



(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)



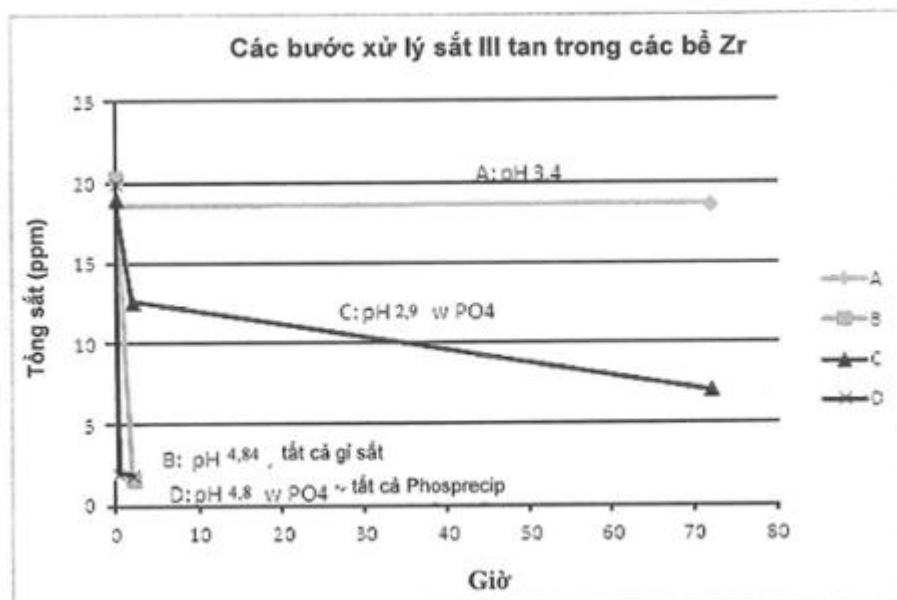
1-0030047

(51)⁷ C23C 22/86; C23C 22/34; C23C 22/36 (13) B

- (21) 1-2015-03265 (22) 28/02/2014
(86) PCT/US2014/019348 28/02/2014 (87) WO 2014/137796 A1 12/09/2014
(30) 13/786,914 06/03/2013 US
(45) 25/11/2021 404 (43) 25/01/2016 334A
(73) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)
3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio 44111, United States of America
(72) VARGAS, Richard M. (US); McINTYRE, John F. (US).
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ SẮT KHỎI BỂ XỬ LÝ SƠ BỘ CHỨA CHẾ PHẨM XỬ LÝ SƠ BỘ

(57) Sáng chế đề cập đến các phương pháp xử lý và phủ nền kim loại chứa sắt II, như thép cán nguội, thép cán nóng, và thép mạ điện. Các phương pháp này bao gồm việc cho nền kim loại chứa sắt II tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa nước bao gồm: (a) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB; (b) các ion phosphat; và (c) nước. Sáng chế còn đề cập đến các phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các phương pháp xử lý nền kim loại chứa sắt II, như thép cán nguội, thép cán nóng, và thép mạ điện. Sáng chế cũng đề cập đến các nền kim loại chứa sắt II được phủ. Sáng chế cũng đề cập đến các phương pháp để loại bỏ sắt khỏi bề xử lý sơ bộ khi bề xử lý sơ bộ nằm trên dây chuyền xử lý, cả khi có mặt vật phẩm được phủ bởi chế phẩm xử lý sơ bộ và khi bề xử lý sơ bộ là bề không chứa vật phẩm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc dùng các lớp phủ bảo vệ trên các nền kim loại để làm tăng độ chống ăn mòn và độ bám dính sơn là phổ biến. Các kỹ thuật thông thường để phủ các nền kim loại này bao gồm các kỹ thuật liên quan đến việc xử lý sơ bộ nền kim loại bằng lớp phủ chuyển hóa phosphat và các nước rửa chứa crôm. Các lớp phủ chuyển hóa phosphat thông thường hoạt động với lượng phosphat ít nhất là khoảng 1000ppm (“ppm” - parts per million phần triệu), điều này dẫn đến các vấn đề về xử lý chất thải. Vì vậy, việc dùng phosphat và/hoặc các chế phẩm chứa cromat như vậy đưa đến các mối quan tâm về sức khỏe và môi trường.

Kết quả là, các chế phẩm xử lý sơ bộ không chứa cromat và/hoặc không chứa phosphat đã được phát triển. Các chế phẩm như vậy thường dựa trên việc các hỗn hợp hóa chất phản ứng với bề mặt nền theo cách nào đó và kết dính hỗn hợp hóa chất đó vào nền để tạo thành lớp bảo vệ. Ví dụ, các chế phẩm xử lý sơ bộ dựa trên hợp chất kim loại nhóm IIIB hoặc IVB gần đây trở nên thông dụng hơn.

Tuy nhiên, khi xử lý các nền kim loại chứa sắt II bằng chế phẩm xử lý sơ bộ dựa trên hợp chất kim loại nhóm IIIB hoặc IVB, nồng độ của sắt III (Fe^{+3}) trong bề chứa chế phẩm xử lý sơ bộ tăng theo thời gian khi nhiều kim loại nền sắt hơn được xử lý. Cụ thể, sắt hòa tan (Fe^{+2}) từ nền trở thành không tan (Fe^{+3}) qua sự hình thành nồng độ Fe^{+2} , sự oxy hóa, và phản ứng tiếp theo với khí oxy và nước. Gỉ sắt không tan tạo thành, ví dụ, sắt (III) oxit ngậm nước ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) và/hoặc sắt (III) oxit-hydroxit ($\text{FeO}(\text{OH})$), các phần kết tụ và các hạt gỉ sắt không tan chống lại việc tản ra

thể bám vào hoặc lắng đọng lên nền và được đưa đến các bước xử lý tiếp theo (cụ thể khi thiết bị lọc không có sẵn), như bể kết tủa điện phía dưới mà được sử dụng để kết tủa lớp phủ hữu cơ. Sự tạp nhiễm ngang như vậy có thể ảnh hưởng bất lợi đến việc thực hiện các bước phủ kết tủa điện như vậy tiếp theo.

Kết quả là, quy trình kỹ thuật thông thường trong công nghiệp phải pha loãng định kỳ bể xử lý sơ bộ để làm giảm nồng độ sắt hòa tan như biện pháp phòng ngừa và thêm chất bổ sung vào bể xử lý sơ bộ để bổ sung các thành phần bể và để lấy lại khả năng phủ. Trong một số trường hợp, bể xử lý sơ bộ được tháo khỏi dây chuyền xử lý để thực hiện các phương pháp loại bỏ gỉ sắt từ bể. Một cách khác, bể xử lý sơ bộ phải được tháo ra một đến hai tuần một lần và bể mới được lắp vào. Mỗi quy trình kỹ thuật này tốn kém do thất thoát sản phẩm đáng kể, phải xử lý chất thải, và bất tiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mong muốn tạo ra các phương pháp cải tiến để xử lý nền kim loại chứa sắt II và để loại bỏ sắt hòa tan, mà giải quyết ít nhất một trong số các vấn đề nêu trên.

Theo các khía cạnh nhất định, sáng chế đề cập đến các phương pháp phủ nền kim loại chứa sắt II.

Theo các khía cạnh nhất định, phương pháp phủ nền kim loại chứa sắt II bao gồm các bước: (a) cho nền kim loại chứa sắt II tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa nước có độ pH nằm trong khoảng đến nằm trong khoảng từ 4 đến 5,5 và chế phẩm xử lý sơ bộ chứa nước bao gồm: (a) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB; (b) các ion phosphat; và (c) nước, trong đó hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 500ppm kim loại và tỷ lệ trọng lượng của kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB với các ion phosphat trong chế phẩm xử lý sơ bộ ít nhất là 0,8:1; và trong đó một lượng các ion phosphat được duy trì trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ: (i) đủ để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể; và (ii) không đủ để ngăn chặn sự kết tủa của màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB có độ bao phủ ít nhất là 10mg/m² trên nền kim loại chứa sắt II; và (iii) thu được tỷ lệ trọng lượng của phosphat ới các ion sắt III

nằm trong khoảng từ 1 đến 1,8:1; và sau đó (b) tiếp xúc nền với chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng để tạo thành nền kim loại được phủ có đặc độ chống ăn mòn.

Theo các khía cạnh nhất định khác, phương pháp phủ nền kim loại chứa sắt II bao gồm các bước: (a) cho tiếp xúc nền kim loại chứa sắt II với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa nước có độ pH nằm trong khoảng đến nằm trong khoảng từ 4 đến 5,5 và bao gồm: (a) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB; (b) các ion phosphat; và (c) nước, trong đó hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 500ppm kim loại và tỷ lệ trọng lượng của kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB với các ion phosphat trong chế phẩm xử lý sơ bộ ít nhất là 0,8:1; và trong đó các ion phosphat được duy trì trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ một lượng: (i) đủ để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể; và (ii) không đủ để ngăn chặn sự kết tủa của màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB có độ bao phủ ít nhất 10 mg/m² trên nền kim loại chứa sắt II; và (iii) tạo ra tỷ lệ trọng lượng của phosphat so với sắt hòa tan bổ sung vào trong trạng thái sắt II với lượng trong khoảng từ 1,8 đến 10:1; và sau đó (b) tiếp xúc nền với chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng để tạo thành nền kim loại phủ mà có đặc độ chống ăn mòn.

Theo các khía cạnh nhất định khác, sáng chế đề cập đến các phương pháp để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ bao gồm các bước được thực hiện khi bể xử lý sơ bộ là bể không chứa vật phẩm.

Theo các khía cạnh nhất định, các phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ chứa chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IV, bao gồm các bước: (a) giảm độ pH của bể xử lý sơ bộ xuống ít nhất 0,2; (b) bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ và trong bước (a); và (c) tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ trong bước (b) bổ sung ít nhất 0,2.

Theo các khía cạnh nhất định khác, các phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ chứa chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IVB, bao gồm: (a) bổ sung axit vào bể xử lý sơ bộ để làm giảm độ pH của chế phẩm xử lý sơ bộ xuống dưới 4,0; (b) bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ trong bước (a); và (c) tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ trong bước (b) đến 4,0 và 5,5.

