó nằm lại trong cặn dạng bột và được tích lại qua nhiều năm. Bột này sẽ tỏa radon ra môi trường, và nếu gió thổi, thì bột cặn phóng xạ có thể bị phân tán đi xa, gây nên nguy hiểm cho khu vực.

PHÓNG XẠ DO KALI

Quặng kali (hỗn hợp của KCl, K₂CO₃ và các khoáng khác) là phóng xạ do chứa chứa đồng vị ⁴⁰K (xuất hiện đến 0,01% trong nguyên tố này). ⁴⁰K phân hủy theo sơ đồ :

- 90% bằng cách thoát điện tử : $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + e$
- 10% bằng cách thu điện tử : $^{40}\text{K} + e \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \gamma$

Quặng kali ít nguy hiểm vì điện tử thoát ra theo sơ đồ thứ nhất là vô hại, còn acgon sản sinh ra theo sơ đồ thứ hai thì không phóng xạ.

LUẬT PHÂN HỦY

Quá trình phân hủy tuân theo quan hệ :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

nghĩa là, tốc độ phân hủy tỷ lệ thuận với số nguyên tử N của nguyên tố phân hủy ở thời điểm đó, còn λ là hằng số phân hủy. Dấu âm chứng tỏ sự giảm về số lượng. Sau khi tích phân ta được quan hệ sau :

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t$$

trong đó :

N_0 : số nguyên tử ban đầu ;

N : số nguyên tử ở thời điểm t.

Khi N bằng một nửa số lượng ban đầu N_0 , thời gian cần để đạt đến điều kiện này được gọi là chu kỳ bán hủy, $t_{1/2}$. Chu kỳ bán hủy có quan hệ với hằng số phân hủy như sau :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln 2 = \frac{0,693}{\lambda} = \text{const}$$

Chu kỳ bán hủy không phụ thuộc vào lượng nguyên tố phóng xạ ban đầu. Phạm vi giá trị của phương trình trên rất rộng, bởi vì nó được áp dụng cho các quá trình phân hủy cực kỳ nhanh ($t_{1/2} = 10^{-6}$ giây) cũng như cho các quá trình phân hủy cực kỳ chậm ($t_{1/2} = 10^{11}$ năm). Bởi vì một nguyên tử gam của nguyên tố bất kỳ chứa $6,022 \times 10^{23}$ nguyên tử, do đó N cũng có thể biểu thị bằng nguyên tử gam. Hằng số phân hủy λ biểu thị cho khả năng phân hủy. Ví dụ, hằng số phân hủy của thori là $4,2 \times 10^{-11}$ năm⁻¹; do đó $1/\lambda = 2,4 \times 10^{10}$ hoặc chỉ 1 trong số $2,4 \times 10^{10}$ nguyên tử thori phân hủy trong 1 năm.

CƯỜNG ĐỘ PHÓNG XẠ

Trước khi xuất hiện hàng loạt các đồng vị phóng xạ nhân tạo, radi 226 đã trở thành mẫu chuẩn so sánh để đo độ phóng xạ. Mặc dù là nguyên tố tương đối hiếm nhưng muối của nó có thể được chuẩn bị với số lượng lớn và độ sạch cao. Chu kỳ bán hủy dài của nó cho phép chuẩn bị mẫu chuẩn thay đổi chậm theo thời gian và có thể hiệu đính sự phân hủy một cách chính xác. Thực nghiệm trực tiếp chỉ ra rằng, mỗi giây trong 1 gam radi có $3,71 \times 10^{10}$ nguyên tử phân hủy. Mỗi nguồn cho số lượng phân hủy này trong 1 giây được gọi là *cường độ phóng xạ* 1 curi. *Curi*⁽¹⁾, tên gọi tỏ lòng trân trọng đối với Marie Curie, là đơn vị để đo lượng vật liệu phóng xạ. Nó được định nghĩa là lượng vật liệu phóng xạ sẽ sản sinh ra $3,71 \times 10^{10}$ phân hủy trong một giây. Một phân hủy trong

(1) Tương tự : Đơn vị tốc độ của một con tàu được gọi là *knot* : vào khoảng 2km/h.

Đơn vị dòng điện là *ampe* : dòng $6,28 \times 10^{18}$ điện tử (1 culông) trong một giây.

Đơn vị năng lượng là *sức ngựa* : đó là công làm nâng trọng lượng 150 pounds qua khoảng cách 220 feet trong 1 phút, nghĩa là 550 feet – pounds trong 1 giây.

một giây được gọi là *Becquerel*, để tỏ lòng tôn trọng nhà vật lý học người Pháp Henri Becquerel. Curi được viết tắt là Ci, là đơn vị tương đối lớn. Do đó các đơn vị khác nhỏ hơn được dùng và nêu ở bảng 7.2. Becquerel viết tắt là Bq.

Bảng 7.2. CÁC ĐƠN VỊ CƯỜNG ĐỘ PHÓNG XẠ

Đơn vị	Ký hiệu	Giá trị
Mili curi	mCi	10^{-3} Ci
Micro curi	μ Ci	10^{-6} Ci
Nano curi	nCi	10^{-9} Ci
Pico curi	pCi hoặc $\mu\mu$ Ci	10^{-12} Ci

Tốc độ phân hủy của chất phóng xạ được gọi là *cường độ phóng xạ* A của chất đó, nghĩa là :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N = A$$

Cường độ phóng xạ riêng A_{sp} là cường độ phóng xạ tính cho 1 gam của chất đồng vị sạch. Đối với 1 gam của nguyên tố, $N = 6,022 \times 10^{23}$ /nguyên tử lượng.

Do đó :

$$A_{sp} = \frac{6,002 \times 10^{23}}{\text{Nguyên tử lượng}} \times \lambda, \text{ dps/g}$$

Bởi vì $3,71 \times 10^{10}$ dps = 1 Ci, ta có :

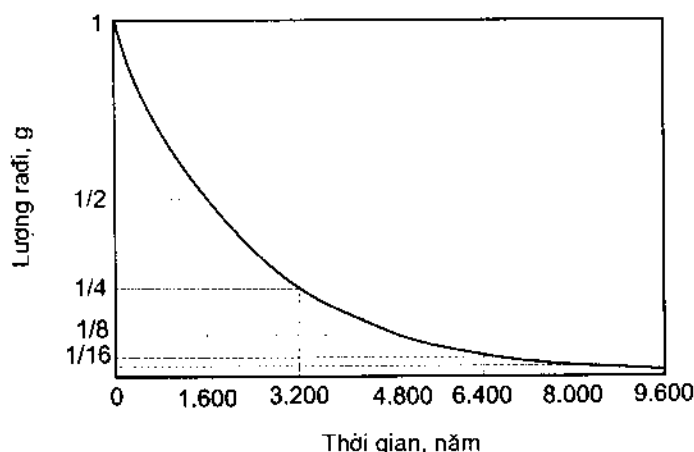
$$\begin{aligned} A_{sp} &= \frac{6,022 \times 10^{23}}{3,71 \times 10^{10} \times \text{Nguyên tử lượng}} \times \lambda, \text{ Ci/g} \\ &= \frac{1,13 \times 10^{13}}{\text{Nguyên tử lượng}} \times \frac{1}{t_{1/2}}, \text{ Ci/g} \end{aligned}$$

Từ quan hệ trên có thể thấy rằng cường độ phóng xạ riêng của chất phóng xạ tỷ lệ nghịch với chu kỳ bán hủy của nó (biểu thị bằng giây). Như vậy, các chất phóng xạ có chu kỳ bán hủy ngắn là những chất có hoạt tính mạnh hơn, ngược lại, các chất có chu kỳ bán hủy dài là những chất có hoạt tính yếu hơn. Vì lý do này, kim

loại phóng xạ uran sạch có chu kỳ bán hủy $4,5 \times 10^9$ năm thực tế là không phóng xạ bởi vì tất cả các sản phẩm phân hủy có chu kỳ bán hủy ngắn hơn như radon, poloni, v.v... góp phần vào độ phóng xạ của uran đã được khử trong quá trình thu hồi và tinh luyện⁽¹⁾. Độ phóng xạ riêng của nó bằng :

$$\frac{1,13 \times 10^{13}}{238 \times 4,5 \times 10^9 \times 365,25 \times 29 \times 3600} \text{Ci hay } 0,3 \mu\text{Ci}$$

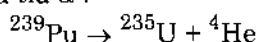
PHÂN HỦY HOÀN TOÀN



Hình 7.2. Đường cong phân hủy phóng xạ của ^{226}Ra .
Chu kỳ bán hủy ≈ 1600 năm.

