



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

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

(11)



1-0027439

(51)⁷ C22B 3/06; C22B 34/36; C22B 7/00;
C22B 34/22

(13) B

(21) 1-2016-03363

(22) 27/02/2015

(86) PCT/KR2015/001942 27/02/2015

(87) WO2015/137653 17/09/2015

(30) 10-2014-0028508 11/03/2014 KR

(45) 25/02/2021 395

(43) 26/12/2016 345A

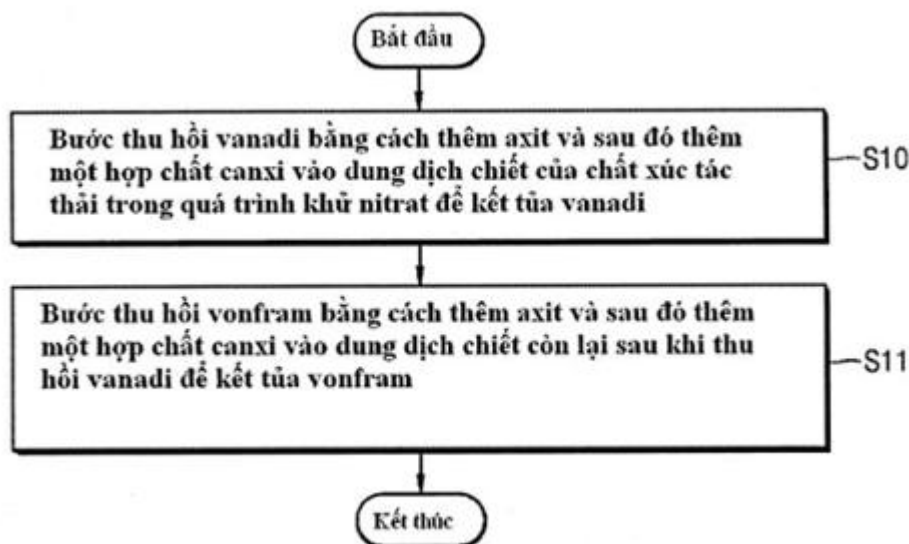
(73) KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES (KR)
124 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Republic of Korea

(72) LEE, Jin-Young (KR); KUMAR, Rajesh (KR).

(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI VANADI VÀ VONFRAM TỪ DUNG DỊCH CHIẾT
CỦA CHẤT XÚC TÁC THẢI TRONG QUÁ TRÌNH KHỬ NITRAT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, và cụ thể hơn, đề cập đến phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat bao gồm các bước: thu hồi vanadi bằng cách thêm axit và sau đó thêm hợp chất canxi vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat để kết tủa vanadi; và thu hồi vonfram bằng cách thêm axit và sau đó thêm hợp chất canxi vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để kết tủa vonfram.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong khí thải thải ra từ các nhà máy đồng phát, nhà máy nhiệt điện chạy bằng than lửa, nhà máy dầu nặng, và tương tự, nói chung, các chất có hại như hydro clorua, oxit lưu huỳnh, NO_x và dioxin được chứa với số lượng lớn. Được biết đến là một phương pháp đặc biệt loại bỏ NO_x trong những chất có hại, phương pháp khử xúc tác chọn lọc (SCR) với hiệu quả loại bỏ tuyệt vời, chọn lọc, và kinh tế đã được áp dụng rộng rãi. Trong một quy trình SCR, để loại bỏ NO_x , một chất khử như NH_3 , ure, hydrocacbon và các loại tương tự được sử dụng và NO_x bị khử thành khí vô hại như N_2 hoặc H_2O bằng cách sử dụng chất khử trên chất xúc tác. Trong phương pháp SCR, chất xúc tác $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3 / \text{TiO}_2$ đã được sử dụng rộng rãi và được điều chế bằng cách trộn các chất phụ gia ví dụ như một lượng nhỏ V_2O_5 như một thành phần hoạt chất chính của chất xúc tác, WO_3 để tăng tính ổn định và độ bền của hoạt tính xúc tác, và SiO_2 cho tính ổn định cơ học của các chất xúc tác trong khi sử dụng TiO_2 như một chất mang.