Sáng chế cũng đề xuất các nền đã được xử lý và phủ nhò các phương pháp đã nêu.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 và Fig.2 là các đồ thị thể hiện các kết quả quan sát được của ví dụ 3;

Fig.3 là đồ thị thể hiện các kết quả quan sát được của ví dụ 4;

Fig.4 là đồ thị thể hiện các kết quả quan sát được của ví dụ 5; và

Fig.5 là đồ thị thể hiện các kết quả quan sát được của ví dụ 6.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo mục đích của mô tả chi tiết sau đây, sáng chế được hiểu là có thể giả định các thay đổi thay thế và các trình tự bước khác nhau, trừ khi có quy định rõ ràng ngược lại. Hơn nữa, ngoài các ví dụ thực hiện, hoặc được chỉ dẫn khác, tất cả các số liệu trình bày, ví dụ, số lượng của các thành phần được dùng trong bản mô tả và yêu cầu bảo hộ cần được hiểu là được thay đổi trong tất cả các trường hợp có thuật ngữ “khoảng”. Theo đó, nếu không được chỉ dẫn ngược lại, các thông số dạng số được đưa ra trong bản mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo dưới đây là gần đúng mà có thể thay đổi tùy thuộc vào các đặc tính mong muốn cần đạt được bởi sáng chế. Ở mức rất tối thiểu, và không có giới hạn việc áp dụng học thuyết tương đương cho phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ, mỗi thông số dạng số ít nhất nên được diễn giải rõ ràng bằng số của các hàng số quan trọng được báo cáo và bằng cách áp dụng các kỹ thuật làm tròn thông thường.

Mặc dù các dãy số và thông số thiết đặt trước phạm vi rộng của sáng chế là xấp xỉ, các giá trị số thiết đặt trước trong các ví dụ cụ thể được báo cáo chính xác nhất có thể. Tuy nhiên, giá trị số bất kỳ vốn chứa các lỗi nhất định là kết quả tất yếu từ sự biến đổi tiêu chuẩn được tìm thấy trong các phép đo kiểm tra tương ứng của chúng.

Đồng thời, nên hiểu rằng dãy số bất kỳ nêu ở đây nhằm bao gồm tất cả các dãy phụ được gộp vào trong đó. Ví dụ, phạm vi từ “1 đến 10” nhằm bao gồm tất cả các dãy phụ nằm giữa (và bao gồm) giá trị nhỏ nhất được nêu là 1 và giá trị lớn nhất

được nêu là 10, nghĩa là, có giá trị nhỏ nhất bằng hoặc lớn hơn 1 và giá trị lớn nhất bằng hoặc nhỏ hơn 10,

Trong tài liệu này, việc dùng số ít bao gồm số nhiều và số nhiều bao hàm số ít, trừ khi có quy định cụ thể khác. Ngoài ra, trong tài liệu này, việc dùng “hoặc” nghĩa là “và/hoặc” trừ khi có quy định cụ thể khác, mặc dù “và/hoặc” có thể được dùng rõ ràng trong các trường hợp nhất định.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “bể không chứa vật phẩm” nghĩa là vật phẩm được phủ bởi chế phẩm xử lý sơ bộ không có trong bể xử lý sơ bộ, nhưng không có nghĩa là bể xử lý sơ bộ nhất thiết phải được tháo ra khỏi dây chuyền xử lý.

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “tổng lượng sắt” hoặc “tổng lượng Fe” nghĩa là tổng lượng sắt trong bể xử lý sơ bộ, bao gồm nhưng không giới hạn vào sắt II (Fe^{+2}) và sắt III (Fe^{+3}).

Trong bản mô tả này, nếu không được quy định cụ thể ngược lại, khi chế phẩm xử lý sơ bộ được quy định là “hầu như không có” hợp chất cụ thể, nghĩa là chất được nói đến có mặt trong chế phẩm, nếu có chút ít, dưới dạng tạp chất ngẫu nhiên. Nói cách khác, chất không được chủ đích bổ sung vào chế phẩm, nhưng có thể có thể có mặt ở mức nhỏ hoặc không đáng kể, bởi vì nó được đưa vào dưới dạng tạp chất trở thành một phần của thành phần chế phẩm chủ đích. Ngoài ra, khi nó được quy định là chế phẩm xử lý sơ bộ “hoàn toàn không có” hợp chất cụ thể nghĩa là chất được nói đến không có mặt chút nào trong chế phẩm.

Như được nêu trước, một số phương án của sáng chế hướng đến các phương pháp xử lý nền kim loại chứa sắt II. Các nền kim loại chứa sắt II thích hợp để sử dụng trong sáng chế bao gồm những vật mà thường được dùng trong lắp ráp của các thân ô tô, các phụ tùng ô tô, các vật phẩm khác, như các phần kim loại nhỏ, bao gồm các ốc vít, ví dụ, các đai ốc, bulông, ốc vít, chốt, đinh, ghim, nút, và vật phẩm tương tự. Các ví dụ cụ thể về các nền kim loại chứa sắt II thích hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào, thép cán nguội, thép cán nóng, thép phủ kim loại kẽm, các hợp chất kẽm, hoặc các hợp kim kẽm, như thép mạ điện, thép mạ kẽm nhúng nóng, thép mạ kẽm, và thép dát hợp kim kẽm. Ngoài ra, nền kim loại chứa sắt II được xử lý bằng các phương pháp của sáng chế có thể là mép cắt của nền được xử lý cách khác

và/hoặc được phủ trên phần còn lại bề mặt của nó. Nền sắt II kim loại được phủ theo các phương pháp của sáng chế có thể là trong các hình dạng của, ví dụ, tấm kim loại hoặc phần được chế tạo.

Nền kim loại chứa sắt II cần được xử lý theo các phương pháp của sáng chế trước tiên có thể được làm sạch để loại bỏ dầu mỡ, vết bẩn, hoặc vết lạ khác. Điều này thường được thực hiện bằng cách sử dụng các chất tẩy rửa tính kiềm nhẹ hoặc mạnh, như có bán trên thị trường và được dùng thông thường trong các quá trình xử lý sơ bộ kim loại. Các ví dụ về các chất tẩy rửa tính kiềm phù hợp cho việc sử dụng trong sáng chế bao gồm Chemkleen™ 163, 177, 611L, và 490MX, mỗi loại có sẵn trên thị trường do PPG Industries, Inc. Các chất tẩy rửa như vậy thường được dùng sau và/hoặc trước rửa nước.

Như được chỉ ra trước đó, một số phương án của sáng chế đề cập đến các phương pháp để xử lý nền kim loại bao gồm bước tiếp xúc nền kim loại với chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “chế phẩm xử lý sơ bộ” chỉ chế phẩm tiếp xúc với nền sẽ phản ứng và làm thay đổi về mặt hóa học bề mặt nền và kết dính vào nó để tạo thành lớp bảo vệ.

Thông thường, chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm chất mang, thường là môi trường chứa nước, để chế phẩm có thể ở dạng dung dịch hoặc hệ phân tán của hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB trong chất mang. Theo các phương án này, dung dịch hoặc hệ phân tán có thể được đưa vào tiếp xúc với nền bằng các kỹ thuật bất kỳ khác nhau đã biết, như ngâm hoặc nhúng, phun, phun từng đợt, nhúng rồi phun, phun rồi nhúng, chải, hoặc phủ lăn. Theo một số phương án, dung dịch hoặc hệ phân tán khi được phủ lên nền kim loại ở dải nhiệt độ từ 50 đến 150°F (10 đến 65°C). Thời gian tiếp xúc thường là từ 2 giây đến 5 phút, như từ 30 giây đến 2 phút.

Như được dùng ở đây, thuật ngữ “kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB” để chỉ nguyên tố trong nhóm IIIB hoặc nhóm IVB của bảng tuần hoàn các nguyên tố CAS được thể hiện, ví dụ, trong Sổ tay Hóa học và Vật lý, ấn bản lần thứ 63 (1983). Khi có thể, bản thân kim loại có thể được dùng. Theo một số phương án, hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB được dùng. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB” để chỉ các hợp chất bao gồm ít nhất một nguyên tố trong nhóm IIIB hoặc nhóm IVB của bảng tuần hoàn các nguyên tố CAS.

Theo một số phương án, hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB được dùng trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể là hợp chất của ziricon, titan, hafni, hoặc hỗn hợp của chúng. Các hợp chất thích hợp của ziricon bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, axit hexaflorizirconic, kim loại kiềm và các muối amoni của chúng, amoni ziricon cacbonat, ziricon bazơ cacbonat, zirconyl nitrat, ziricon cacboxylat và ziricon hydroxit cacboxylat, như axit hydroflorizirconic, ziricon axetat, ziricon oxalat, amoni ziricon glycolat, amoni ziricon lactat, amoni ziricon citrat, và hỗn hợp của chúng. Các hợp chất thích hợp của titan bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, axit florititanic và các muối của nó. Hợp chất thích hợp của hafni bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, hafni nitrat.

Theo một số phương án, hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB có mặt trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng ít nhất 10ppm kim loại, như ít nhất 20ppm kim loại, ít nhất 30ppm kim loại, hoặc, trong vài trường hợp, ít nhất 50ppm kim loại (được đo như kim loại nguyên tố). Theo một số phương án, hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB có mặt trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng không nhiều hơn 500ppm kim loại, như không nhiều hơn 150ppm kim loại, hoặc, trong vài trường hợp, không nhiều hơn 80ppm kim loại (được đo như kim loại nguyên tố). Lượng kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng kết hợp bất kỳ của các giá trị đã nêu kể cả các giá trị đã nêu.

Như được chỉ ra trước đó, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế bao gồm các ion phosphat. Theo một số phương án, nguồn các ion phosphat là axit photphoric, như 75% axit photphoric, mặc dù các nguồn ion phosphat khác được dự tính trong sáng chế, như, ví dụ, mononatri phosphat hoặc dinatri phosphat. Theo một số phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ của các phương pháp của sáng chế hầu như không chứa các ion phosphat.

Như được chỉ ra trước đó, theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế, các ion phosphat được duy trì trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ một lượng vừa đủ để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “được duy trì” nghĩa là lượng các ion phosphat được ổn định và, khi cần, được điều chỉnh để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành của gỉ sắt không tan.