Hình 7.2 trình bày đường cong phân hủy của radi. Bảng 7.3 nêu lên số phần trăm nguyên tố phóng xạ còn lại phụ thuộc vào chu kỳ bán hủy. Có thể thấy rằng, sau 6,5 chu kỳ bán hủy, hãy còn khoảng 1% vật liệu phóng xạ, trong khi đó, sau 10 chu kỳ bán

- (1) Mặt khác, việc sử dụng plutoni phải rất cẩn thận và thường làm trong các hộp khô, bởi vì plutoni tạo ra các lớp oxit không bền, có thể làm nhiễm môi trường xung quanh. Việc hít bụi đã nhiễm oxit này sẽ gây nên các vấn đề về sức khỏe vì plutoni phát ra tia α :



và khi plutoni vào trong phổi sẽ phá hủy các tế bào (do các hạt α bắn phá). Plutoni có tính độc cao khi xâm nhập vào cơ thể.

hủy chỉ còn lại dưới 0,1%. Nói chung, một chất phóng xạ trên thực tế sẽ trở thành chất không phóng xạ sau một giai đoạn tương ứng khoảng 10 chu kỳ bán hủy. Quan hệ này cũng có thể suy ra bằng cách đặt $t = 10t_{1/2}$ vào phương trình tốc độ :

$$N = N_0 \times e^{-\lambda t}$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t = -\lambda \times 10t_{1/2} = -\ln 2^{10}$$

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024} < 0,1\%$$

Bảng 7.3. PHẦN TRĂM NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ CÒN LẠI, PHỤ THUỘC VÀO CHU KỲ BÁN HỦY

Chu kỳ bán hủy	Nồng độ còn lại so với ban đầu, %
1	50
2	25
3	12,5
4	6,25
5	3,125
6	1,5625
7	0,78125
8	0,390625
9	0,1953125
10	0,09765625

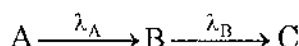
Đối với các chất có chu kỳ bán hủy dài như radi (1620 năm) sẽ cần khoảng 16000 năm để làm mất hết tính phóng xạ của nó cho tất cả các mục đích thực tế. Do đó, có thể thấy rằng, nửa gam đầu tiên của radi bị mất đi trong khoảng 1600 năm, nhưng phải đến trên 14000 năm để mất nửa khác ($16000 - 1600 = 14400$ năm).

Phương trình trên áp dụng khi một chất phóng xạ sạch bị phân hủy. Còn nếu một hỗn hợp bị phân hủy, thì đồ thị loga của cường độ phóng xạ với thời gian sẽ không còn là dạng đường thẳng

nữa, mà là đường cong. Điều này có thể được phân tích bằng toán học để tính ra hằng số phân hủy đối với mỗi cấu tử của hỗn hợp.

CÂN BẰNG PHÓNG XẠ

Xét nguyên tố phóng xạ A phân hủy thành nguyên tố B, bản thân B lại phân hủy phóng xạ thành C. Các hằng số phân hủy đối với A và B tương ứng là λ_A và λ_B :



- Khi A có chu kỳ bán hủy ngắn so với B ($\lambda_A \gg \lambda_B$). Trong trường hợp này số lượng B tăng đến cực đại và sau đó phân hủy sau cùng với chu kỳ bán hủy riêng của mình, do A phân hủy sớm hơn.
- Khi A có chu kỳ bán hủy dài hơn so với B ($\lambda_A < \lambda_B$). Trong trường hợp này số lượng A còn lại ở thời điểm t được biểu thị bởi phương trình :

$$N_{A,t} = N_{A,0} \times e^{-\lambda_A t}$$

Số lượng B còn lại ở thời điểm t được biểu thị bởi phương trình :

$$N_{B,t} = \frac{N_{A,0} \times \lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B} \times (e^{-\lambda_B t} - e^{-\lambda_A t})$$

– Sau một thời gian đủ dài số hạng $e^{-\lambda_B t}$ trở nên rất nhỏ so với $e^{-\lambda_A t}$

$$N_{B,t} = N_{A,0} \times \frac{\lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B} \times e^{-\lambda_A t} = N_{A,t} \times \frac{\lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B}$$

$$\frac{N_{B,t}}{N_{A,t}} = \frac{\lambda_A}{\lambda_A - \lambda_B} = \text{Constant}$$

nghĩa là, tỷ số các nguyên tử con so với cha mẹ là hằng số, hoặc con sẽ phân hủy với tốc độ của cha mẹ.

– Khi $\lambda_A \ll \lambda_B$ thì có thể bỏ qua λ_A trong phương trình trên, và, sau thời gian đủ dài :

$$\frac{N_{B,t}}{N_{A,t}} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{t_{1/2B}}{t_{1/2A}} = \text{const}$$

Như vậy, nếu nguyên tố phóng xạ có chu kỳ bán hủy lớn hơn nguyên tố kế bên trong dãy, thì sau thời gian đủ dài, trạng thái ổn định sẽ được thiết lập. Khi đó tỷ số giữa các lượng nguyên tố này sẽ là không đổi và bằng tỷ số giữa các chu kỳ bán hủy của chúng, nghĩa là, tốc độ tạo thành của chúng bằng tốc độ phân hủy của chúng. Các chất phóng xạ này được gọi là ở trạng thái cân bằng phóng xạ. Thuật ngữ cân bằng, tuy nhiên, dễ hình thành ấn tượng sai, bởi vì ở đây không có cân bằng theo nghĩa nhiệt động học, do phản ứng không thuận nghịch.

Điều xem xét này có thể áp dụng cho hàng loạt biến đổi :



miễn là mỗi một nguyên tố có chu kỳ bán hủy lớn hơn nhiều so với nguyên tố kế bên trong dãy.

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3$$

hoặc

$$\frac{N_1}{t_1} = \frac{N_2}{t_2} = \frac{N_3}{t_3}$$

trong đó : $t_1, t_2, t_3 \dots$ là các chu kỳ bán hủy

PHÂN HỦY QUẶNG URAN

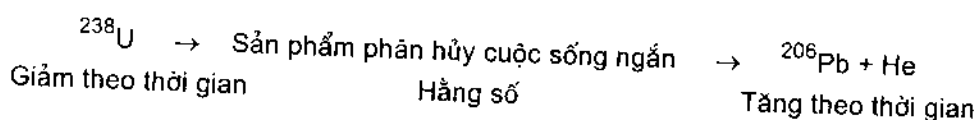
Vì chu kỳ bán hủy của uran lớn hơn nhiều so với sản phẩm con là radi, tương ứng bằng $4,5 \times 10^9$ năm và 1600 năm, tiếp theo, bằng cách dùng phương trình trên, có thể tính số lượng của radi trong cân bằng phóng xạ cho 1 gam uran :

$$N_{\text{Ra}} = \frac{t_{1/2, \text{Ra}}}{t_{1/2, \text{U}}} \times N_{\text{U}}$$

$$\frac{\text{Trọng lượng radi}}{226} = \frac{1600}{4,5 \times 10^9} \times \frac{1}{238}$$

Trọng lượng radi = $0,33 \times 10^{-6}$ g, nghĩa là, 1 g uran chứa khoảng 1/3 μ g radi, hoặc 1 tấn uran chứa khoảng một phần ba gam radi. Đó là điều mà Madame Curie đã nỗ lực và đã thành công trong việc tách lấy nguyên tố này lần đầu tiên.

Cân bằng phóng xạ trong uran có thể bị xáo trộn do thoát ra radon, hoặc do hòa tách chọn lọc của một hoặc nhiều sản phẩm con do phong hóa. Do đó, sự hiện diện một lượng theo lý thuyết của radi trong quặng uran có thể xem như một tiêu chuẩn về cân bằng phóng xạ của quặng này. Trong điều kiện cân bằng phóng xạ, mỗi nguyên tố con cũng phân hủy nhanh bằng việc tạo thành nó để cho chu kỳ bán hủy của toàn dãy bằng chu kỳ bán hủy của thành viên cha mẹ có cuộc sống dài. Điều này được minh họa trên hình 7.3 đối với uran.

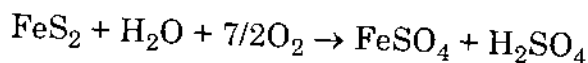


Hình 7.3. Giới thiệu "cân bằng" phóng xạ trong quặng uran.

BÃI THẢI

Tỉ lệ tinh quặng uran trong quặng của nó thường là 0,1%. Khi hòa tách quặng này lượng cặn thực tế chính bằng lượng quặng ban đầu ; điều khác nhau là cặn đã bị nghiền nhỏ, vì thế dễ bị phân tán hơn. Vấn đề của các bãi thải này là ở chỗ :

- Quặng thường chứa pyrit và nó sẽ nằm lại trong cặn. Pyrit bị oxi hóa bởi nước trong khí quyển, sản sinh ra axit sunfuric :



Axit được sinh ra sẽ phản ứng với các thành phần khoáng vật của cặn, đưa ion kim loại vào dung dịch.

Bãi thải điển hình chứa 0,6 mg radi trong 1 tấn chất rắn. Các chế độ quản lý bãi thải không được tuân thủ sẽ rất nguy hiểm, bởi vì đập chứa quặng thải có thể bị xói mòn hoặc vỡ, làm thoát quặng thải vào dòng chảy. Do đó, việc lưu giữ có kiểm soát cặn uran phải được duy trì liên tục cùng với sự hoạt động của nhà máy để bảo vệ môi trường khỏi ô nhiễm phóng xạ. Cho rằng chu kỳ bán hủy của radi là 1622 năm, thì bãi thải phải được kiểm soát mấy nghìn năm mới đảm bảo được giảm nguy hiểm phóng xạ do sự phân hủy tự nhiên của radi và các sản phẩm của nó.