Trong khi đó, ngay cả trong hầu hết các công trình phát thải khí NO_x như nhà máy đồng phát, nhà máy nhiệt điện chạy bằng than lửa, và nhà máy dầu nặng ở trong nước cũng như trên các nước tiên tiến, quy trình SCR để giảm NO_x đã được lắp đặt hoặc đang được lắp đặt. Tuổi thọ tối đa của chất xúc tác sử dụng trong phương pháp SCR sử dụng amoniac như một chất khử biến đổi không đáng kể tùy thuộc vào môi trường trong đó các chất xúc tác được hoạt động ở môi trường làm việc tương ứng, nhưng là khoảng 3-5 năm. Chỉ một vài năm trước đây, chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat quá hạn với hoạt tính đã bị suy thoái đáng kể đã được phân loại như là một chất thải đặc thù và đã được ghi lại. Tuy nhiên, xem xét tính khả thi về kinh tế của các kim loại có giá trị trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, phương pháp nung với soda hoặc phương pháp ngâm chiết kiềm không áp suất được phát triển và phương

pháp tái chế chất xúc tác thải là phương pháp thu hồi các kim loại có giá trị trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat đang được phát triển.

Tuy nhiên, cần có phương pháp thu hồi vanadi và vonfram mà được ngâm chiết trong phương pháp nung với soda hoặc phương pháp ngâm chiết kiềm không áp suất để thu hồi các kim loại có giá trị, và cần phải có một phương pháp có khả năng thu hồi hiệu quả vanadi và vonfram với tỷ lệ thu hồi cao.

Là một giải pháp kỹ thuật liên quan đã biết, đơn đăng ký sáng chế Hàn Quốc đã công bố số 10-2003-0089401 (công bố ngày 21 tháng 11 năm 2003) bộc lộ một phương pháp tách và thu hồi vanadi, vonfram, titan và từ một chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một mục đích của sáng chế này là đề xuất một phương pháp để thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat với tỷ lệ thu hồi cao.

Các mục đích của sáng chế này không chỉ giới hạn bởi các đối tượng nói trên, và các đối tượng khác, mà không được đề cập ở trên, sẽ được hiểu rõ bởi một người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật từ phần mô tả sau đây.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, phương pháp này bao gồm các bước: thu hồi vanadi bằng cách thêm axit và sau đó thêm một hợp chất canxi vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat để kết tủa vanadi; và thu hồi vonfram bằng cách thêm axit và sau đó thêm một hợp chất canxi vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để kết tủa vonfram.

Tốt hơn, axit có thể lựa chọn ít nhất một chất từ nhóm bao gồm axit clohydric, axit nitric và axit sulfuric.

Tốt hơn, pH có thể được điều chỉnh từ 12 đến 13 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat.

Tốt hơn, hợp chất canxi có thể được lựa chọn ít nhất một chất từ nhóm bao gồm CaCl_2 và $\text{Ca}(\text{OH})_2$, và các hợp chất canxi có thể được bổ sung với đương lượng nhiều hơn 9-11 lần lượng vanadi khi kết tủa vanadi.

Tốt hơn, độ pH có thể được điều chỉnh để lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 12 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi.

Tốt hơn, các hợp chất canxi có thể được bổ sung với đương lượng nhiều hơn 2-3 lần so với lượng vonfram khi kết tủa vonfram.

Tốt hơn là vanadi và vonfram có thể được kết tủa là $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ và CaWO_4 , tương ứng.

Tốt nhất, phương pháp có thể bao gồm thêm bước cho vonfram vào một dung dịch axit clohydric sau khi thu hồi, do đó làm tăng độ tinh khiết của vonfram.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi vanadi và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, phương pháp này bao gồm các bước: tạo thành một hỗn hợp bằng cách trộn một dung dịch muối natri với chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat; điều chế một dung dịch chiết bằng cách cung cấp, gia nhiệt và khuấy hỗn hợp trong một lò phản ứng áp suất bật kín và chiết vanadi và vonfram chứa trong hỗn hợp; thu hồi vanadi bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết để giảm độ pH của dung dịch chiết và sau đó thêm một hợp chất canxi để kết tủa vanadi; và thu hồi vonfram bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để làm giảm độ pH và sau đó thêm các hợp chất canxi để kết tủa vonfram.

Tốt hơn là muối natri có thể lựa chọn ít nhất một chất từ nhóm bao gồm natri hydroxit (NaOH), natri cacbonat (Na_2CO_3), và natri clorat (NaClO_3).

Tốt nhất, nhiệt độ gia nhiệt có thể từ 225 đến 250°C.