Như được dùng ở đây, cụm từ “ngăn chặn cơ bản sự tạo thành của gỉ sắt không tan” nghĩa là gỉ sắt không tan, *ví dụ*, bao gồm nhưng không bị giới hạn vào đó, sắt (III) oxit ngậm nước ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) và/hoặc sắt (III) oxit-hydroxit ($\text{FeO}(\text{OH})$), được ngăn chặn tạo thành trong bể đến mức độ mà bề ngoài màu cam hoặc màu nâu đỏ chỉ ra sự tạo thành của các hợp chất như vậy trong bể không thể nhìn thấy bằng mắt thường. Hơn nữa, theo một số phương án của sáng chế, các ion phosphat được duy trì trong bể một lượng vừa đủ để phức với sắt hòa tan được khắc từ bề mặt của nền kim loại chứa sắt II được xử lý để tạo thành sắt (III) phosphat (FePO_4) trong bể, kết quả trong bể có bề ngoài màu trắng, hơn là bề ngoài màu cam hoặc màu nâu đỏ, được kết hợp với sự có mặt của gỉ sắt và kết quả tạo thành chất cặn không tan mà có thể được loại bỏ khỏi bể bằng cách dùng thiết bị lọc thông thường. Vì vậy, một số phương án của sáng chế giới hạn lượng sắt III (Fe^{+3}) trong bể (từ nền kim loại chứa sắt II) có sẵn để trở thành gỉ sắt không tan mà có thể kết tủa trên nền và được mang đến thiết bị xử lý tiếp theo, như các vòi phun phía dưới, máy bơm, bể sục, và bể kết tủa điện cho việc kết tủa lớp phủ hữu cơ. Như được chỉ ra trước đó, sự tạp nhiễm ngang như vậy có thể ảnh hưởng bất lợi việc thực hiện của các bước phủ kết tủa tiếp theo như vậy.

Theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế, các ion phosphat cũng được duy trì trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ một lượng không đủ để ngăn chặn sự kết tủa của màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB có độ bao phủ (tổng trọng lượng màng) ít nhất $10\text{mg}/\text{m}^2$, như ít nhất $100\text{mg}/\text{m}^2$ hoặc, trong vài trường hợp, 100 đến $500\text{mg}/\text{m}^2$, trên nền kim loại chứa sắt II. Người ta đã phát hiện ra, đặc biệt ở độ pH của bể được dùng trong sáng chế, có độ cân bằng tinh xảo giữa các ion phosphat phức với sắt hòa tan được khắc từ nền kim loại chứa sắt II để tạo thành sắt phosphat, như mong muốn, và phức với kim loại nhóm IIIB hoặc IVB có mặt trong bể mà không mong muốn do điều đó có thể ngăn chặn sự kết tủa màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB đủ trên nền kim loại chứa sắt II.

Đã phát hiện ra rằng sự có mặt của các ion phosphat với lượng từ 1 đến 1,8, như từ 1,2 đến 1,6 phần theo trọng lượng đối với mỗi một phần theo trọng lượng ion sắt III (Fe^{+3}) trong chế phẩm đủ để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành của gỉ sắt không tan như được mô tả ở trên trong khi không đủ để ngăn chặn sự kết tủa của màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB có độ bao phủ ít nhất $100\text{mg}/\text{m}^2$, như ít nhất $10\text{mg}/\text{m}^2$, trên

nền kim loại chứa sắt II. Kết quả, theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế, các ion phosphat được duy trì trong bể ở mức mà tạo ra tỷ lệ trọng lượng của các ion phosphat với các ion sắt II là từ 1 đến 1,8:1, trong vài trường hợp là từ 1,2 đến 1,6:1. Nếu tỷ lệ trọng lượng của các ion phosphat với các ion sắt II nhỏ hơn 1:1, khi đó có thể có quá ít phosphat trong bể để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể như được mô tả ở trên. Nếu tỷ lệ trọng lượng của các ion phosphat với các ion sắt II lớn hơn 1,8:1, khi đó lượng các ion phosphat có thể đủ để ngăn chặn sự kết tủa đầy đủ của màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB trên nền kim loại chứa sắt II. Tỷ lệ của các ion phosphat với các ion sắt III trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng kết hợp bất kỳ của các giá trị đã nêu kể cả các giá trị đã nêu.

Ngoài ra, theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế, các ion phosphat được duy trì trong bể ở mức mà tạo ra tỷ lệ trọng lượng của kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB với các ion phosphat trong bể ít nhất là 50:1, trong vài trường hợp ít nhất là 25:1, trong vài trường hợp ít nhất là 12.5:1, trong vài trường hợp ít nhất là 3:1, và trong vài trường hợp ít nhất là 2:1. Nếu tỷ lệ trọng lượng của kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB với các ion phosphat nhỏ hơn 2:1, khi đó có thể có quá nhiều phosphat trong bể, do đó tác động tiêu cực lên khả năng kết tủa màng kim loại nhóm IIIB hoặc IVB đủ trên nền kim loại chứa sắt II.

Rõ ràng, bởi vì các chế phẩm xử lý sơ bộ của sáng chế bao gồm, trong vài trường hợp, từ 20 đến 500ppm kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB, như từ 30 đến 150ppm, hoặc, trong vài trường hợp, từ 30 đến 80ppm kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB, theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế, ion phosphat tương đối ít thường có mặt trong bể khi các ion phosphat, theo một số phương án, được duy trì trong bể ở mức mà tạo ra tỷ lệ trọng lượng của kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB với các ion phosphat trong bể ít nhất là 2:1, trong vài trường hợp ít nhất là 3:1. Kết quả, theo một số phương án, bể như vậy bao gồm không nhiều hơn 30ppm, như từ 10 đến 30ppm, các ion phosphat. Nhưng, sự có mặt của một mức độ nhỏ của các ion phosphat đã cho thấy có hiệu quả mạnh mẽ về ích lợi tuổi thọ bể bằng cách ngăn chặn sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể xử lý sơ bộ lên đến nhiều tháng hoặc nhiều năm theo một số phương án, như bằng cách loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ.

Như đã nêu ở trên, khi xử lý các nền kim loại chứa sắt II bằng chế phẩm xử lý sơ bộ dựa trên hợp chất kim loại nhóm IIIB hoặc IVB, nồng độ của sắt III (Fe^{+3}) trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ tăng theo thời gian khi nhiều kim loại nền sắt hơn được xử lý. Kết quả là bể như vậy tích tụ gỉ sắt không tan mà có thể kết tủa trên nền đang được xử lý và được mang đến các bước xử lý tiếp theo. Để tránh điều này, bể như vậy phải thường xuyên được thay thế định kỳ, trong vài trường hợp một lần một tuần. Tuy nhiên, một phát hiện bất ngờ là sự có mặt của các mức phosphat nhỏ nêu trên có thể ngăn chặn sự tạo thành của gỉ sắt không tan, mà không ngăn chặn sự tạo thành đầy đủ của màng kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB, sao cho bể có thể được hoạt động trong vài tháng, có thể là vô hạn định, mà không phải thay thế. Mức phosphat nhỏ như vậy có thể kéo dài tuổi thọ bể đến một mức đáng kể bất ngờ và không đoán trước được. Ngoài ra, sự có mặt của các ion phosphat với một lượng nhỏ như vậy dẫn đến sự tạo thành lượng chất cặn tối thiểu mà chưa khoảng trống nhiều hơn bởi sự ngăn chặn của gỉ sắt không tan, sao cho các vấn đề xử lý chất thải không còn là mối quan tâm đáng kể.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng bao gồm kim loại điện dương. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “kim loại điện dương” chỉ các kim loại nhiều điện tích dương hơn nền kim loại. Điều này nghĩa là, theo mục đích của sáng chế, thuật ngữ “kim loại điện dương” bao hàm các kim loại ít dễ dàng bị oxi hóa hơn kim loại của nền kim loại đang được xử lý. Như sẽ được hiểu bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật, xu hướng kim loại bị oxi hóa được gọi là khả năng oxi hóa, được thể hiện bằng điện áp, và được đo so với điện cực hydro tiêu chuẩn, mà được gán tùy ý là khả năng oxi hóa bằng 0. Khả năng oxi hóa của vài nguyên tố thiết đặt trước trong bảng dưới. Nguyên tố ít dễ bị oxi hóa hơn nguyên tố khác nếu nó có giá trị điện áp, E^* , trong bảng sau, lớn hơn điện áp của nguyên tố mà nó đang được so sánh.

Nguyên tố	Phản ứng nửa pin	Điện áp, E*
Kali	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Canxi	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
Natri	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Magiê	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
Nhôm	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
Kẽm	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
Sắt	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
Niken	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
Thiếc	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
Chì	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,13
Hyđro	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,00
Đồng	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
Thủy ngân	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	0,79
Bạc	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
Vàng	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,50

Do đó, rõ ràng, như trường hợp trong sáng chế, khi nền kim loại bao gồm kim loại chứa sắt II, các kim loại điện dương thích hợp để đưa vào chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm, ví dụ, niken, thiếc, đồng, bạc, vàng, cũng như hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án, nguồn của kim loại điện dương trong chế phẩm xử lý sơ bộ là muối kim loại tan trong nước. Theo một số phương án của sáng chế, muối kim loại tan trong nước là hợp chất đồng tan trong nước. Các ví dụ cụ thể về các hợp chất đồng tan trong nước phù hợp cho việc sử dụng trong sáng chế, nhưng không bị giới hạn vào đó, bao gồm đồng cyanua, đồng kali cyanua, đồng sulfat, đồng nitrat, đồng pyrophosphat, đồng thioxyanat, dinatri đồng etylenediamintetraaxetat tetrahydrat, đồng bromua, đồng oxit, đồng hydroxit, đồng chlorua, đồng fluorua, đồng gluconat, đồng citrat, đồng lauryl sarcosinat, đồng focmat, đồng axetat, đồng propionicat, đồng butyrat, đồng lactat, đồng oxalat, đồng phytat, đồng tactrat, đồng malat, đồng suxinat, đồng malonat, đồng maleat, đồng benzoat, đồng salixylat, đồng aspartat, đồng glutamat, đồng fumarat, đồng glyxerophosphat, natri đồng chlorophyllin, đồng flosilic dioxitt, đồng floborat và đồng iodat, cũng như các muối

đồng của các axit cacboxylic trong dãy đồng đẳng axit formic đến axit decanoic, các muối đồng của các axit đa bazơ trong dãy axit oxalic đến axit suberic, và các muối đồng của các axit hydroxycacboxylic, bao gồm glycolic, lactic, tartaric, malic và các axit xitric.