Các giải pháp cho vấn đề này bao gồm :

- Phủ lên trên vật liệu thải phóng xạ một lớp đất chắc, dày tối thiểu 10m để radon sẽ phân hủy hoàn toàn theo thời gian khi nó tới bề mặt.
- Hòa tách quặng bằng axit nitric hoặc axit clohydric để hòa tan radi, sau đó kết tủa nó một cách có kiểm soát, ví dụ, bằng cách cho thêm một lượng giới hạn ion sunfat, tiếp theo là dung dịch clorua bari. Khi một lượng nhỏ sunfat radi – bari được hình thành, thì bỏ việc kết tủa có kiểm soát. Tuy nhiên, dùng các axit này sẽ tốn tiền hơn axit sunfuric.

Mối nguy hiểm phóng xạ cho môi trường không chỉ giới hạn đối với cặn xử lý quặng uran và thori. Một số quặng kim loại khác có thể chứa vết uran và thori, trong quá trình xử lý thu hồi kim loại chính thì các nguyên tố phóng xạ được loại ra cùng với cặn hoặc xỉ. Ví dụ, piroclo là quặng niobi có chứa một lượng nhỏ uran và thori ; nó được dùng chủ yếu để sản xuất niobi. Trong quá trình hoàn nguyên, xỉ nhận được sẽ chứa uran và thori. Xỉ này được lưu giữ tạm thời ở các địa điểm là một nguồn nguy hiểm gây ô nhiễm phóng xạ.

TÓM TẮT

Các vấn đề

- Khí radon phóng xạ khi hít vào sẽ kết tủa các chất rắn phóng xạ, gây tổn hại trong phổi.
- Radi, nguồn gốc của radon, thường là cặn nhận được khi xử lý quặng bằng H_2SO_4 . Cặn phát ra radon và có khả năng tán phát ra môi trường.
- Xi nhận được khi xử lý một số quặng khác có thể có tính phóng xạ do chứa vết uran và thori.

Các giải pháp

- Vật liệu thải phóng xạ cũ phải được phủ lớp đất dày ít nhất 10 m để radon hoàn toàn phân hủy khi khuếch tán tới bề mặt.
- Dùng HNO_3 và HCl thay H_2SO_4 khi hòa tách quặng phóng xạ để hòa tan radi, sau đó kết tủa và thải bỏ một cách có kiểm soát.

Chương Tám

KHOÁNG CHẤT CÔNG NGHIỆP

Than	99
Vấn đề lưu huỳnh	100
Tro	101
Kim loại vết	102
Sản sinh các oxit nitơ	102
Hóa khí và hóa lỏng	104
Khử đồng thời SO_2 và NO_2	105
Quặng photphat	105
Phương pháp axit photphoric ướt	106
Phương pháp axit photphoric nhiệt	107
Vấn đề và giải pháp khả thi	107
Inmenit	110
Phương pháp hỏa luyện	111
Phương pháp thủy luyện	112
Amiăng	113

Ngoài quặng kim loại được xử lý chủ yếu dùng cho luyện kim, một số khoáng sản phi kim loại (ở đây gọi là các khoáng chất công nghiệp), cũng được sử dụng ở nhiều dạng khác nhau trong công nghiệp. Ví dụ, than được sử dụng trong các nhà máy nhiệt điện để sản xuất điện, quặng photphat dùng làm phân bón, inmenit dùng chế tạo sắc tố trắng TiO_2 và amiăng dùng làm vật liệu xây dựng, đặc biệt là xi măng amiăng. Vấn đề ô nhiễm liên quan tới các ngành công nghiệp này sẽ được thảo luận dưới đây.

THAN

Có hai loại than : than gỗ được sản xuất bằng cách cacbon hóa gỗ và than đá gặp trong tự nhiên. Ở đây, than đá được gọi đơn giản là than. Trước khi phát triển các phương pháp khai thác than, than gỗ là nhiên liệu chủ yếu. Việc thay thế than gỗ bằng

than xảy ra khi các kỹ sư mỏ đã kiểm soát được các vấn đề như : nổ khí trong các mỏ than, thoát nước ở mỏ và thông gió mỏ một cách có hiệu quả, v.v... và vào thời điểm việc chặt cây trong rừng được bảo động bởi các nhà sinh thái.

Than là sản phẩm do các tàn dư thảo mộc bị chôn vùi và phân hóa một phần trong điều kiện ngập nước và không có không khí, đồng thời chịu sự biến đổi lâu dài của nhiệt độ và áp suất trong môi trường địa chất mà thành. Than là hỗn hợp phức tạp của các chất hữu cơ chứa cacbon, hydro, với một lượng nhỏ oxi, nitơ và lưu huỳnh, than cũng còn chứa tro, gồm trước hết là các hợp chất vô cơ bị lẫn vào khối than khi nó được tạo thành. Bảng 8.1 nêu lên những loại than quan trọng và thành phần hóa học của chúng.

Bảng 8.1. THÀNH PHẦN ĐIỂN HÌNH CỦA THAN

	Độ ẩm	Thành phần khô, %					
		C	H	O	N	S	Tro
Than bùn	91,0	58,0	5,7	35	1,0	0,1	0,2
Linhit	40,0	65,6	4,5	20,2	1,1	1,0	7,6
Than bitum non	17,1	73,8	5,1	15,2	1,6	1,0	3,3
Than bitum	2,5	78,3	4,1	1,7	1,3	3,2	11,4
Antraxit	5,5	85,6	2,0	1,4	0,8	0,6	9,6

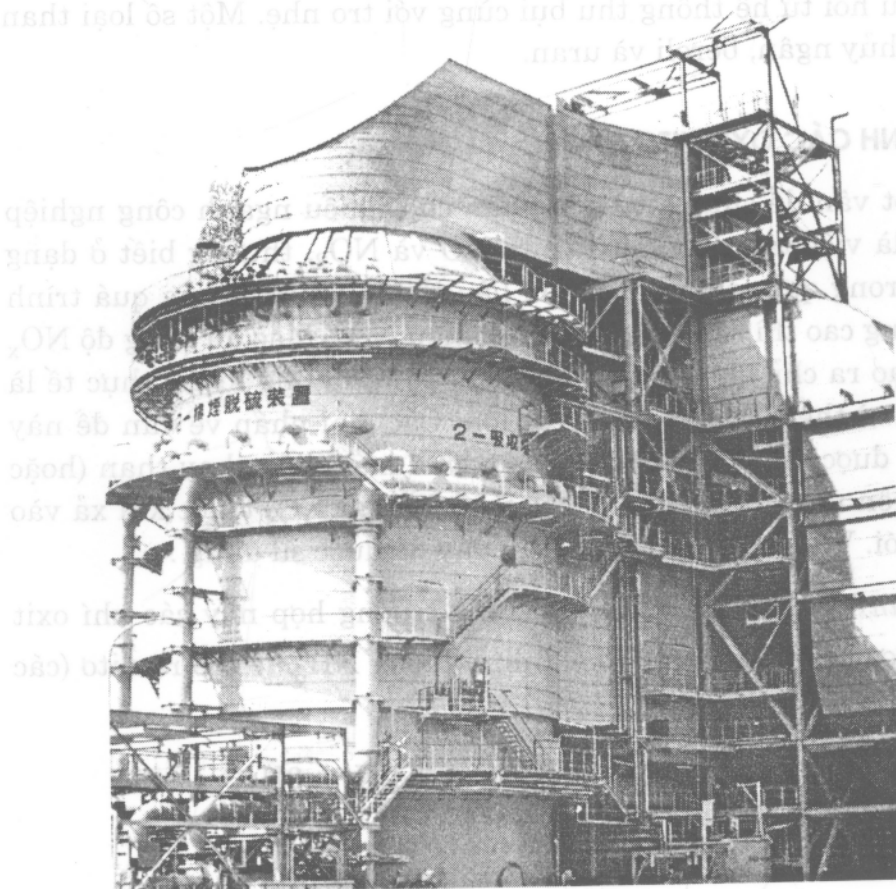
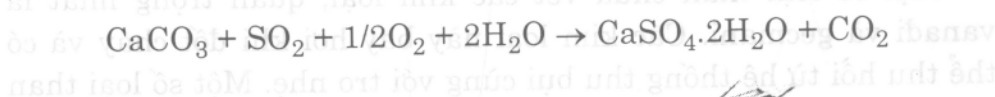
VẤN ĐỀ LƯU HUỖNH

Lưu huỳnh trong than là vấn đề đặc biệt quan trọng bởi vì nó là nguồn ô nhiễm khi than cháy và là nguồn nhiễm bản kim loại khi sản xuất kim loại. Kết quả là, có nhiều nghiên cứu nhằm khử lưu huỳnh trước khi sử dụng than. Lưu huỳnh trong than gặp ở hai dạng :

- Lưu huỳnh vô cơ – chiếm khoảng 80% lưu huỳnh tổng (chủ yếu là pyrit, và một số lượng nhỏ pirotit và sunfat canxi).
- Các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ, coi như số còn lại.