Như đã mô tả ở trên, theo sáng chế, bằng một phương pháp đơn giản điều chỉnh pH và sử dụng một hợp chất canxi, có thể chọn lọc thu hồi vanadi và vonfram, thu hồi 90% hoặc cao hơn vanadi, và thu hồi 97% hoặc cao hơn vonfram từ một dung dịch chiết trong quy trình chiết như phương pháp nung với soda, một quy trình chiết kiềm không áp suất, hoặc một quy trình chiết áp suất kiềm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ minh họa phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ một dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế.

Hình 2 là sơ đồ minh họa phương pháp thu hồi vanadi và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế.

Hình 3 là kết quả phân tích XRD của vanadi được thu hồi bằng phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế.

Hình 4 là kết quả phân tích XRD sau khi vonfram được thu hồi bằng phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế được xử lý bằng axit clohydric.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án tiêu biểu của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết với các hình vẽ kèm theo.

Những hiệu quả khác nhau và các dấu hiệu kỹ thuật của sáng chế này và phương pháp thực hiện sáng chế sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả sau của các phương án tiêu biểu có sự tham khảo các hình vẽ kèm theo.

Tuy nhiên, sáng chế này không giới hạn bởi những phương án sau đây, mà có thể được thực hiện dưới nhiều hình thức khác nhau. Những phương án được đề xuất chỉ để bộc lộ đầy đủ sáng chế và cung cấp đầy đủ cho một người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật mà sáng chế liên quan với phạm trù của giải pháp kỹ thuật bộc lộ, và sáng chế sẽ được xác định bởi những yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Hơn nữa, trong bản mô tả sáng chế này, khi xác định là ý chính của sáng chế có thể bị che mờ bởi kỹ thuật liên quan đã biết, mô tả chi tiết các giải pháp kỹ thuật đặc biệt sẽ được bỏ qua.

Sáng chế đề xuất một phương pháp để thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, phương pháp này bao gồm các bước:

thu hồi vanadi bằng cách thêm axit và sau đó thêm một hợp chất canxi vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat để kết tủa vanadi; và

thu hồi vonfram bằng cách thêm axit và sau đó thêm hợp chất canxi vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để kết tủa vonfram.

Phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế là một phương pháp đơn giản điều chỉnh pH và sử dụng một hợp chất canxi để thu hồi một cách chọn lọc vanadi và vonfram, thu hồi 90% vanadi hoặc cao hơn, và thu hồi 97% vonfram hoặc cao hơn từ một dung dịch chiết trong quy trình chiết như phương pháp nung với soda, quy trình chiết kiềm

không có áp suất, hoặc quy trình chiết áp suất kiềm. Hơn nữa, sáng chế sử dụng phương pháp chiết gia nhiệt dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quy trình khử nitrat với một dung dịch muối natri và đun nóng hỗn hợp trong một hộp kín để chiết 90% vanadi hoặc cao hơn và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quy trình nitrat hóa bởi một quy trình đơn giản.

Hình 1 là sơ đồ minh họa một phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ một dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế. Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết với tham chiếu đến hình 1.

Phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế bao gồm thu hồi vanadi bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat và sau đó thêm một hợp chất canxi để kết tủa vanadi (S10).

Trong phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế, chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat là $V_2O_5-WO_3 / TiO_2$ mà chủ yếu được sử dụng trong quy trình giảm xúc tác chọn lọc, và trong khi sử dụng TiO_2 như một chất mang, các chất phụ gia như một lượng nhỏ của V_2O_5 (1-3% trọng lượng) là một thành phần hoạt chất chính của chất xúc tác, WO_3 (7-10% trọng lượng) dùng để tăng tính ổn định và độ bền của các hoạt tính xúc tác, và SiO_2 dùng cho tính ổn định cơ học của chất xúc tác được trộn lẫn. Là một phương pháp chiết kim loại có giá trị chứa trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, có phương pháp nung với soda, phương pháp chiết không có áp suất, hoặc quy trình chiết áp suất và tương tự. Phương pháp thu hồi theo sáng chế không chỉ giới hạn trong phương pháp chiết nói trên và dung dịch chiết các kim loại có giá trị từ chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat cũng có thể được áp dụng.