Khi các ion đồng được cung cấp từ hợp chất đồng tan trong nước như vậy được kết tủa dưới dạng tạp chất ở dạng đồng sulfat, đồng oxit, vv..., tốt hơn là có thể bổ sung chất phức để hạn chế tối đa sự kết tủa của các ion đồng, do đó ổn định chúng thành phức đồng trong dung dịch.

Theo một số phương án, hợp chất đồng được bổ sung vào thành muối phức đồng như $K_3Cu(CN)_4$ hoặc Cu-EDTA, có thể có mặt ổn định trong chế phẩm trên chính nó, nhưng nó cũng có thể tạo thành phức đồng mà có thể có mặt ổn định trong chế phẩm bằng cách kết hợp chất phức với hợp chất mà khó hòa tan trên chính nó. Các ví dụ của chúng bao gồm phức đồng cyanua được tạo thành bởi sự kết hợp của CuCN và KCN hoặc sự kết hợp của phức CuSCN và KSCN hoặc KCN, và Cu-EDTA được tạo thành bởi sự kết hợp của $CuSO_4$ và $EDTA \cdot 2Na$.

Liên quan đến chất phức, hợp chất mà có thể tạo thành phức với các ion đồng có thể được dùng; các ví dụ của chúng bao gồm các polyphosphat, như natri tripolyphosphat và axit hexametaphosphoric; các axit aminocacboxylic, như axit etylenediamintetraaxetic, axit hydroxyetylenediamintriaxetic, và axit nitrilotriaxetic; các axit hydroxycacboxylic, như axit tartaric, axit xitric, axit gluconic, và các muối của chúng; các rượu amino, như trietanolamin; các hợp chất lưu huỳnh, như axit thioglycolic và thiourea, và các axit photphonic, như axit nitrilotrimetylenephosphonic, etylenediamintetra(axit metylenephosphonic) và axit hydroxyetylidenediphosphonic.

Theo một số phương án, kim loại điện dương, như đồng, được bao gồm trong các chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng ít nhất là 1ppm, như ít nhất 5ppm, hoặc trong vài trường hợp, ít nhất 10ppm của tổng kim loại (được đo như kim loại nguyên tố). Theo một số phương án, kim loại điện dương được bao gồm trong các chế phẩm xử lý sơ bộ như vậy với lượng không nhiều hơn 500ppm, như không nhiều hơn 100ppm, hoặc trong vài trường hợp, không nhiều hơn 50ppm của tổng kim loại (được đo như kim loại nguyên tố). Lượng kim loại điện dương trong chế phẩm xử lý

sơ bộ có thể nằm trong khoảng kết hợp bất kỳ của các giá trị đã nêu kể cả các giá trị đã nêu.

Như được chỉ ra, độ pH hoạt động của chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế nằm từ 4,0 đến 5,5, trong vài trường hợp, từ 4,0 đến 5,0, từ 4,5 đến 5,5, hoặc, trong các trường hợp khác nữa, từ 4,5 đến 5,0. Độ pH của chế phẩm xử lý sơ bộ có thể được điều chỉnh dùng, ví dụ, axit hoặc bazơ bất kỳ khi cần.

Ngoài các hợp chất được mô tả trước đó, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế có thể bao gồm các hợp chất tùy chọn bổ sung bất kỳ. Ví dụ, theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm hợp chất vòng chức polyhydroxy như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 6,805,756 ở cột 3, dòng 9 đến cột 4, dòng 32, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Tuy nhiên, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có, bất kỳ hợp chất vòng chức polyhydroxy nào như vậy.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong các phương pháp của sáng chế bao gồm chất xúc tác oxy hóa, như các chất được mô tả trong sáng chế Mỹ số 6,805,756 ở cột 4, dòng 52 đến cột 5, dòng 13, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo, và sáng chế Mỹ số 6,193,815 ở cột 4, dòng 62 đến cột 5, dòng 39, mà phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ chất xúc tác oxy hóa nào như vậy.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm nhựa tạo màng hữu cơ, như sản phẩm phản ứng của alkanolamin và chất có chức epoxy chứa ít nhất hai nhóm epoxy, như các chất được bộc lộ trong sáng chế Mỹ số 5,653,823; nhựa chứa beta hydroxit este, imit, hoặc chức sulfit, được đưa ra vào bằng cách dùng axit dimetylolpropionic, phthalimit, hoặc mercaptoglyxerin là phản ứng phụ trong quá trình hình thành nhựa; sản phẩm phản ứng là của ete diglycidyl của Bisphenol A (có bán trên thị trường bởi Công ty hóa chất Shell dưới dạng sản phẩm EPON 880), axit dimetylol propionic, và dietanolamin có tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 0,6 đến

5,0:0,05 đến 5,5:1; các axit polyacrylic tan trong nước và có thể phân tán trong nước như được bộc lộ trong sáng chế Mỹ các số 3,912,548 và 5,328,525; các nhựa phenol formaldehit như được mô tả trong sáng chế Mỹ các số 5,662,746; các polyamit tan trong nước như các chất được bộc lộ trong WO 95/33869; các chất đồng trùng hợp của maleic hoặc axit acrylic với anlyl ete như được mô tả trong đơn sáng chế Canada 2,087,352; và các nhựa tan trong nước và có thể phân tán bao gồm các nhựa epoxy, nhựa amin, nhựa phenol-formaldehyt, tanin, và phenol polyvinyl như được nêu trong sáng chế Mỹ số 5,449,415. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong một số trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ nhựa tạo màng hữu cơ nào, như một hoặc nhiều chất được mô tả ở trên.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm ion fluorua, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 6,805,756 ở cột 6, dòng 7-23, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Theo một số phương án, ion fluorua được đưa vào chế phẩm qua hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB. Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ ion fluorua được đưa vào chế phẩm xử lý sơ bộ từ nguồn ngoại trừ qua hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm polisaccarit, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 6,805,756 ở cột 6, dòng 53-64, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo và đơn quốc tế WO 2005/001158 ở trang 3, dòng 17-23. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ polisaccarit nào như vậy.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm este axit phosphat, este polyetylen glycol tan trong nước của axit béo, và/hoặc axit nitric, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 5,139,586 ở cột 6, dòng 31-63, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có, của este axit phosphat, este polyetylen glycol tan trong nước của axit béo, và/hoặc axit nitric.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm các ion vanadi và/hoặc xeri, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 4,992,115 ở cột 2, dòng 47 đến cột 3, dòng 29, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo và công bố đơn sáng chế Mỹ số 2007/0068602. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không chứa các ion vanadi và/hoặc xeri.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm axit photphorơ, axit hypophotphorơ và/hoặc các muối của chúng, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 5,728,233 ở cột 4, dòng 24-37, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có axit photphorơ, axit hypophotphorơ và/hoặc các muối của chúng.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm kim loại nhóm IIA, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 5,380,374 ở cột 3, dòng 25-33, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo, và/hoặc kim loại nhóm IA, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 5,441,580 ở cột 2, dòng 66 đến cột 3, dòng 4, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ kim loại nhóm IIA và/hoặc bất kỳ kim loại nhóm IA nào.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm hợp chất molyden, như được mô tả trong đơn sáng chế UKGB 2 259 920 A. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ hợp chất molyden nào.

Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ được dùng trong phương pháp của sáng chế bao gồm một hoặc nhiều ion của các kim loại được lựa chọn từ nhóm gồm scandi, ytri, lantan, Prazeodim, neodim, samari, europi, gadolini, terbi, dysprosi, holmi, erbi, thuli, ytterbi, và luteti, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 5,104,577 ở cột 2, dòng 60 đến cột 3, dòng 26, phần trích dẫn của nó được kết hợp

vào đây để tham khảo. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ các ion nào của các kim loại được lựa chọn từ nhóm chứa scandi, ytri, lantan, Praseodim, neodim, samari, europi, gadolini, terbi, dysprosi, holmi, erbi, thuli, ytterbi, và luteti.

Chế phẩm xử lý sơ bộ có thể tùy chọn chứa các chất khác, như các chất không chứa ion có hoạt tính bề mặt và các chất phụ trợ thông thường được dùng trong kỹ thuật xử lý sơ bộ. Trong môi trường chứa nước, các dung môi hữu cơ có thể phân tán trong nước, ví dụ, các rượu lên đến khoảng 8 nguyên tử cacbon, như metanol, rượu isopropanol, và rượu tương tự, có thể có mặt; hoặc các ete glycol như các ete monoalkyl của etylen glycol, dietylen glycol, hoặc propylen glycol, và các ete tương tự. Khi có mặt, các dung môi hữu cơ có thể phân tán trong nước thường được dùng với lượng lên đến 10% thể tích, dựa trên tổng thể tích của môi trường chứa nước.