Trong khi phần lớn lưu huỳnh vô cơ có thể khử bằng phương pháp vật lý (ví dụ, phương pháp trọng lực, phương pháp từ, phương

pháp tuyến nổi v.v....) và phương pháp thủy luyện (ví dụ, oxi hóa trong nước), thì lưu huỳnh hữu cơ không khử được. Khi than cháy như nhiên liệu, lưu huỳnh sẽ tạo ra SO_2 ; nồng độ của nó trong khí ống khói khoảng 0,1%. Thông thường, SO_2 được khử trong tháp rửa với bùn lỏng chứa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hoặc CaCO_3 tạo ra thạch cao (hình 8.1) :



Hình 8.1. Tháp khử SO_2 trong nhà máy điện (Hitachi).

TRO

Chất khoáng trong than còn lại sau khi cháy ở dạng rắn gọi là "tro". Một số chất khoáng đi theo khói lò một cách cơ học gọi là bụi. Bụi này được tách trong hệ thống lọc khí và gọi là "tro nhẹ".

Tro và tro nhẹ chủ yếu là silicat nhôm và sắt. Một lượng lớn các vật liệu này được tích tụ hàng năm. Gần đây, tro nhẹ được xem là vật liệu có ích và đã thay thế một phần cát trong bê tông.

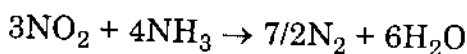
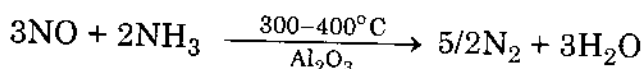
KIM LOẠI VẾT

Một số loại than chứa vết các kim loại, quan trọng nhất là vanadi và gecmani. Các kim loại này bay hơi khi đốt cháy và có thể thu hồi từ hệ thống thu bụi cùng với tro nhẹ. Một số loại than chứa thủy ngân, bereli và uran.

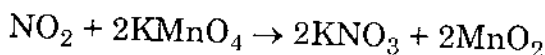
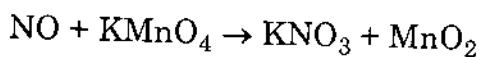
SẢN SINH CÁC OXIT NITƠ

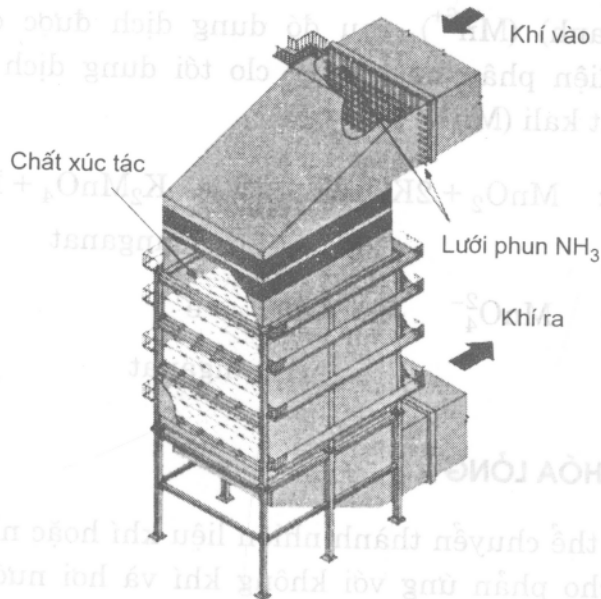
Một vấn đề chung, có góp phần của nhiều ngành công nghiệp khác, là việc tạo ra các oxit nitơ NO và NO_2 , thường biết ở dạng NO_x , trong quá trình đốt nhiên liệu than. Nhiệt độ của quá trình này càng cao thì sản sinh ra càng nhiều NO_x . Mặc dù nồng độ NO_x được tạo ra chỉ vào khoảng 10 – 200 ppm, nhưng lượng thực tế là lớn bởi vì thể tích khí xả ra rất lớn. Các giải pháp về vấn đề này đã tìm được, nhưng giá thành cao. Nhà máy điện chạy than (hoặc dầu) hiện nay được trang bị các thiết bị khử NO_x trước khi xả vào ống khói. Ví dụ, các quá trình sau đây đã được sử dụng :

- *Hoàn nguyên xúc tác khô.* Trong trường hợp này các khí oxit nitơ được hoàn nguyên bởi một định lượng NH_3 để tạo ra nitơ (các hình 8.2 và 8.3)

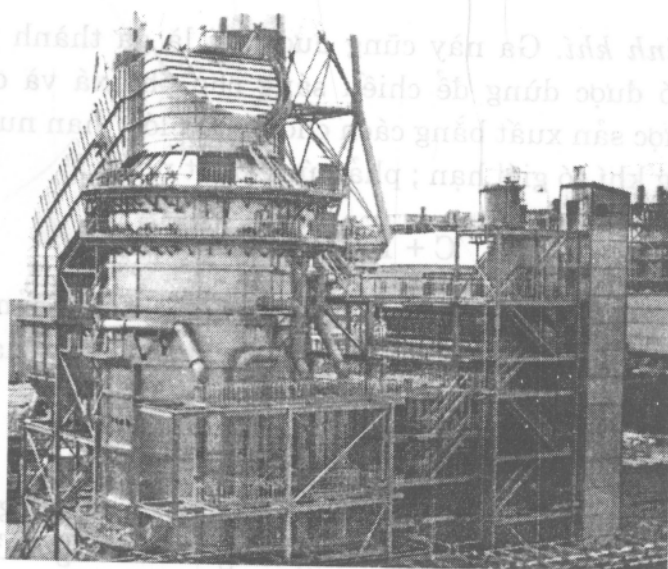


- *Oxi hóa trong tháp rửa ướt.* Trong trường hợp này dung dịch pemanganat kali sẽ oxi hóa các khí oxit nitơ, tạo thành nitrat và đioxit mangan :





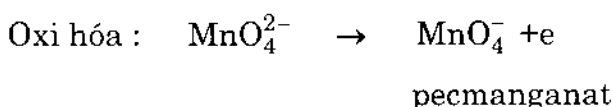
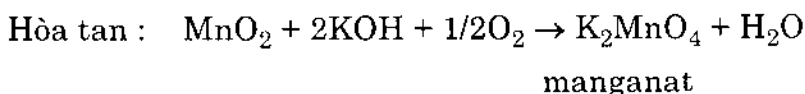
Hình 8.2. Khử NO_x từ khí ống khói bằng cách phun NH_3 (Hitachi).



Hình 8.3. Thiết bị khử các oxit nitơ (Hitachi).

Dung dịch nitrat được tách ra và tiến hành kết tinh, MnO_2 được gom lại và hòa tan trong KOH tạo ra manganat kali (dung

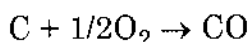
dịch màu xanh) (Mn^{6+}), sau đó dung dịch được oxi hóa hoặc bằng cách điện phân hoặc bằng clo tới dung dịch màu đỏ của pecmanganat kali (Mn^{7+}) :



HÓA KHÍ VÀ HÓA LỎNG

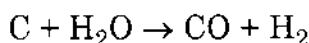
Than có thể chuyển thành nhiên liệu khí hoặc nhiên liệu lỏng bằng cách cho phản ứng với không khí và hơi nước. Trong quá trình này, hợp chất lưu huỳnh tạo thành H_2S và được khử bằng phương pháp hấp phụ – giải hấp phụ trước khi sử dụng nhiên liệu thể khí, trong khi các chất khoáng còn lại trong tro.

- *Ga lò sinh khí.* Ga này cũng được gọi là ga thành phố, vì có một thời nó được dùng để chiếu sáng cho phố xá và các hộ gia đình. Nó được sản xuất bằng cách cho đi qua lớp than nung đỏ một lượng không khí có giới hạn ; phản ứng phát nhiệt :



Ga hỗn hợp được sản xuất bằng cách này chứa khoảng 30%CO, 60% N_2 và một ít H_2 , CH_4 và H_2S . Hydro và hợp chất của chúng có trong ga là do được giải phóng từ bản thân than cũng như do có hơi nước trong không khí thổi vào.

- *Ga nước.* Ga này được sản xuất một cách công nghiệp bằng cách cho hơi nước qua lớp than nóng sáng. Phản ứng chủ yếu :

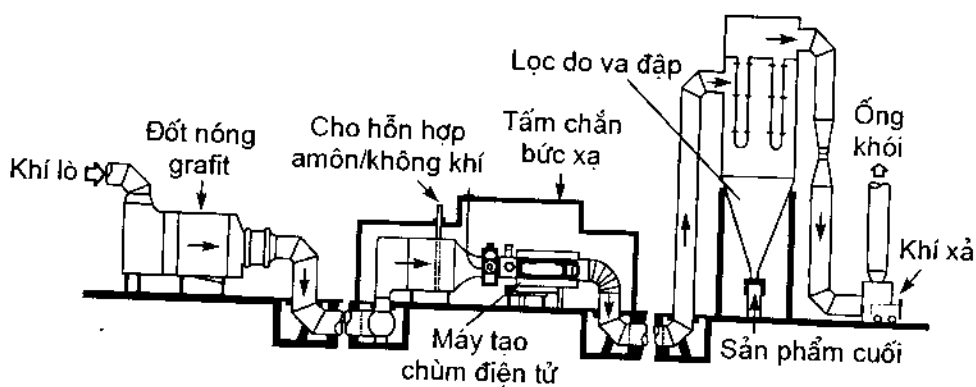


Hỗn hợp khí CO và H_2 đi qua chất xúc tác sắt tạo ra nhiên liệu lỏng và các hợp chất hữu cơ khác.