Trong phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế, axit có thể sử dụng ít nhất một lựa chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric, axit nitric và axit sulfuric. Độ pH của dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat có thể được điều chỉnh từ 12 đến 13 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết với độ pH được tăng lên đến 14 do quy trình ngâm chiết. Khi độ pH nhỏ hơn 12, tỷ lệ kết tủa của vanadi là dưới 90%, tỷ lệ kết tủa của vonfram được tăng lên, và do đó có một vấn đề là vanadi và vonfram có thể không

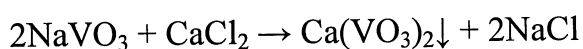
được thu hồi một cách chọn lọc. Khi độ pH lớn hơn 13, có một vấn đề là tỷ lệ kết tủa của vanadi giảm. Điều đó có nghĩa là, khi độ pH lớn hơn 13, tỷ lệ tạo thành hydroxit như $\text{Ca}(\text{OH})_2$ là lớn hơn so với tỷ lệ tạo thành của $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ và do đó vanadi có thể không được kết tủa. Trong khoảng pH ít hơn 12, vonfram được kết tủa và do đó vonfram cũng như vanadi được kết tủa và không thể tách rời một cách chọn lọc và thu hồi.

Hợp chất canxi có thể sử dụng ít nhất một lựa chọn từ nhóm bao gồm CaCl_2 và $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Hơn nữa, hợp chất canxi có thể được bổ sung với đương lượng lớn hơn 9-11 lần so với đương lượng của vanadi khi kết tủa. Khi hợp chất canxi được bổ sung thêm ít hơn 9 lần so với đương lượng của vanadi, có một vấn đề là tốc độ kết tủa của vanadi giảm. Khi hợp chất canxi được bổ sung với đương lượng lớn hơn 11 lần so với đương lượng của vanadi, lượng vượt quá của hợp chất canxi vốn là nhiều hơn lượng vanadi trong dung dịch chiết được thêm vào và do đó có một vấn đề là hàm lượng của các tạp chất trong dung dịch chiết ngày càng tăng.

Vanadi được kết tủa ở dạng $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ và có thể thu hồi từ dung dịch chiết bằng cách thực hiện một quy trình ngâm chiết như minh họa trong Công Thức phản ứng 1 dưới đây.

[Công Thức phản ứng 1]



Tiếp theo, phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế bao gồm sau khi thu hồi vanadi, thu hồi vonfram bằng cách thêm axit và sau đó thêm một hợp chất canxi vào dung dịch chiết còn lại, để kết tủa vonfram (S11).

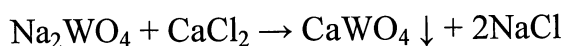
Độ pH của dung dịch chiết còn lại có thể giảm bằng cách thêm axit như axit clohydric, axit nitric và axit sulfuric vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi. Độ pH của dung dịch chiết có thể được điều chỉnh để lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 12. Khi độ pH nhỏ hơn 10, một lượng dư thừa axit phải được thêm vào để giảm độ pH, và do đó chi phí xử lý tăng lên và tính ổn định quy trình bị giảm. Khi pH là 12 hoặc lớn hơn, tốc độ kết tủa của vonfram bị giảm.

Hơn nữa, hợp chất canxi có thể được thêm vào với đương lượng lớn hơn 2-3 lần

so với đương lượng của vonfram khi kết tủa vonfram. Khi hợp chất canxi được bổ sung thêm ít hơn 2 lần đương lượng so với đương lượng vonfram, có một vấn đề là tốc độ kết tủa của vonfram giảm. Khi hợp chất canxi được bổ sung với đương lượng lớn hơn 3 lần so với đương lượng vonfram, một lượng vượt quá của hợp chất canxi vốn là nhiều hơn lượng vonfram trong dung dịch chiết được thêm vào và do đó có một vấn đề về hàm lượng của các tạp chất trong dung dịch chiết tăng lên.

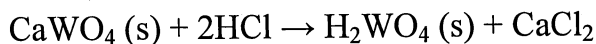
Vonfram được kết tủa trong dạng CaWO_4 trong dung dịch chiết như minh họa trong công thức phản ứng 2 dưới đây.

[Công thức phản ứng 2]



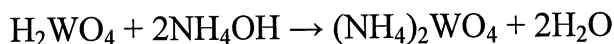
Hơn nữa, phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat có thể bao gồm thêm bước cho thêm vonfram vào dung dịch axit clohydric sau khi thu hồi (xem công thức phản ứng 3 dưới đây) để tăng độ tinh khiết của vonfram đến 99,5% và các tạp chất khác có thể được tách rửa và loại bỏ trong một dung dịch axit clohydric. Trong trường hợp, nồng độ của dung dịch axit clohydric có thể là 5 M.