Các chất tùy chọn khác bao gồm các chất có hoạt tính bề mặt mà chức năng như các chất khử bọt hoặc các chất làm ướt nền.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng bao gồm chất độn, như chất độn chứa silic. Các ví dụ không giới hạn về các chất độn thích hợp bao gồm silic dioxit, mica, montmorillonit, kaolinit, amiăng, đá tan, đất tảo cát, vecmiculit, các zeolit tổng hợp và tự nhiên, xi măng, canxi silicat, nhôm silicat, natri nhôm silicat, nhôm polysilicat, các gel alumin silic dioxit, và các hạt thủy tinh. Các chất độn gần như không tan trong nước dạng hạt chia mịn khác cũng có thể được sử dụng để bổ sung vào các chất độn chứa silic. Các ví dụ về các chất độn tùy chọn như vậy bao gồm cacbon đen, than, grafit, titan oxit, sắt oxit, đồng oxit, kẽm oxit, antimon oxit, zirconi, magie oxit, nhôm oxit, molyden disulfua, kẽm sulfua, bari sulfat, stronti sulfat, canxi cacbonat, và magie cacbonat. Ngược lại, theo các phương án khác, các chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không có, hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có bất kỳ chất độn như vậy.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như hoặc, trong vài trường hợp, hoàn toàn không có cromat và/hoặc phosphat kim loại nặng, như kẽm phosphat. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “hầu như không có” khi được dùng tham chiếu đến sự vắng mặt của cromat và/hoặc phosphat kim loại nặng trong chế phẩm xử lý sơ bộ, nghĩa là những chất này không có mặt trong chế phẩm đến mức độ mà gây ra gánh

nặng lên môi trường. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “hoàn toàn không có”, khi được dùng tham chiếu đến sự vắng mặt của phosphat kim loại nặng và/hoặc cromat, nghĩa là không có chút phosphat kim loại nặng và/hoặc cromat nào trong chế phẩm.

Cần hiểu rằng, theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ được sử dụng trong các phương pháp của sáng chế bao gồm cơ bản hoặc, trong vài trường hợp, bao gồm: (a) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB, như hợp chất ziricon; (b) nguồn các ion phosphat, như axit photphoric; và (c) nước. Theo một số phương án khác, chế phẩm xử lý sơ bộ được sử dụng trong các phương pháp của sáng chế bao gồm cơ bản hoặc, trong vài trường hợp, bao gồm: (a) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB, như hợp chất ziricon; và (c) nước. Theo một số phương án, các chế phẩm xử lý sơ bộ như vậy bao gồm các ion fluorua được đưa vào chế phẩm xử lý sơ bộ qua hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB. Như được dùng ở đây, cụm từ “bao gồm cơ bản” nghĩa là chế phẩm không bao gồm các hợp chất bất kỳ khác mà sẽ ảnh hưởng thiết yếu (các) đặc điểm cơ bản và mới của sáng chế. Đối với mục đích của sáng chế, điều này nghĩa là chế phẩm xử lý sơ bộ không bao gồm các hợp chất bất kỳ mà sẽ ảnh hưởng thiết yếu đến khả năng của chế phẩm xử lý sơ bộ để được sử dụng thành công trong các phương pháp của sáng chế.

Theo một số phương án, độ bao phủ màng (tổng trọng lượng màng) của phần dư của chế phẩm phủ xử lý sơ bộ ít nhất là 10 miligam trên mỗi mét vuông (mg/m^2), như 100 đến 500 mg/m^2 , hoặc, trong vài trường hợp ít nhất là 50 mg/m^2 . Độ dày của lớp phủ xử lý sơ bộ có thể thay đổi, nhưng nói chung nó rất mỏng, thường có độ dày nhỏ hơn 1 micromet, trong vài trường hợp là từ 1 đến 500 nanomet, và, trong các trường hợp khác nữa, là từ 10 đến 300 nanomet, như 20 đến 100 nanomet.

Theo một số phương án, phương pháp mà bể không chứa vật phẩm được dùng để loại bỏ sắt hòa tan khỏi bể xử lý sơ bộ sao cho bể xử lý sơ bộ, vào lúc hoàn thành phương pháp mà bể không chứa vật phẩm, hầu như không chứa sắt, nhờ đó ngăn chặn cơ bản sự tạo thành của gỉ sắt không tan trong bể hoạt động của chế phẩm xử lý sơ bộ. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “hầu như không có,” khi được dùng tham chiếu đến sắt trong bể hoạt động của chế phẩm xử lý sơ bộ, nghĩa là tổng lượng sắt có mặt nhỏ hơn 10ppm. Như được mô tả ở đây, theo một số phương án, bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ hầu như không chứa các ion phosphat khi bể đang hoạt động, như

trong các hệ dung dịch xử lý sơ bộ trong đó sự có mặt của phosphat trong bể xử lý sơ bộ có thể ảnh hưởng bất lợi sự kết tủa của chế phẩm xử lý sơ bộ trên nền. Theo các phương án như vậy, phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ có thể hữu ích đặc biệt cho các hệ dung dịch xử lý sơ bộ như vậy mà hầu như không chứa các ion phosphat như phương pháp ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể xử lý sơ bộ. Ngoài ra, như được mô tả ở đây, theo một số phương án khác, bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm các ion phosphat như phương pháp ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể xử lý sơ bộ. Theo các phương án như vậy, phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ có thể có hữu ích đặc biệt như phương pháp ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể xử lý sơ bộ bổ sung hoặc thêm.

Như được chỉ ra trước đó, theo một số phương án, bể xử lý sơ bộ có độ pH hoạt động lớn hơn 4,0, như nằm giữa 4,2 và 5,5, tốt hơn là giữa 4,5 và 5,0, và tốt nhất là 4,8. Theo một số phương án, bước thứ nhất của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ bao gồm bước làm giảm độ pH của bể xử lý sơ bộ xuống ít nhất 0,2, như xuống ít nhất 0,5 hoặc ít nhất 1,0, sao cho độ pH của bể xử lý sơ bộ được làm giảm đến giữa 1,0 và 3,8, và tốt hơn là giữa 2,5 và 3,3. Theo một số phương án, độ pH của bể xử lý sơ bộ được làm giảm bằng bước bổ sung axit vào bể xử lý sơ bộ, các ví dụ không giới hạn bao gồm, axit kim loại flo nhóm IVB như axit hexaflorizirconic và axit hexaflorititanic, axit photphoric, axit sulfuric, axit sulfamic, axit nitric, và hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của quy trình loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ, bước thứ nhất của bước làm giảm độ pH của bể xử lý sơ bộ được hoàn thành bằng cách bổ sung lượng đủ axit vào bể xử lý sơ bộ để làm giảm độ pH như đã đề cập ở trên.

Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của quy trình loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ, bước thứ hai bao gồm bước bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ. Theo một số phương án, nguồn các ion phosphat có thể là các ortophosphat kim loại kiềm và amoni có mặt như dạng hoặc monohydro hoặc dihydro, bao gồm như các ví dụ mononatri phosphat, dinatri phosphat, và hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, phụ gia Zircobond P, dung dịch mononatri

phosphat có bán trên thị trường do PPG Industries, Inc. sản xuất, Euclid, Ohio, được dùng như nguồn của các ion phosphat.

Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của quy trình loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ, bước thứ ba bao gồm bước bổ sung chất oxy hóa vào bể xử lý sơ bộ. Theo các phương án như vậy, chất oxy hóa là hợp chất peroxit, không khí, natri nitrit, natri bromat, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án ưu tiên, hợp chất peroxit là hydro peroxit.

Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của quy trình loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ, nguồn các ion phosphat và chất oxy hóa mỗi loại được bổ sung một lượng đủ để khiến trong bể xử lý sơ bộ hầu như không chứa sắt.

Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của quy trình loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ, bước bốn bao gồm việc tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ lên ít nhất 0,2. Theo các phương án, độ pH được nâng đến trên 4,0, như trong khoảng từ 4,2 đến 5,2; từ 4,5 đến 5,0, và 4,8. Theo một số phương án, độ pH được nâng lên bằng cách bổ sung một lượng đủ của chế phẩm kiềm vào bể xử lý sơ bộ, bao gồm như các ví dụ không giới hạn ở xút ăn da, kali ăn da, và natri hydroxit. Theo các phương án, chế phẩm kiềm là chất đệm Chemfil Buffer, sản phẩm trên thị trường có bán từ PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio, có thể dùng số lượng đủ để đạt được độ pH hoạt động mong muốn.

Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của sáng chế, các ion phosphat được bổ sung vào bể xử lý sơ bộ một lượng vừa đủ để phức với sắt hòa tan được khắc từ bề mặt của nền kim loại chứa sắt II được xử lý để tạo thành sắt (III) phosphat (FePO_4) trong bể, kết quả trong bể có bề ngoài màu trắng, hơn là bề ngoài màu cam hoặc màu nâu đỏ được kết hợp với sự có mặt của gỉ sắt và mà dẫn đến sự tạo thành của chất cặn không tan có thể loại bỏ khỏi bể dùng thiết bị lọc thông thường. Theo một số phương án của phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của sáng chế, bước năm bao gồm bước lọc bể xử lý sơ bộ dùng thiết bị lọc thông thường như vậy để loại bỏ chất rắn khỏi bể xử lý sơ bộ, ví dụ, sắt phosphat, các sắt oxit, các sắt hydroxit, hoặc chất cặn không tan bất kỳ mà tạo thành trong bể xử lý sơ bộ. Theo một số phương án, bước lọc có thể làm tăng theo ngay lập

tức độ pH của bể xử lý sơ bộ lên ít nhất 0,2. Theo một số phương án khác, bước lọc có thể theo sau giai đoạn cân bằng trong khi bùn không tan lắng xuống đáy của bể xử lý sơ bộ, như từ 1 đến 10 giờ sau khi tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ.

Vì vậy, phương pháp mà bể không chứa vật phẩm của sáng chế, loại bỏ sắt hòa tan trong bể (từ nền kim loại chứa sắt II) mà có sẵn để trở thành gỉ sắt không tan mà có thể kết tủa trên nền và được mang đến thiết bị xử lý tiếp theo, như vòi phun phía dưới, các máy bơm, các bể sục, và các bể kết tủa điện cho sự kết tủa của lớp phủ hữu cơ. Như được chỉ ra trước đó, sự tạp nhiễm ngang như vậy có thể ảnh hưởng bất lợi việc thực hiện của các bước phủ kết tủa tiếp theo như vậy. Tuy nhiên một phát hiện bất ngờ là việc làm hạ thấp độ pH của bể xử lý sơ bộ xuống dưới độ pH hoạt động và sau đó bổ sung các mức phosphat nhỏ nêu trên và chất oxy hóa tùy chọn, có thể loại bỏ cơ bản sắt trong bể, nhờ đó ngăn chặn sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể xử lý sơ bộ, mà không ngăn chặn sự tạo thành đầy đủ của màng kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB sau khi độ pH bể được nâng đến các mức hoạt động, sao cho bể có thể được hoạt động trong vài tháng, có thể là vô hạn định, mà không thay thế. Các bước như vậy có thể kéo dài tuổi thọ bể đến một mức đáng kể bất ngờ và không đoán trước được.