KHỬ ĐỒNG THỜI SO_2 VÀ NO_x

Khi NH_3 được phun vào dòng khí ống khói và hỗn hợp khí gặp chùm tia điện tử, sự bức xạ năng lượng cao sẽ ion hóa và kích hoạt các phân tử và nguyên tử dẫn tới hình thành các gốc tự do hoạt tính, các ion và các phân tử ở trạng thái kích hoạt. Chúng có thể phản ứng với nhau, hoặc với oxi và nước có trong hệ thống, cho các sản phẩm có thể kết tủa và thu gom lại trong hệ thống lọc khí (hình 8.4). Các thử nghiệm ở xưởng pilot đã chỉ ra rằng, gần 100% SO_2 và 85 – 90% NO_x có thể bị khử, sản sinh ra sunfat amôn và nitrat amôn, xem như sản phẩm phụ làm phân bón.

Máy tăng tốc chùm tia điện tử có mức năng lượng 300 – 800kV được dùng làm nguồn bức xạ cho mục đích này.



Hình 8.4. Loại bỏ SO_2 và NO_x từ khí lò bằng chùm tia điện tử có NH_3 .

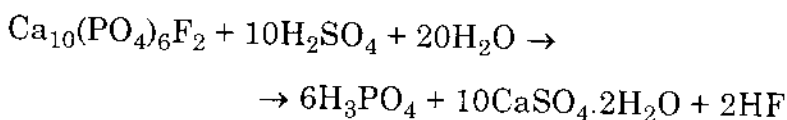
QUẶNG PHÔTPHAT

Quặng phốtphat là nguồn phốt pho tự nhiên chủ yếu. Nó tồn tại chủ yếu ở dạng hydroxyl – và fluoapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ và $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, tương ứng, hoặc hỗn hợp của cả hai, và được dùng chủ yếu để sản xuất phân bón, chất tẩy và trong công nghiệp thực phẩm. Mỗi năm, khoảng 180 triệu tấn quặng được xử lý. Nhiều

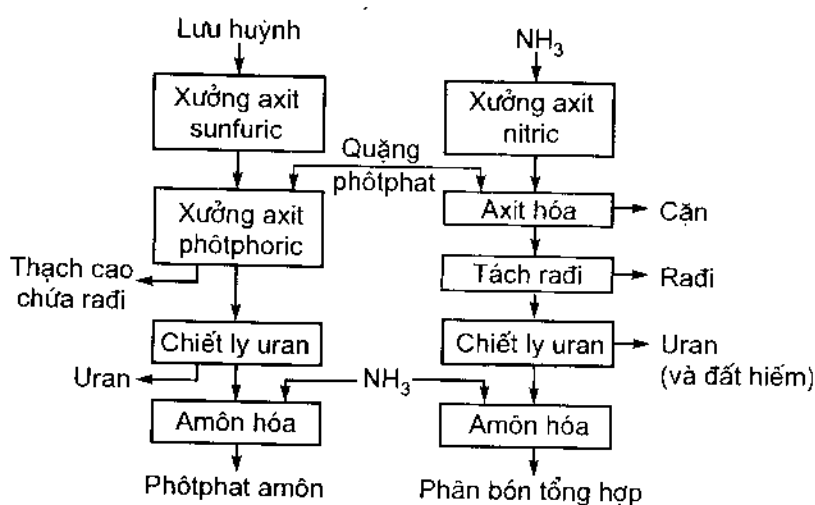
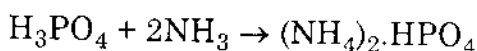
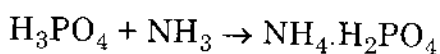
nhà máy ở ngay cạnh lò nấu chảy vì phụ thuộc vào axit sunfuric sản sinh tại đó. Có hai phương pháp xử lý loại quặng này.

PHƯƠNG PHÁP AXIT PHÔTPHORIC ƯỚT

Trong phương pháp này (hình 8.5), quặng photphat phản ứng với H_2SO_4 giải phóng axit photphoric và loại bỏ sunfat canxi, thường ở dạng thạch cao theo phản ứng :



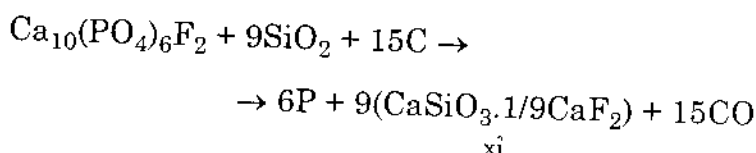
HF vào tháp rửa với nước và được thu hồi lại, một phần phản ứng với SiO_2 trong quặng và tạo ra axit fluo-silixic, H_2SiF_6 , còn lại cùng axit photphoric. Sau đó axit photphoric được làm đậm đặc bằng cách cô cho bay hơi rồi trung hòa bằng amôn, tạo ra phân bón photphat mono – amôn hoặc đi-amôn :



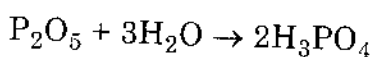
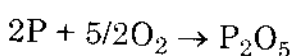
Hình 8.5. Xử lý quặng photphat bằng H_2SO_4 (trái) và bằng HNO_3 (phải) để sản xuất phân bón.

PHƯƠNG PHÁP AXIT PHÔTPHORIC NHIỆT

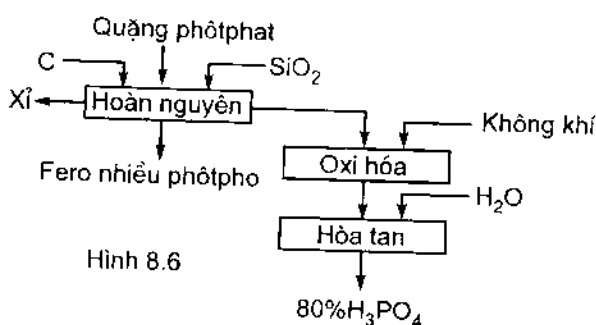
Trong phương pháp này (hình 8.6), quặng photphat được hoàn nguyên bằng than cốc trong lò điện để tạo ra photpho nguyên tố ở trạng thái hơi :



Photpho bốc hơi được ngưng tụ, sau đó oxi hóa và hòa tan trong nước tạo ra axit photphoric :



Axit photphoric nhận được có chất lượng cao được dùng làm chất tẩy và trong công nghiệp thực phẩm mà không cần làm sạch, nhưng quá trình này tốn nhiều năng lượng và liên quan đến ô nhiễm môi trường.



Hình 8.6. Sản xuất axit photphoric sạch bằng phương pháp nhiệt hoàn nguyên quặng photphat.

VẤN ĐỀ VÀ GIẢI PHÁP KHẢ THI

Vấn đề liên quan tới công nghiệp photphat chủ yếu là sự có mặt của uran và các tạp chất khác trong quặng. Ở Florida, một cơ sở sản xuất photphat chủ yếu đã phát sinh vấn đề quản lý vật liệu phụ do bản chất của mỏ quặng. Điều này có thể tóm tắt như sau.

- *Thạch cao*

Ngoài vấn đề bãi thải, thạch cao photpho cũng là chất sản sinh phóng xạ, bởi vì trong quặng có uran. Khi xử lý 1 tấn quặng photphat sẽ sản sinh ra khoảng 1,5 tấn thạch cao, chứa khoảng 30 – 40 pCi/g và là hiện thân của lượng radi có ban đầu trong quặng. Vấn đề liên quan đến thạch cao là ở chỗ nó phát xạ ra khí radon phóng xạ có chu kỳ bán hủy tương đối ngắn (3,8 ngày), và khí này tiếp tục phân hủy tạo ra chất rắn phóng xạ (poloni) nguy hiểm đối với hệ hô hấp của những người tiếp xúc. Việc sử dụng thạch cao chứa photpho làm vật liệu xây dựng hoặc sản xuất xi măng bị giới hạn vì nó sẽ làm tăng độ phóng xạ ra môi trường xung quanh. Ngoài ra, bãi thải cũng làm nảy sinh vấn đề. Việc khử radi từ thạch cao chứa fôtfo là khó khăn và có trở ngại vì quá đắt. Hơn nữa, khoảng 70% lantanit có trong quặng mất vào thạch cao. Khi dùng phương pháp hỏa luyện, thì uran và sản phẩm phân hủy của nó đi vào xỉ. Do đó, vấn đề đồ trầm trọng hơn, bởi vì xỉ là sản phẩm thải khá ổn định.

Giải pháp cho vấn đề này là dùng axit nitric đắt tiền thay thế H_2SO_4 và do đó không tạo ra thạch cao. Quá trình sử dụng công nghệ này thấy có hiệu lực và đã được dùng ở một số nơi (hình 8.5).