[Công thức phản ứng 3]



Trong khi đó, H_2WO_4 thu hồi được hòa tan trong nước amoniac và sau đó có thể tạo thành amoni paratungstat (APT) như công thức phản ứng 4 dưới đây bằng phương pháp bay hơi.

[Công thức phản ứng 4]



Hơn nữa, sáng chế đề xuất phương pháp thu hồi vanadi và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quy trình nitrat hóa, phương pháp này gồm các bước: tạo thành một hỗn hợp bằng cách trộn dung dịch muối natri với chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat (S20);

điều chế dung dịch chiết bằng cung cấp, gia nhiệt và khuấy hỗn hợp trong một lò phản ứng áp suất bịt kín và ngâm chiết vanadi và vonfram chứa trong hỗn hợp (S21);

thu hồi vanadi bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết để giảm độ pH của dung

dịch chiết và sau đó thêm một hợp chất canxi để kết tủa vanadi (S22); và

thu hồi vonfram bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để làm giảm độ pH và sau đó thêm hợp chất canxi để kết tủa vonfram (S23).

Hình 2 là sơ đồ minh họa phương pháp thu hồi vanadi và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế. Trong phương pháp thu hồi vanadi và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế, để có được dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, như mô tả ở trên, phương pháp nung với soda, quy trình chiết kiềm không có áp suất, hoặc tương tự có thể được thực hiện. Tuy nhiên, bước tạo thành một hỗn hợp bằng cách trộn dung dịch muối natri với chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat (S20) và điều chế dung dịch chiết bằng cách cung cấp, gia nhiệt và khuấy hỗn hợp trong một lò phản ứng áp suất bịt kín và ngâm chiết vanadi và vonfram chứa trong hỗn hợp (S21) được thực hiện. Do đó, nhiệt độ gia nhiệt thấp hơn được sử dụng so với phương pháp nung với soda, điều này làm giảm chi phí xử lý, và 90% hoặc nhiều hơn của vanadi và vonfram có thể được ngâm chiết bằng một phương pháp đơn giản hơn phương pháp chiết không có áp suất.

Các muối natri có thể có ít nhất một lựa chọn từ một nhóm gồm natri hydroxit (NaOH), natri cacbonat (Na_2CO_3), và natri clorat (NaClO_3).

Hơn nữa, nhiệt độ có thể từ 225 đến 250°C. Khi nhiệt độ gia nhiệt nhỏ hơn 225°C, có một vấn đề là tỷ lệ chiết của vanadi cao, nhưng tỷ lệ chiết của vonfram thấp, và khi nhiệt độ gia nhiệt lớn hơn 250°C, tỷ lệ chiết của vanadi và vonfram không tăng một chút nào và do đó nhiệt độ có thể là 250°C hoặc thấp hơn. Trong một lò phản ứng áp suất kín do quy trình gia nhiệt, áp suất 20-80 atm được tạo thành và do đó tốc độ phản ứng của kim loại có giá trị chứa trong các chất xúc tác thải trong quá trình nitrat hóa và dung dịch muối natri được tăng lên và tỷ lệ chiết của vanadi và vonfram là kim loại có giá trị chứa trong các chất xúc tác thải trong quá trình nitrat hóa tăng lên.

Ví dụ 1: Thu hồi 1 của vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat.

HCl đã được thêm vào trong 1L dung dịch chiết của một chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat có thành phần trong Bảng 1 dưới đây, độ pH của dung dịch chiết đã được điều chỉnh lên 13, CaCl_2 được thêm 10 lần so với lượng vanadi tương đương,

và vanadi đã bị kết tủa ở dạng $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ và lọc để thu hồi vanadi. Độ pH của dung dịch chiết được hạ xuống đến 11 bằng cách thêm HCl vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi, CaCl_2 đã được bổ sung 2 lần so với lượng vonfram tương đương, vonfram bị kết tủa ở dạng CaWO_4 và lọc để thu hồi vonfram.

Bảng 1 dưới đây minh họa các thành phần và hàm lượng dung dịch chiết mà thường được chiết bởi quy trình chiết kiềm không có áp suất.

[Bảng 1]

Thành phần	V	W	Al	Ti	Ca	Si
Hàm lượng (ppm)	532	6130	<2,0	3,0	<2,0	1250

Ví dụ 2: Thu hồi 2 vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat

Ngoại trừ việc đưa vonfram thu hồi trong dung dịch axit clohydric 5M được tạo thành H_2WO_4 cho sự tinh lọc cao của vonfram CaWO_4 được thu hồi, vanadi và vonfram được thu hồi theo phương pháp tương tự như ví dụ 1.