Sự tiếp xúc tiếp theo với dung dịch xử lý sơ bộ, nên có thể được rửa với nước và được sấy khô.

Theo một số phương án của các phương pháp của sáng chế, sau khi nền được tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ, sau đó nó được tiếp xúc với chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng. Kỹ thuật thích hợp bất kỳ có thể được dùng để tiếp xúc nền với chế phẩm lớp phủ như vậy, bao gồm, ví dụ, chải, nhúng, sơn chảy, phun và cách tương tự. Tuy nhiên, theo một số phương án, như được mô tả chi tiết hơn dưới đây, việc tiếp xúc như vậy bao gồm bước phủ điện trong đó chế phẩm có thể kết tủa điện được kết tủa lên trên nền kim loại bởi sự kết tủa điện.

Như được dùng ở đây, thuật ngữ “nhựa tạo màng” chỉ các nhựa có thể tạo thành màng liên tục tự hỗ trợ trên ít nhất bề mặt phương ngang của nền khi loại bỏ các chất làm loãng hoặc chất mang bất kỳ có mặt trong chế phẩm hoặc khi hóa rắn ở nhiệt độ môi trường xung quanh hoặc nâng cao. Các nhựa tạo màng thông thường có thể được dùng bao gồm, mà không giới hạn, các loại thường được dùng trong các

chế phẩm phủ ô tô OEM, các chế phẩm phủ sơn sửa chữa ô tô, các chế phẩm phủ công nghiệp, các chế phẩm phủ kiến trúc, các chế phẩm phủ lõi cuộn, và các chế phẩm phủ hàng không, trong số những chất khác.

Theo một số phương án, chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng nhiệt rắn. Như được dùng ở đây, thuật ngữ "nhiệt rắn" chỉ các nhựa "được thiết đặt" không thể đảo ngược khi hóa rắn hoặc liên kết ngang, trong đó chuỗi polyme của các hợp chất polyme được nối với nhau bằng liên kết cộng hóa trị. Đặc tính này luôn được kết hợp với phản ứng tạo liên kết ngang các thành phần chế phẩm thường được gây ra, ví dụ, bằng nhiệt hoặc bức xạ. Việc hóa rắn hoặc các phản ứng liên kết ngang cũng có thể được thực hiện dưới các điều kiện môi trường. Khi được hóa rắn hoặc liên kết ngang, nhựa nhiệt rắn sẽ không tan khi áp dụng nhiệt và \ không tan trong các dung môi. Theo các phương án khác, chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng nhiệt dẻo. Như được dùng ở đây, thuật ngữ "nhiệt dẻo" chỉ các loại nhựa bao gồm các hợp chất polyme mà không được nối bằng liên kết cộng hóa trị và nhờ đó có thể trải qua dòng chảy lỏng khi gia nhiệt và hòa tan trong các dung môi.

Như được chỉ ra trước đó, theo một số phương án, nền được tiếp xúc với chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng bởi bước phủ điện trong đó chế phẩm có thể kết tủa điện được kết tủa lên trên nền kim loại bởi sự kết tủa điện. Trong quá trình phủ điện, nền kim loại được xử lý, hoạt động như điện cực, và điện cực ngược dẫn điện được đặt tiếp xúc với ion, chế phẩm có thể kết tủa điện. Khi đi qua dòng điện nằm giữa điện cực và điện cực ngược trong khi chúng đang tiếp xúc với chế phẩm có thể kết tủa điện, màng kết dính của chế phẩm có thể kết tủa liên tục đáng kể trên nền kim loại.

Kết tủa điện thường được thực hiện ở điện áp không đổi với lượng trong khoảng từ 1V đến vài nghìn Vôn, thường nằm giữa 50 và 500 vôn. Cường độ dòng thường nằm giữa 1,0 ampe và 15 ampe trên mỗi foot vuông (từ 10,8 đến 161,5 ampe trên mỗi mét vuông) và có xu hướng giảm nhanh trong suốt quá trình kết tủa điện, cho thấy sự tạo thành của lớp màng tự cách điện liên tục.

Chế phẩm có thể kết tủa điện được sử dụng theo một số phương án của sáng chế thường bao gồm pha nhựa được phân tán trong môi trường chứa nước trong đó pha nhựa bao gồm: (a) nhựa có thể kết tủa điện dạng ion chứa nhóm hydro hoạt tính,

và (b) chất hóa rắn có các nhóm chức phản ứng với các nhóm hydro hoạt tính của (a).

Theo một số phương án, các chế phẩm có thể kết tủa điện được sử dụng theo một số phương án của sáng chế chứa, làm polyme tạo màng chính, nhựa chứa hydro hoạt tính có thể kết tủa điện dạng ion, thường là cation. Nhiều loại nhựa tạo màng có thể kết tủa điện đã biết và có thể được dùng trong sáng chế miễn là các polyme "có thể phân tán trong nước" ví dụ, được chuyển thể để được hòa tan, được phân tán hoặc được nhũ hóa trong nước. Polyme có thể phân tán trong nước là ion trong tự nhiên, nghĩa là, polyme sẽ chứa các nhóm chức anion để truyền điện tích âm hoặc, tốt hơn là thường, các nhóm chức cation để truyền điện tích dương.

Các ví dụ về các nhựa tạo màng phù hợp để sử dụng trong các chế phẩm có thể kết tủa điện anion là bazơ tan, axit cacboxylic chứa các polyme, như sản phẩm phản ứng hoặc sản phẩm cộng của dầu khô hoặc este axit béo bán khô với axit dicarboxylic hoặc anhydrit; và sản phẩm phản ứng của este axit béo, axit không bão hòa hoặc anhydrit và các chất biến đổi không bão hòa bất kỳ mà còn được phản ứng với polyol. Đồng thời có thể thích hợp là ít nhất các interpolyme trung hòa một phần của các este hydroxy-ankyl của các axit cacboxylic không bão hòa, axit cacboxylic không bão hòa và ít nhất một monome không bão hòa có tính etylen khác. Còn có nhựa tạo màng có thể kết tủa điện thích hợp khác bao gồm tá dược alkyd-aminoplast, ví dụ, tá dược chứa nhựa alkyd và nhựa amin-andehit. Chế phẩm nhựa có thể kết tủa điện dạng anion khác nữa bao gồm các este được trộn của polyol chứa nhựa, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 3,749,657 ở cột 9, dòng 1 đến 75 và cột 10, dòng 1 đến 13, phần trích dẫn của nó được kết hợp vào đây để tham khảo. Các polyme chức axit khác cũng có thể được dùng, như các polyme polyepoxit được phosphat hóa hoặc acrylic được phosphat hóa đã được biết bởi những người có trình độ trong lĩnh vực kỹ thuật.

Như đã nêu trên, thường mong muốn là nhựa có thể kết tủa điện dạng ion chứa hydro hoạt tính (a) là cation và có khả năng kết tủa trên catốt. Các ví dụ về các nhựa cation tạo màng như vậy bao gồm các nhựa chứa nhóm muối amin, như các sản phẩm phản ứng được hòa tan trong axit của các polyepoxit và các amin bậc một hoặc bậc hai, như những chất được mô tả trong sáng chế Mỹ các số 3,663,389; 3,984,299;

3,947,338; và 3,947,339. Thông thường, các nhựa chứa nhóm muối amin này được dùng trong sự kết hợp với chất hóa rắn được đóng khối isoxyanat. Isoxyanat có thể được đóng khối hoàn toàn, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 3,984,299, hoặc isoxyanat có thể được đóng khối từng phần và được phản ứng với mạch chính của nhựa, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 3,947,338. Đồng thời, các chế phẩm một thành phần như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 4,134,866 và DE-OS số 2,707,405 có thể được dùng làm nhựa tạo màng. Ngoài ra các sản phẩm phản ứng epoxy-amin, các nhựa tạo màng cũng có thể được chọn từ các nhựa acrylic dạng cation, như các chất được mô tả trong sáng chế Mỹ các số 3,455,806 và 3,928,157.

Ngoài các nhựa chứa nhóm muối amin, các nhựa chứa nhóm muối amoni bậc bốn cũng có thể được sử dụng, như các chất được tạo thành từ phản ứng hữu cơ polyepoxit với muối amin bậc ba như được mô tả trong sáng chế Mỹ các số 3,962,165; 3,975,346; và 4,001,101, Các ví dụ về các nhựa cation khác là các nhựa chứa nhóm muối sulfoni bậc ba và các nhựa chứa nhóm muối phosphoni bậc bốn, như các chất được mô tả lần lượt trong các sáng chế Mỹ số 3,793,278 và 3,984,922. Đồng thời, các nhựa tạo màng đóng rắn bằng sự transester hóa, như được mô tả trong đơn châu Âu số 12463 có thể được dùng. Hơn nữa, các chế phẩm dạng cation được điều chế từ các bazơ Mannich, như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 4,134,932, có thể được dùng.

Theo một số phương án, các nhựa có mặt trong chế phẩm có thể kết tủa điện là các nhựa được nạp điện tích dương mà chứa các nhóm amin bậc một và/hoặc bậc hai, như được mô tả trong sáng chế Mỹ các số 3,663,389; 3,947,339; và 4,116,900, trong sáng chế Mỹ số 3,947,339, dẫn xuất polyketimin của polyamin, như dietylenetriamin hoặc trietylenetetraamin, được phản ứng với polyepoxit. Khi sản phẩm phản ứng được trung hòa với axit và được phân tán trong nước, các nhóm amin bậc một tự do được tạo ra. Đồng thời, các sản phẩm tương đương được tạo thành khi polyepoxit được phản ứng với các polyamin dư thừa, như dietylenetriamin và trietylenetetraamin, và máy hút polyamin dư thừa được tách khỏi từ hỗn hợp phản ứng, như được mô tả trong sáng chế Mỹ các số 3,663,389 và 4,116,900,

Theo một số phương án, nhựa có thể kết tủa điện dạng ion chứa hydro hoạt tính có mặt trong chế phẩm có thể kết tủa điện với lượng từ 1 đến 60% theo trọng

lượng, như từ 5 đến 25% theo trọng lượng, dựa trên tổng khối lượng của bề kết tụ điện.