- *Tạp chất*

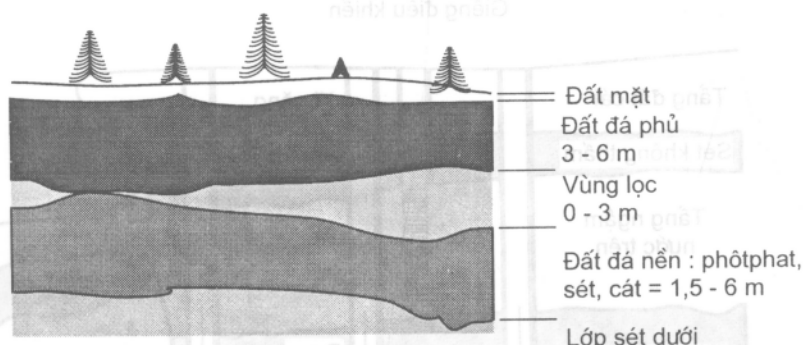
Axit photphoric đã chứa uran, lại thêm cadimi, cả hai đều độc. Bởi vì axit photphoric được dùng để sản xuất phân bón nên các kim loại này phải được khử để tránh đi vào dây chuyền liên quan đến thực phẩm. Phương pháp được ứng dụng là chiết xuất chúng bằng dung môi hữu cơ.

- *Xử lý vật liệu*

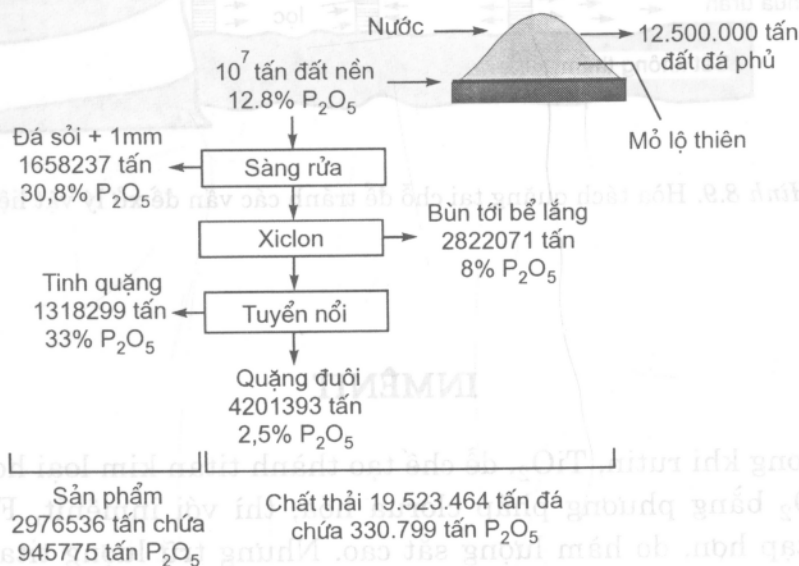
Đây là vấn đề có một không hai ở Florida, nơi sản xuất photphat lớn nhất trên thế giới. Mỏ quặng điển hình nêu trên ở hình 8.7. Phân tích khoáng vật mỏ quặng này, thành phần gần đúng như sau : 28% photphat canxi ; 6% cát silic ; 34% khoáng sét. Để sản xuất 1 tấn sản phẩm hàng hóa, phải bóc đi 4,2 tấn đất đá phủ để khai thác 3,36 tấn quặng, từ đó bằng các phương pháp vật lý và cơ học thu được tinh quặng (1 tấn), 1,4 tấn quặng đuôi và 0,95 tấn bùn thải (sét) như tóm tắt trên hình 8.8. Các vấn đề nổi bật ở công nghệ này là :

– Xử lý lượng vật liệu lớn (6,55 tấn/tấn sản phẩm) vượt khoảng cách xa, phải dùng bơm bơm vật liệu ở dạng bùn nước.

– Thời gian rất dài (hàng năm) để bùn thải lắng trong các bể chứa chuẩn bị cho mục đích này, do đó lưu trình này bị ràng buộc bởi diện tích lớn và số lượng nước khổng lồ.



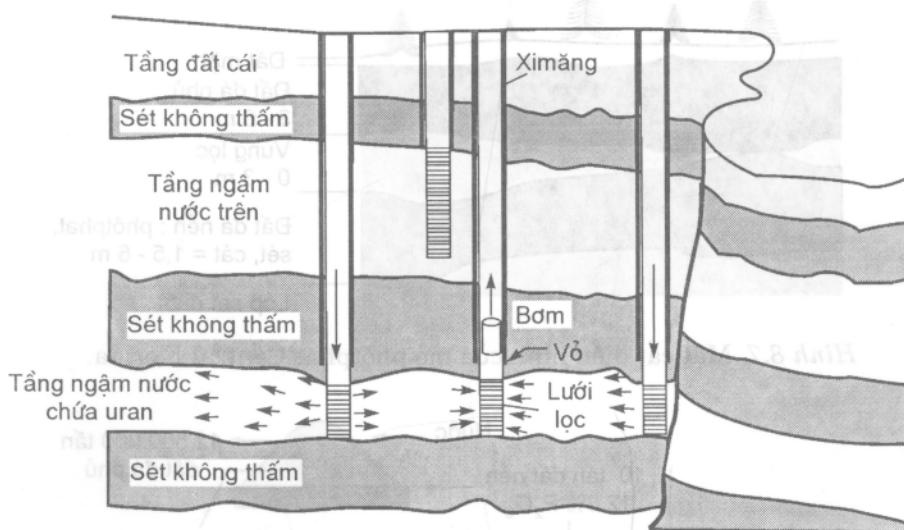
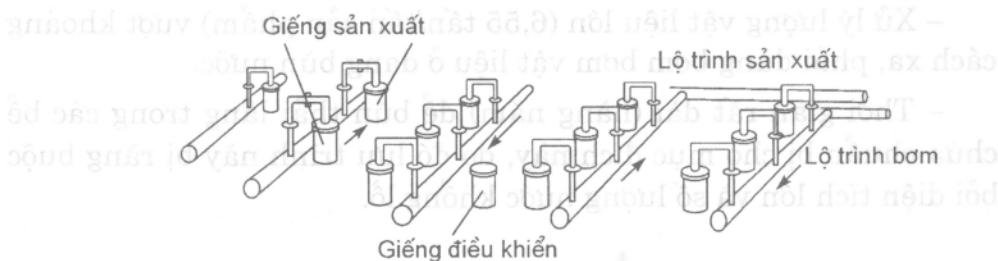
Hình 8.7. Mặt cắt điển hình của mỏ photphat Central Florida.



Hình 8.8. Cân bằng vật liệu điển hình của sản xuất photphat ở Central Florida.

- Việc trồng lại cây thảo mộc ở vùng đất và trên các đồng quặng thải là bắt buộc để bảo vệ môi trường và cải tạo đất.

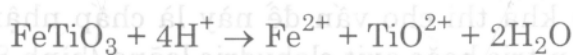
Giải pháp khả thi cho vấn đề này là chấp nhận hòa tách tại chỗ bằng axit nitric hoặc axit clohydric loãng (hình 8.9).



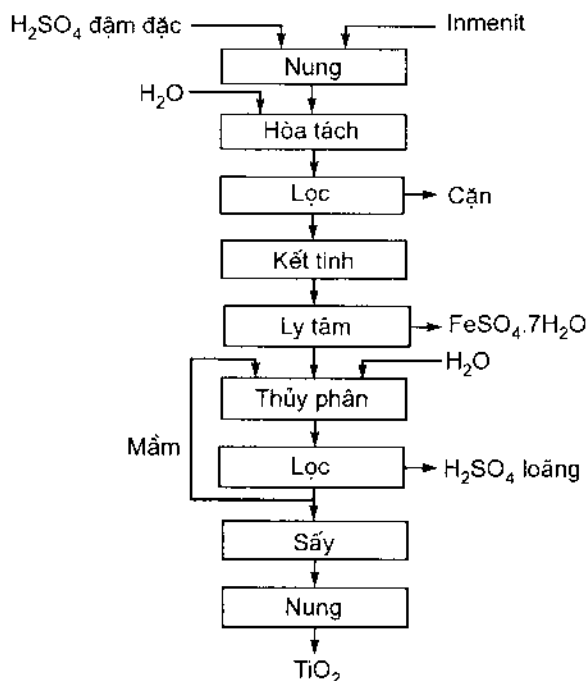
Hình 8.9. Hòa tách quặng tại chỗ để tránh các vấn đề xử lý vật liệu.

INMÊNIT

Trong khi rutin, TiO_2 , dễ chế tạo thành titan kim loại hoặc sắc tố TiO_2 bằng phương pháp clorua hóa, thì với inmênit, FeTiO_3 , phức tạp hơn, do hàm lượng sắt cao. Nhưng trữ lượng titan trên thế giới 90% ở dạng inmênit, chỉ có 10% ở dạng rutin, cho nên việc xử lý inmênit có tầm quan trọng rõ rệt. Trong quá trình sản xuất sắc tố TiO_2 từ inmênit, quặng có thể chuyển hoàn toàn thành sunfat sắt (II) và sunfat titanil bằng H_2SO_4 đậm đặc ở $110 - 120^\circ\text{C}$:



Sau đó cho chất rắn hòa tan trong nước, cho sắt vào để hoàn nguyên ion Fe(III). Sau khi lọc, dung dịch chứa 120 – 130 g/l TiO_2 và 250 – 300 g/l FeSO_4 được cô đặc trong chân không ở 10°C để kết tinh ra $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rồi đem ly tâm. TiO_2 được kết tinh bằng cách pha loãng dung dịch và có mầm kết tinh, kết quả là tạo ra H_2SO_4 loãng, bỏ đi (hình 8.10). Vì vấn đề ô nhiễm liên quan đến việc thải FeSO_4 cho nên thông thường sắt trong quặng được tách trước. Điều này có thể thực hiện theo hai phương pháp.