Ví dụ 3: Thu hồi vanadi và vonfram từ chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat

100 g của chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat trong các trạm nhiệt điện Samcheok được trộn với 1L dung dịch NaOH 2,0M để có được tỉ lệ rắn-lỏng là 10%. Hỗn hợp của chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat và dung dịch NaOH đã được cung cấp trong một lò phản ứng áp suất cấp 1L và sau đó lò phản ứng áp suất được bịt kín hoàn toàn. Lò phản ứng áp suất bịt kín được làm nóng ở 225°C , khuấy tại 1000 rpm, và được lọc trong 2 giờ.

HCl đã được thêm vào trong 1L dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, độ pH của dung dịch chiết đã được điều chỉnh lên 13, CaCl_2 được thêm 10 lần so với lượng vanadi tương đương, và vanadi đã bị kết tủa dạng $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ và lọc để thu hồi vanadi. Độ pH của dung dịch chiết được hạ xuống đến 12 hoặc ít hơn bằng cách thêm HCl vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi, CaCl_2 được bổ sung 2 lần so với lượng vonfram tương đương, vonfram đã bị kết tủa dạng CaWO_4 và lọc để thu hồi vonfram.

Ví dụ thí nghiệm 1: Phân tích tỷ lệ kết tủa của vanadi và vonfram theo pH của

dung dịch chiết

Trong phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế, tỷ lệ kết tủa của vanadi và vonfram theo độ pH của dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat đã được phân tích và sau đó kết quả được minh họa trong Bảng 2.

[Bảng 2]

pH	13,5	13	12,5	12
Tỷ lệ kết tủa V (%)	60	94	82	47
Tỷ lệ kết tủa W (%)	0,8	2,3	5,8	12

Như minh họa trong Bảng 2, khi pH của dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat là 13, tỷ lệ kết tủa của vanadi cao nhất là 94%, 60% ở pH 13,5, và 82% ở pH 12,5. Trong khi đó, tỷ lệ kết tủa của vonfram tăng khi pH giảm, độ pH của dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi đã hạ xuống đến 10 hoặc 11, và vonfram được kết tủa vào khoảng 97,7%.

Ví dụ thí nghiệm 2: Phân tích cấu trúc tinh thể của vanadi và vonfram được thu hồi

cấu trúc tinh thể của vanadi và vonfram được thu hồi bằng phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế đã được phân tích và kết quả của nó đã được minh họa trong Hình 3 và 4.

Hình 3 là kết quả phân tích XRD của vanadi được thu hồi bằng phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế. Như minh họa trong Hình 3, vanadi thu hồi đã được quan sát ở dạng $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$.

Hình 4 là kết quả phân tích XRD sau khi vonfram được thu hồi bằng phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat theo sáng chế được xử lý bằng axit clohydric. Như minh họa trong Hình 4, vonfram thu hồi ở dạng CaWO_4 , nhưng đã được thu hồi ở dạng bột H_2WO_4 sau khi phản ứng với axit clohydric.

Như đã mô tả ở trên, những phương án cụ thể tiêu biểu cho phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat

theo sáng chế được mô tả, nhưng nó rõ ràng rằng những sửa đổi khác nhau có thể được thực hiện mà không rời khỏi phạm vi của sáng chế.

Do đó, phạm vi bảo hộ của sáng chế không bị giới hạn ở các phương án tiêu biểu và cần được xác định bởi các yêu cầu bảo hộ kèm theo và các yêu cầu bảo hộ tương đương với các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Nghĩa là, cần hiểu rằng những phương án tiêu biểu nói trên được mô tả để minh họa các khía cạnh và không bị giới hạn, và nên được hiểu rằng phạm vi của sáng chế được biểu thị bởi những yêu cầu bảo hộ được mô tả dưới đây chứ không phải là phần mô tả chi tiết, và tất cả các hình thức thay đổi hoặc sửa đổi từ ý nghĩa và phạm vi của các yêu cầu bảo hộ, và khái niệm tương đương của chúng được bao gồm trong phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp thu hồi vanadi và vonfram từ dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, phương pháp này bao gồm các bước:

thu hồi vanadi bằng cách thêm axit và sau đó thêm hợp chất canxi vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat có chứa vanadi và vonfram để kết tủa vanadi, trong đó pH được điều chỉnh đến khoảng từ 12 đến 13 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat; và