Như được chỉ ra, pha chứa nhựa của chế phẩm có thể kết tụ điện thường còn bao gồm chất hóa rắn thích nghi để phản ứng với các nhóm hydro hoạt tính của nhựa có thể kết tụ điện dạng ion. Ví dụ, cả hai chất polyisoxyanat hữu cơ và các nhựa amin được đóng khối các chất hóa rắn phù hợp cho việc sử dụng trong sáng chế, mặc dù các isoxyanat được đóng khối thường được ưu tiên cho kết tụ điện catốt.

Các nhựa amin, thường được ưu tiên làm chất hóa rắn cho sự kết tụ điện anion, là các sản phẩm ngưng tụ của các amin hoặc các amit với các aldehyt. Các ví dụ về amin thích hợp hoặc các amit là melamin, benzoguanamin, urea và các hợp chất tương tự. Nói chung, andehit được sử dụng là formaldehyt, mặc dù các sản phẩm có thể được tạo từ các aldehyt khác, như acetandehit và furfuran. Các sản phẩm ngưng tụ chứa các nhóm metylol hoặc các nhóm alkylol tương tự phụ thuộc vào andehit cụ thể được sử dụng. Thông thường, các nhóm metylol này được ete hóa bởi phản ứng với rượu, như rượu monohydric chứa từ 1 đến 4 các nguyên tử cacbon, như metanol, etanol, isopropanol, và n-butanol. Các nhựa amin có bán trên thị trường do American Cyanamid Co. sản xuất dưới nhãn hiệu CYMEL và do Monsanto Chemical Co. sản xuất dưới nhãn hiệu RESIMENE.

Các chất hóa rắn nhựa amin thường được sử dụng trong liên kết với nhựa có thể kết tụ điện dạng anion chứa hydro hoạt tính với một lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 60% theo trọng lượng, như từ 20% đến 40% theo trọng lượng, tỷ lệ phần trăm dựa trên tổng khối lượng của các chất rắn nhựa trong chế phẩm có thể kết tụ điện.

Như được chỉ ra, các polyisoxyanat hữu cơ được đóng khối thường được dùng như Chất hóa rắn in các chế phẩm có thể kết tụ điện catốt. Các polyisoxyanat có thể được đóng khối hoàn toàn như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 3,984,299 ở cột 1, dòng 1 đến 68, cột 2, và cột 3, dòng 1 đến 15, hoặc được đóng khối từng phần và được phản ứng với mạch chính polyme như được mô tả trong sáng chế Mỹ số 3,947,338 ở cột 2, dòng 65 đến 68, cột 3, và cột 4 dòng 1 đến 30, các phần được trích dẫn của chúng được kết hợp ở đây để tham khảo. Cách nói "được đóng khối" có nghĩa là các nhóm isoxyanat đã được phản ứng với hợp chất để nhóm isoxyanat được

đóng khối tổng hợp là ổn định đối với các hydro hoạt tính ở nhiệt độ môi trường nhưng phản ứng với các hydro hoạt tính trong polyme màng tạo ở các nhiệt độ lên cao luôn nằm giữa 90°C và 200°C.

Các polyisoxyanat thích hợp bao gồm các polyisoxyanat aromatic và aliphatic, bao gồm các polyisoxyanat cycloaliphatic và các ví dụ tiêu biểu bao gồm diphenylmetan-4,4'-diisoxyanat (MDI), 2,4- hoặc 2,6-toluene diisoxyanat (TDI), bao gồm các hỗn hợp của chúng, p-phenylen diisoxyanat, tetrametylen và hexametylen diisoxyanats, dicyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, các hỗn hợp của phenylmetan-4,4'-diisoxyanat và polymetylen polyphenylisoxyanat. Các polyisoxyanat cao hơn, như các triisoxyanat có thể được dùng. Ví dụ bao gồm triphenylmetan-4,4',4''-triisoxyanat. Các ()-prepolyme Isoxyanat với các polyol như neopentyl glycol và trimetylolpropan và với các polyol polymeric như các diol và các triol polycaprolacton (tỷ lệ tương ứng NCO/OH lớn hơn 1) cũng có thể được dùng.

Các chất hóa rắn polyisoxyanat thường được sử dụng trong liên kết với nhựa có thể kết tủa điện cation chứa hydro hoạt tính với một lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 60% theo trọng lượng, như từ 20% đến 50% theo trọng lượng, tỷ lệ phần trăm dựa trên tổng khối lượng của các chất rắn nhựa của chế phẩm có thể kết tủa điện.

Theo một số phương án, chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng cũng bao gồm ytri. Theo một số phương án, ytri có mặt trong các hợp chất này với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 10.000ppm, như không lớn hơn 5.000ppm, và, trong một số trường hợp, không lớn hơn 1.000ppm, của tổng ytri (được đo như ytri nguyên tố).

Cả hai hợp chất Ytri tan và không tan có thể làm thành nguồn cung ytri. Các ví dụ của các nguồn ytri phù hợp để sử dụng trong các chế phẩm phủ có thể kết tủa điện không chứa chì là các muối ytri hữu cơ và vô cơ hòa tan như ytri axetat, ytri chlorua, ytri focmat, ytri cacbonat, ytri sulfamat, ytri lactat và ytri nitrat. Khi ytri cần được bổ sung vào bể kết tủa điện như dung dịch nước, hợp chất ytri có sẵn là ytri nitrat, được ưu tiên nguồn ytri. Các hợp chất ytri phù hợp khác để sử dụng trong các chế phẩm có thể kết tủa điện là các hợp chất ytri hữu cơ và vô cơ như ytri oxit, ytri bromua, ytri hydroxit, ytri molybdat, ytri sulfat, ytri silicat, và ytri oxalat. Các phức

organoytri và kim loại ytri cũng có thể được dùng. Khi ytri cần được kết hợp vào trong bể kết tủa điện làm thành phần trong bột nhão màu, ytri oxit thường được ưu tiên làm nguồn của ytri.

Các chế phẩm có thể kết tủa điện được mô tả ở đây ở dạng hệ phân tán chứa nước. Thuật ngữ "hệ phân tán" được cho là hệ nhựa trong suốt, mờ hoặc mờ đục hai pha trong đó nhựa là pha được phân tán và nước là pha liên tục. Kích thước các hạt trung bình của pha nhựa nói chung nhỏ hơn 1,0 và luôn nhỏ hơn 0,5 micromet, thường nhỏ hơn 0,15 micromet.

Nồng độ của pha nhựa trong môi trường chứa nước thường ít nhất 1% theo trọng lượng, như từ 2 đến 60% theo trọng lượng, dựa trên tổng khối lượng của hệ phân tán trong nước. Khi các chế phẩm như vậy ở dạng nhựa cô đặc, chúng thường có hàm lượng chất rắn nhựa là từ 20 đến 60% theo trọng lượng dựa trên trọng lượng của hệ phân tán chứa nước.

Các chế phẩm có thể kết tủa điện được mô tả ở đây thường được cung cấp thành hai hợp chất: (1) vật liệu nhựa trong, thường bao gồm nhựa có thể kết tủa điện dạng ion chứa hydro hoạt tính, ví dụ, polyme tạo màng chính, chất hóa rắn, và bất kỳ chất bổ sung nào có thể phân tán vào nước, các hợp chất không màu; và (2) bột nhão màu, mà thường bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu (được mô tả dưới đây), nhựa tán bột có thể phân tán vào nước có thể giống hoặc khác với polyme tạo màng chính, và, tùy chọn, các phụ gia như các chất hỗ trợ phân tán hoặc làm ướt.

Theo một số phương án, chế phẩm có thể kết tủa điện hai thành phần được tạo thành dạng chế phẩm của bể kết tủa điện, được biết rõ bởi những người có trình độ trong lĩnh vực kỹ thuật, trong đó các thành phần (1) và (2) được phân tán trong môi trường chứa nước bao gồm nước là chất luôn có và, các dung môi hóa hợp. Ưu điểm của các phương pháp của sáng chế, như được chỉ ra lúc đầu, là các bể như vậy có thể được ngăn chặn khỏi bị nhiễm gỉ sắt, ngay cả khi vắng mặt của thiết bị lọc.

Như đã nêu trên, ngoài nước, môi trường chứa nước có thể chứa dung môi hóa hợp. Các dung môi hóa hợp hữu dụng thường là các hydrocarbon, các rượu, các este, các ete và các xeton. Các dung môi hóa hợp được ưu tiên thường là các rượu, các polyol và các xeton. Các dung môi hóa hợp cụ thể bao gồm isopropanol, butanol,

2-ethylhexanol, isophoron, 2-methoxypentanone, etylen và propylen glycol và các ete monoethyl monobutyl và monohexyl của etylen glycol. Lượng dung môi hóa hợp thường nằm trong khoảng từ 0,01 và 25%, như từ 0,05 đến 5% theo trọng lượng dựa trên tổng khối lượng của môi trường chứa nước.

Ngoài ra, chất tạo màu và, nếu mong muốn, các phụ gia khác nhau như các chất hoạt tính bề mặt, các chất làm ướt hoặc chất xúc tác có thể được bao gồm trong chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng. Như được dùng ở đây, thuật ngữ “chất tạo màu” nghĩa là chất bất kỳ mà truyền đạt màu sắc và/hoặc độ mờ khác và/hoặc hiệu ứng hình ảnh tới chế phẩm. Chất tạo màu có thể được bổ sung vào chế phẩm ở dạng thích hợp bất kỳ, như các hạt rời rạc, các hệ phân tán, các dung dịch và/hoặc các vảy. Chất tạo màu đơn hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất tạo màu có thể được dùng.

Ví dụ các chất tạo màu bao gồm các chất màu, các chất nhuộm và các chất màu nhẹ, như các chất được dùng trong ngành công nghiệp sơn và/hoặc được liệt kê trong Dry Color Manufacturers Association (DCMA), cũng như các chế phẩm có hiệu quả đặc biệt. Chất tạo màu có thể bao gồm, ví dụ, bột rắn được nghiền mịn không tan nhưng có thể bị ẩm dưới các điều kiện sử dụng. Chất tạo màu có thể là hữu cơ hoặc vô cơ và có thể được kết tụ hoặc không được kết tụ. Các chất tạo màu có thể được đưa vào bằng cách sử dụng chất màu nghiền mịn, như chất màu nghiền mịn acrylic, việc dùng các chất này là quen thuộc đối với những người có trình độ trong lĩnh vực kỹ thuật.