Hình 8.10. Sản xuất sắc tố titan từ inmenit.

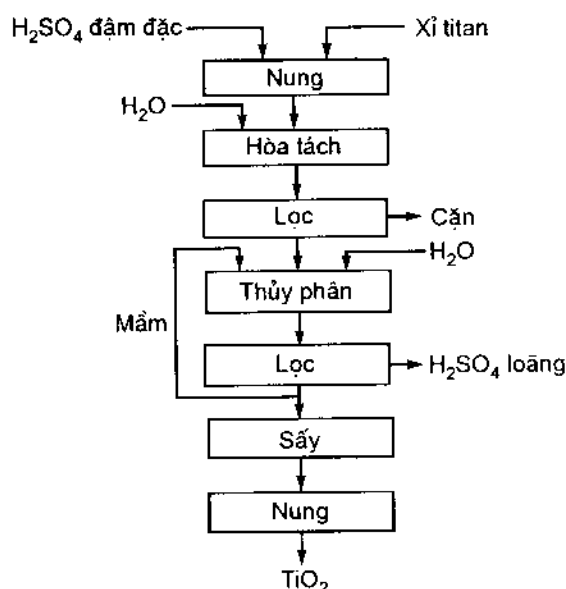
PHƯƠNG PHÁP HÓA LUYỆN

Hoàn nguyên cục bộ bằng than antraxit trong lò điện hồ quang để được gang và xỉ giàu titan. Xỉ titan chủ yếu là titanat sắt – magie, $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Ti}_4\text{O}_{10}$, và một lượng nhỏ silicat, thành phần điển hình nêu ở bảng 8.2. Xỉ được xử lý như phương pháp đã dùng đối với inmenit, nhưng không cần tách sunfat sắt (II) vì phần lớn sắt đã được tách ở bước hoàn nguyên trước đó (hình 8.11). Phương

pháp này vẫn còn phải giải quyết vấn đề chất thải là axit sunfuric phế bỏ.

Bảng 8.2. PHÂN TÍCH NGUYÊN LIỆU TITAN

	Rutin, %	Inmênit, %	Xỉ titan, %	Rutin nhân tạo, %
TiO ₂	80 – 95	43 – 59	72,1	90 – 95
Ti ₂ O ₃	0	0	10 – 20	0
FeO		9 – 38	8,9	
Fe ₂ O ₃		5 – 25	0,0	
Fe		0,4 – 4,0	0,2	
SiO ₂		1,3 – 3,3	5,8	
Al ₂ O ₃		0,1 – 4	6,5	
MgO + CaO		0,4 – 2,0	7,3	
V			0,4	

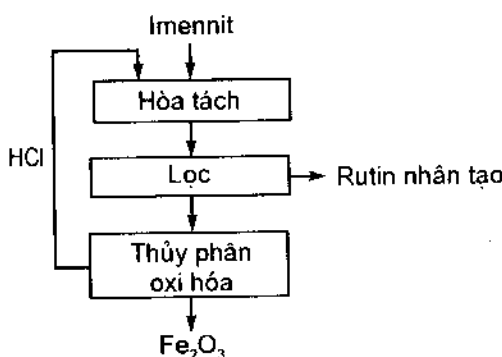
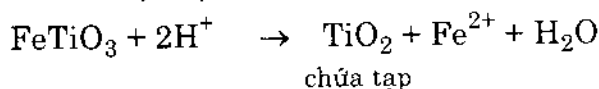


Hình 8.11. Sản xuất sắc tố titan từ xỉ titan.

PHƯƠNG PHÁP THỦY LUYỆN

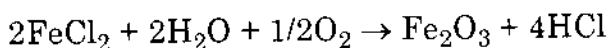
Hòa tách oxit sắt và nhận được cặn giàu titan (90 – 95% TiO₂), tức là "rutin nhân tạo" (hình 8.12). Trong phương pháp này inmênit

được phân hủy trong ô tô clơ bằng HCl 20%, ở 120°C và 200 kPa ; sắt bị hòa tan rồi khỏi vật liệu chứa khoảng 93% TiO₂ :



Hình 8.12. Sản xuất rutin nhân tạo từ imnênit.

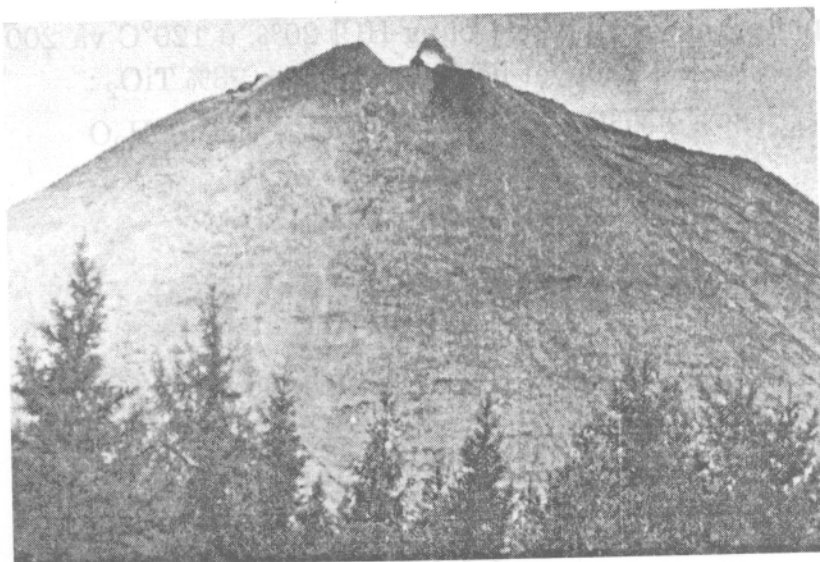
Dung dịch clorua sắt (II) được tái sinh thành HCl và Fe₂O₃ do thủy phân oxi hóa :



Rutin nhận tạo được xử lý bằng clo để được TiCl₄, từ đó nhận được TiO₂, tránh được ô nhiễm.

AMIĂNG

Canada sản xuất khoảng 35% amiăng của thế giới, 82% số đó được sản xuất từ tỉnh Québec. Mỗi năm Québec sản xuất khoảng 1,5 triệu tấn amiăng và thải ra khoảng 20 triệu tấn quặng đuôi. Số lượng tích lũy nhiều năm được đánh giá là khoảng 600 triệu tấn. Hình 8.13 nêu lên đồng quặng đuôi điển hình ở Québec. Bảng 8.3 là thành phần hoá học của quặng đuôi điển hình. Do vật liệu đã được nghiền mịn nên các đồng quặng đuôi càng nguy hiểm cho sức khỏe, đặc biệt khi gió thổi. Do đó, người ta cần chú ý thường xuyên để ngăn ngừa gió phát tán quá nhiều bụi ra môi trường xung quanh, có thể gây ung thư phổi.



Hình 8.13. Đống quặng đuôi amiăng ở tỉnh Québec.

Bảng 8.3. THÀNH PHẦN HÓA HỌC ĐIỂN HÌNH CỦA QUẶNG ĐUÔI AMIĂNG Ở QUÉBEC

	%
MgO	39
SiO ₂	37
Fe	6
Ni	0,2
Co	0,02
Cr	0,1
H ₂ O	13

Về mặt khoáng vật, quặng đuôi chủ yếu là secpentin, đó là silicat magie ngậm nước. Nó cũng thể hiện một trữ lượng niken đáng kể. Niken chủ yếu ở dạng thay thế đồng hình với magie, và còn ở dạng fero - niken, Ni_3Fe , và penlandit (Fe, Ni) S (bảng 8.4). Bởi vì quặng đuôi chứa các hợp chất từ tính (hợp kim Ni_3Fe và Fe_3O_4) cho nên có thể dùng tuyển từ để nhận được tinh quặng giàu niken và sắt (bảng 8.5). Quặng đuôi cũng có thể luyện với cacbon trong lò điện để được pha silicat nóng chảy, pha này được thổi gió tạo ra len cách nhiệt, và hợp kim sắt cacbon.