thu hồi vonfram bằng cách thêm axit và sau đó thêm hợp chất canxi vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để kết tủa vonfram, trong đó pH được điều chỉnh đến lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 12 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó axit là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm axit clohydric, axit nitric và axit sulfuric.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất canxi là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm CaCl_2 và $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất canxi được bổ sung vào với đương lượng lớn hơn 9-11 lần so với đương lượng của vanadi khi kết tủa vanadi.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất canxi được bổ sung vào với đương lượng lớn hơn 2-3 lần so với đương lượng của vonfram khi kết tủa vonfram.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó vanadi và vonfram tương ứng được kết tủa là $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ và CaWO_4 .

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước:

thêm vonfram vào dung dịch axit clohydric sau khi thu hồi.

8. Phương pháp thu hồi vanadi và vonfram chứa trong chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo thành một hỗn hợp bằng cách trộn dung dịch muối natri với chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat;

điều chế dung dịch chiết bằng cách cung cấp, gia nhiệt và khuấy hỗn hợp trong một lò phản ứng áp suất bịt kín và ngâm chiết vanadi và vonfram chứa trong hỗn

hợp;

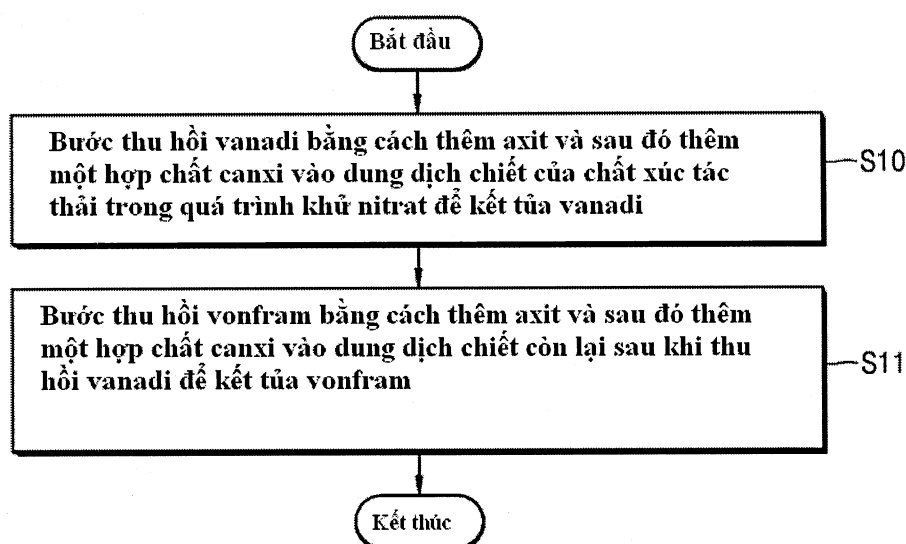
thu hồi vanadi bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết để giảm độ pH của dung dịch chiết và sau đó thêm hợp chất canxi để kết tủa vanadi, trong đó pH được điều chỉnh đến khoảng từ 12 đến 13 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết chất xúc tác thải trong quá trình khử nitrat; và

thu hồi vonfram bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi để làm giảm độ pH và sau đó thêm hợp chất canxi để kết tủa vonfram, trong đó pH được điều chỉnh đến lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 12 bằng cách thêm axit vào dung dịch chiết còn lại sau khi thu hồi vanadi.