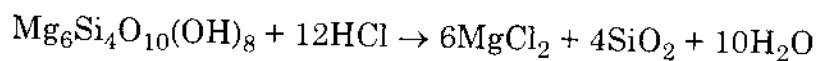
Bảng 8.4. CÁC KHOÁNG VẬT NIKEN Ở QUẶNG ĐUÔI AMIĂNG QUÉBEC

	%
Secpentin	67
Feroniken, Ni ₃ Fe	30
Penlandit, (Fe, Ni) S	3
Tổng	100

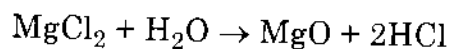
Bảng 8.5. TÁCH PHẦN TỪ TÍNH TRONG QUẶNG ĐUÔI AMIĂNG QUÉBEC

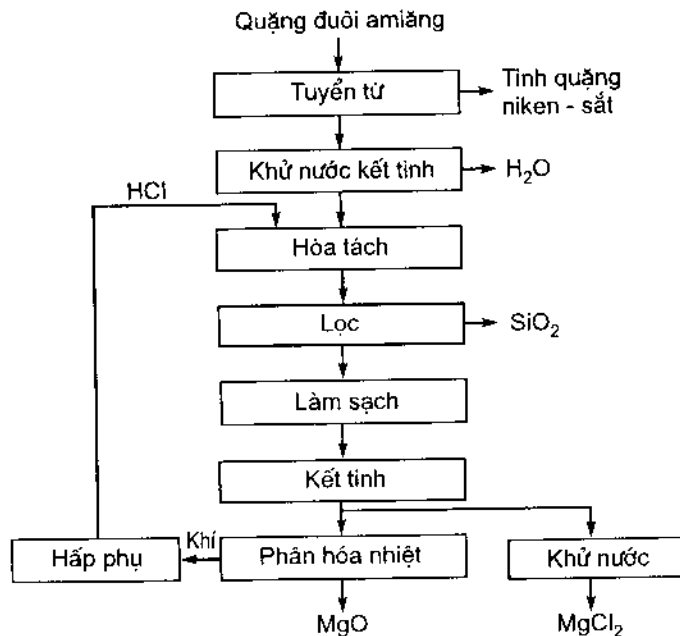
	Quặng đuôi cấp vào	Phần không từ tính	Phần có từ tính
Trọng lượng	100	80	20
MgO, %	40,8	42,9	26,0
SiO ₂ , %	39,0	35,8	21,8
Fe ₂ O ₃ , %	7,4	2,1	42,5
Cr ₂ O ₃ , %	0,19	0,10	0,62
NiO, %	0,38	0,25	0,45
Mất khi nung, %	15,5	16,7	8,3
Tổng cộng	103,27	97,85	99,67

Quặng đuôi amiăng có thể đem xử lý để sản xuất magie và oxit magie. Để hòa tan được secpentin trong axit loãng, trước hết phải nung đến 675°C để khử nước liên kết và nhận được sản phẩm xốp với diện tích bề mặt lớn. Dung dịch hòa tách có thể được làm sạch tốt nhất bằng cách kết tủa tạp chất ở pH = 7, dùng MgO. Sau đó dung dịch đã làm sạch được đem kết tinh. Axit clohydric là axit được ưa chuộng để hòa tách :



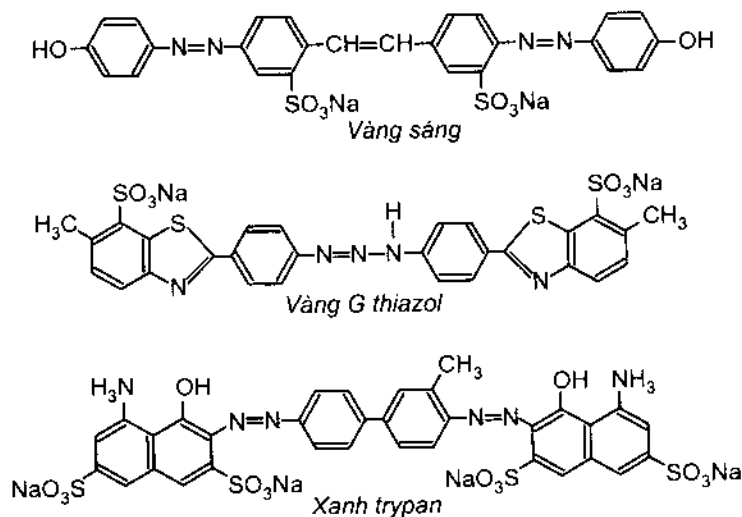
bởi vì khi đó các tinh thể nhận được có thể đem khử nước để được MgCl₂ dùng sản xuất kim loại, hoặc đem phân hóa để được MgO dùng làm vật liệu chịu lửa (hình 8.14) :





Hình 8.14. Phương pháp khả thi xử lý quặng đuôi amiăng để sản xuất MgO làm vật liệu chịu lửa hoặc MgCl₂ để lấy kim loại magie.

Tính độc do amiăng có thể giảm đi bằng cách nhuộm amiăng với một số thuốc nhuộm hữu cơ trong điều kiện khí quyển theo phương pháp như nhuộm sợi dệt. Các thuốc nhuộm thích hợp nêu ở hình 8.15.



Hình 8.15. Công thức cấu trúc của một số thuốc nhuộm màu cho amiăng để giảm độc cho nó.

CÔNG NGHIỆP MẠ ĐIỆN

Mở đầu	117
Crôm	117
Đồng	118
Niken	118
Vàng, bạc, cadimi	118
Kẽm, thiếc, chì	118
Giảm bớt ô nhiễm	118
Phương pháp thủy luyện	119
Phương pháp hỏa luyện	119

MỞ ĐẦU

Việc mạ điện đề cập tới việc phủ, bằng phương pháp điện phân, bề mặt một chi tiết kim loại để đạt được một số tính chất, như vẻ ngoài cần thiết, tính chống mài mòn, và ăn mòn bằng một lớp mỏng của kim loại khác có các tính chất đó tốt hơn. Vật liệu được mạ là catôt, còn kim loại bọc ngoài nhận được bằng một trong các cách sau :

- Hòa tan anôt của kim loại này ;
- Từ hợp chất hòa tan của kim loại này khi dùng anốt không tan.

Trong một số quá trình mạ, kim loại cơ bản được phủ bằng cách điện phân các lớp liên tiếp của các kim loại khác nhau. Trong đa số trường hợp chất hữu cơ được cho thêm vào để cải thiện bản chất của lớp phủ.

CRÔM

Crôm tạo ra bề mặt cứng nhẵn. Điều này có giá trị ở những nơi mà việc oxi hóa sẽ phá hủy chất lượng bề mặt đã được gia công

tin bóng và làm thay đổi màu của phần lớp phủ kim loại, hay ở những nơi cần chống mài mòn mạnh. Thông thường, cần mạ trên kim loại như sắt một lớp đồng, rồi đến một lớp niken, sau đó mạ crôm để có lớp bảo vệ không xố. Chất điện phân để mạ crôm chứa khoảng 250 g/l axit cromic. Dùng chì làm anôt trơ.

ĐỒNG

Đồng được mạ một lớp mỏng lên thép từ phức chất xianua kiềm của đồng, sau đó kết tủa tiếp tục từ bể $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$

NIKEN

Niken được mạ từ các dung dịch chứa sunfat, clorua, axit boric và muối amôni. Dùng anôt niken có độ sạch cao nhất.

VÀNG, BẠC, CADIMI

Các kim loại này được mạ từ các dung dịch phức xianua kiềm của chúng, dùng các kim loại tương ứng là anôt.

KẼM, THIẾC, CHÌ

Kẽm được mạ từ bể xianua hoặc sunfat kiềm, thiếc từ stanat hoặc sunfat kiềm natri, chì từ bể fluo – borat hoặc fluo – silicat.

GIẢM BỚT Ô NHIỄM

Các dung dịch tẩy, dung dịch rửa, và việc thay bể mạ sinh ra các dòng chất thải từ thao tác mạ. Phương pháp điển hình trong nhà máy xử lý nước thải bao gồm việc trung hòa dòng chảy bằng vôi, kiềm hoặc MgO , sau đó lọc. Cũng còn dùng sunfat natri, sunfua sắt (II), natri bo-hydrua và các chất phản ứng khác để kết tủa kim loại. Dòng nước thải chứa xianua được xử lý bằng natri hypoclorua để oxi hóa xianua thành CO_2 và nitơ. Khi xianua đã bị

phá hủy, dòng thải này được nhập vào cùng với các dòng thải khác. Các dòng thải chứa crôm (VI) được hoàn nguyên tới Cr (III) không độc bằng cách dùng natri bisulfua.

Trước đây ít lâu, thì bùn nhận được từ các thao tác này thải trực tiếp ra bãi thải. Bây giờ, bùn phải được phân loại theo độ nguy hiểm bởi các cơ quan nhà nước. Kết quả là, các nghiên cứu được tăng cường, hứa hẹn việc thu hồi kim loại có giá trị thay cho việc thải bỏ chúng.

PHƯƠNG PHÁP THỦY LUYỆN

Phương pháp này dựa vào việc hòa tách của bùn trong axit sunfuric, lọc khỏi cặn không tan, sau đó chiết ly chọn lọc các ion kim loại bằng dung môi hữu cơ.

PHƯƠNG PHÁP HỎA LUYỆN

Phương pháp này chỉ áp dụng đối với bùn có hàm lượng cao về niken còn hàm lượng các tạp chất khác thì thấp. Bùn được hoàn nguyên trực tiếp tới kim loại trong lò hoả luyện.

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập và sửa bản in :

PHẠM HÀ

Trình bày bìa :

TÀO THANH HUYỀN

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

VẤN ĐỀ Ô NHIỄM TRONG CÔNG NGHIỆP MỎ VÀ LUYỆN KIM

Mã số : 7B618M5 – DAI

In 1.000 cuốn, khổ 16 x 24cm. Tại Công ty In Thái Nguyên.

Số in: 1744. Số xuất bản: 167/10 – 05.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2005.



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội



Giá: 13.000đ