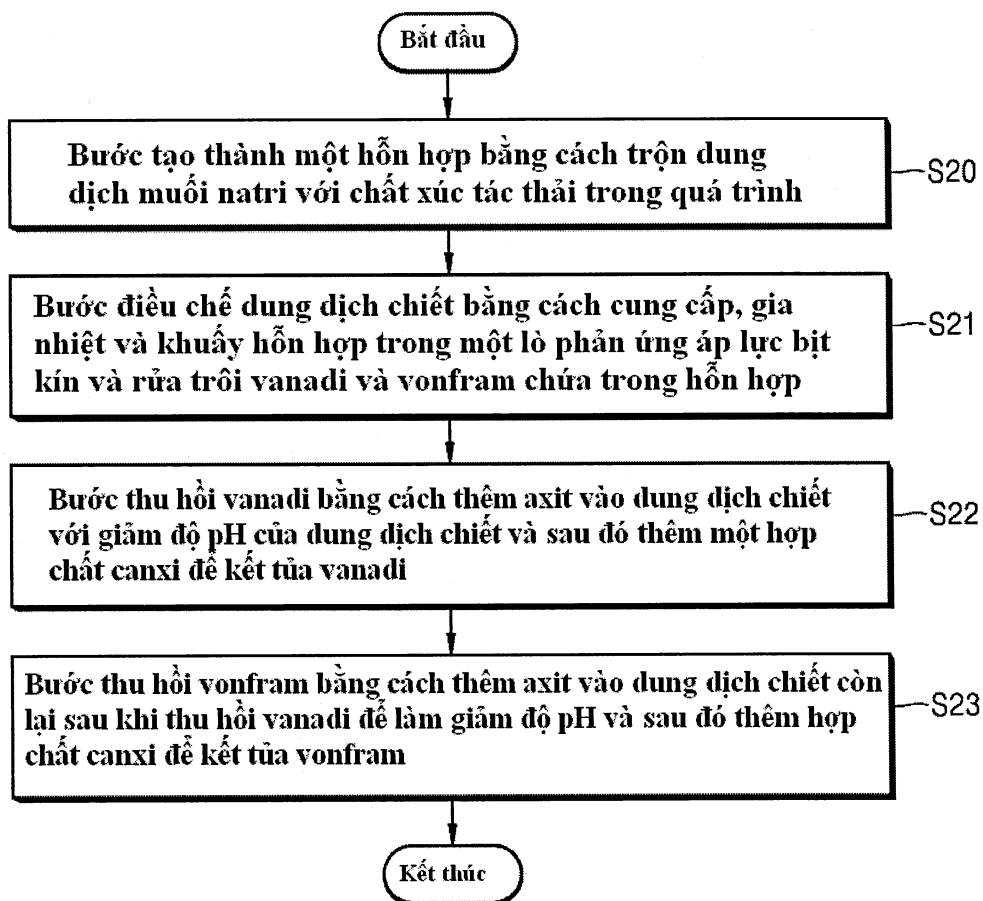
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó muối natri là ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm natri hydroxit (NaOH), natri cacbonat (Na_2CO_3), và natri clorat (NaClO_3).

10. Phương pháp điểm 8, trong đó nhiệt độ gia nhiệt là 225 đến 250°C.

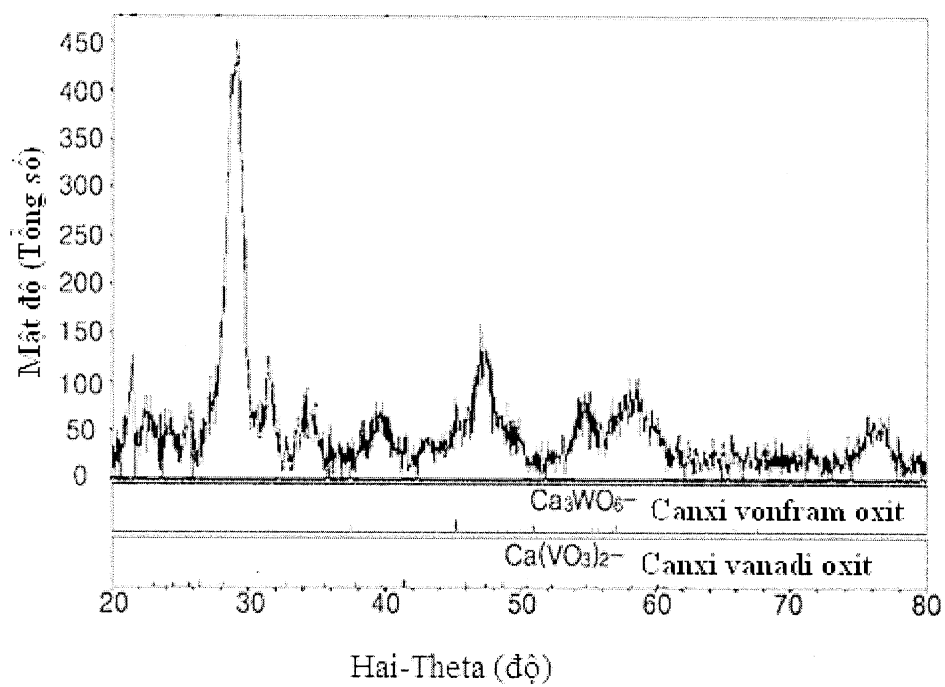
Hình 1



Hình 2



Hình 3



Hình 4