Ví dụ các chất màu và/hoặc các chế phẩm tạo màu bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, chất màu thô cacbazol dioxazin, azo, monoazo, disazo, naphtol AS, loại muối (lakes), benzimidazon, chất cô đặc, hợp phát kim loại, isoindolinon, isoindolin và polycyclic phthalocyanin, quinacridon, perylen, perinon, diketopyrrolo pyrrol, thioindigo, anthraquinon, indanthron, anthrapyrimidin, flavanthron, pyranthron, anthanthron, dioxazin, triarylcarboni, các chất màu quinophthalon, diketo pyrrolo pyrrole đỏ (“DPPBO đỏ”), titan dioxit, cacbon đen và hỗn hợp của chúng. Các thuật ngữ “chất màu” và “chất độn có màu” có thể được dùng thay thế cho nhau.

Ví dụ các chất nhuộm bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, các chất này là dung môi và/hoặc trên cơ sở nước như xanh pthalo hoặc xanh lam, sắt oxit, bismut vanadat, anthraquinon, perylen, nhôm và quinacridon.

Ví dụ các chất màu nhẹ bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, các chất màu được phân tán trong các chất mang có thể trộn với nước hoặc trên cơ sở nước như AQUA-CHEM 896 có bán trên thị trường do Degussa, Inc. sản xuất, CHARISMA COLORANTS và MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS có bán trên thị trường do Accurate Dispersions chi nhánh của Eastman Chemical, Inc sản xuất.

Như đã nói trên, chất tạo màu có thể ở dạng hệ phân tán bao gồm, nhưng không bị giới hạn vào đó, hệ phân tán dạng hạt nano. Các hệ phân tán dạng hạt nano có thể bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu dạng hạt nano phân tán cao và/hoặc các hạt tạo màu mà cho ra màu sắc hiển thị mong muốn và/hoặc/tính mờ đục và/hoặc hiệu quả hình ảnh. Các hệ phân tán dạng hạt nanocó thể bao gồm các chất tạo màu như các chất màu hoặc các chất nhuộm có cỡ hạt nhỏ hơn 150 nm, như nhỏ hơn 70 nm, hoặc nhỏ hơn 30 nm. Các hạt nano có thể được sản xuất bằng cách nghiền các chất màu hữu cơ hoặc vô cơ dự trữ bằng phương tiện tán bột tạo cỡ hạt nhỏ hơn 0,5 mm. Ví dụ các hệ phân tán dạng hạt nano và các phương pháp để tạo ra chúng được chỉ định trong sáng chế U.S. số 6,875,800 B2, mà được kết hợp ở đây để tham khảo. Các hệ phân tán dạng hạt nano cũng có thể được sản xuất bằng sự kết tinh, sự kết tủa, chất cô đặc thể khí, và sự cọ mòn hóa học (ví dụ, hòa tan từng phần). Để làm giảm thiểu sự tích tụ lại của các hạt nano nằm trong lớp phủ, hệ phân tán của các hạt nano phủ nhựa có thể được dùng. Như được dùng ở đây, “hệ phân tán của các hạt nano phủ nhựa” nhằm chỉ pha liên tục trong đó “các hạt micro chế phẩm” bao gồm hạt nano và lớp phủ nhựa lên hạt nano được phân tán kín kẽ. Ví dụ các hệ phân tán của các hạt nano phủ nhựa và các phương pháp để tạo ra chúng được chỉ định trong công bố đơn sáng chế Mỹ 2005-0287348 A1, đã nộp ngày 24/06/2004, U.S. đơn tạm thời số 60/482,167 đã nộp ngày 24/06/ 2003, và đơn sáng chế Mỹ số 11/337,062, đã nộp ngày 20/01/2006, cũng được kết hợp ở đây để tham khảo.

Ví dụ các chế phẩm có hiệu ứng đặc biệt có thể được dùng bao gồm các chất màu và/hoặc các chế phẩm mà tạo ra một hoặc nhiều các hiệu ứng bề ngoài như phản

xạ, ánh ngọc trai, ánh kim, lân quang, huỳnh quang, thay đổi theo ánh sáng, nhạy sáng, thay đổi theo nhiệt, goniochromism và/hoặc đổi màu. Các chế phẩm bổ sung có hiệu ứng đặt biệt có thể tạo ra các tính chất cảm quan khác, như mờ đục hoặc độ đậm. Theo một số phương án, các chế phẩm có hiệu ứng đặt biệt có thể tạo ra dịch chuyển màu, sao cho màu sắc của lớp phủ thay đổi khi lớp phủ được nhìn từ các góc khác nhau. Ví dụ các chế phẩm hiệu ứng màu được chỉ định trong U.S. sáng chế số 6,894,086, được kết hợp ở đây để tham khảo. Các chế phẩm hiệu ứng màu bổ sung có thể bao gồm mica phủ trong suốt và/hoặc mica tổng hợp, silic dioxit được phủ, nhôm oxit được phủ, chất màu tinh thể lỏng trong suốt, lớp phủ tinh thể lỏng trong suốt, và/hoặc chế phẩm bất kỳ trong đó các kết quả giao thoa từ chỉ số khúc xạ khác nhau trong chất và không phải do chỉ số khúc xạ khác nhau giữa bề mặt của vật liệu và không khí.

Theo một số phương án, chế phẩm nhạy sáng và/hoặc chế phẩm đổi màu theo ánh sáng, mà biến đổi đảo ngược màu sắc của nó khi được tiếp xúc với một hoặc nhiều nguồn sáng, có thể được dùng. Các chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và/hoặc nhạy sáng có thể được kích hoạt bằng cách tiếp xúc với bức xạ của bước sóng cụ thể. Khi chế phẩm trở nên bị kích thích, cấu trúc phân tử bị thay đổi và cấu trúc bị biến đổi có màu sắc mới khác với màu sắc gốc của chế phẩm. Khi việc tiếp xúc với bức xạ được loại bỏ, chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và/hoặc nhạy sáng có thể trở lại trạng thái của gi sắt, trong đó màu sắc gốc của chế phẩm trở lại. Theo một số phương án, chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và/hoặc nhạy sáng có thể là không màu trong trạng thái không bị kích thích và có màu trong trạng thái bị kích thích. Sự đổi màu hoàn toàn có thể xuất hiện trong vài miligiây đến vài phút, như từ 20 giây đến 60 giây. Ví dụ các chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và/hoặc nhạy sáng bao gồm các thuốc nhuộm đổi màu theo ánh sáng.

Theo một số phương án, chế phẩm nhạy sáng và/hoặc chế phẩm đổi màu theo ánh sáng có thể được kết hợp với và/hoặc ít nhất liên kết từng phần với, như bằng liên kết cộng hóa trị, polyme và/hoặc các chất polyme của hợp chất có thể tạo polyme. Ngược lại với một số lớp phủ trong đó chế phẩm nhạy sáng có thể di trú ra khỏi lớp phủ và kết tinh vào trong nền, chế phẩm nhạy sáng và/hoặc chế phẩm đổi màu theo ánh sáng được kết hợp với và/hoặc ít nhất liên kết từng phần với polyme

và/hoặc hợp chất có thể tạo polyme theo một số phương án của sáng chế, có sự di trú tối thiểu ra khỏi lớp phủ. Ví dụ các chế phẩm nhạy sáng và/hoặc các chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và các phương pháp để tạo ra chúng được chỉ định trong Đơn U.S số 10/892,919 nộp ngày 16/07/ 2004, được kết hợp ở đây để tham khảo.

Nói chung, chất tạo màu có thể có mặt trong chế phẩm phủ với một lượng bất kỳ đủ để tạo ra hiệu quả màu sắc và/hoặc trực quan mong muốn. Chất tạo màu có thể có lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 65 phần trăm trọng lượng, như từ 3 đến 40 phần trăm trọng lượng hoặc 5 đến 35 phần trăm trọng lượng, với phần trăm khối lượng dựa trên tổng khối lượng của chế phẩm.

Sau khi kết tủa, lớp phủ thường được làm nóng để hóa rắn chế phẩm đã kết tủa. Bước làm nóng hoặc hóa rắn thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 250°C, như trong khoảng từ 120 đến 190°C, với thời gian nằm trong khoảng từ 10 đến 60 phút. Theo một số phương án, độ dày của lớp màng thành phẩm nằm trong khoảng từ 10 đến 50 micromet.

Mô tả trên đây phải được hiểu là, một số phương án của sáng chế cũng hướng đến các phương pháp ngăn sự nhiễm bẩn gỉ sắt của thiết bị phủ ngay cả khi không có thiết bị lọc trong quy trình trong đó nền kim loại chứa sắt II đang được phủ. Theo một số phương án, các phương pháp như vậy bao gồm việc sử dụng chế phẩm xử lý sơ bộ có độ pH nằm trong khoảng đến nằm trong khoảng từ 4 đến 5,5 và bao gồm, hoặc, trong vài trường hợp, chứa chủ yếu: (a) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB; (b) các ion phosphat; và (c) nước. Theo các phương án như vậy của các phương pháp của sáng chế, các ion phosphat được duy trì trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ một lượng: (i) đủ để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể; và (ii) không đủ để ngăn chặn sự kết tủa của màng kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB có độ bao phủ ít nhất 10 mg/ft² trên nền kim loại chứa sắt II. Theo một số phương án khác, các phương pháp như vậy bao gồm phương pháp mà bể không chứa vật phẩm để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IVB, theo một số phương án, hầu như không chứa các ion phosphat trong suốt quá trình hoạt động, và theo một số phương án khác, bao gồm các ion phosphat. Phương pháp mà bể không chứa vật phẩm bao gồm các bước: (a) làm giảm độ pH của bể xử lý sơ bộ ít nhất là 0,2; (b) bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ trong bước (a); (c)

bổ sung chất oxy hóa vào bể xử lý sơ bộ trong bước (b); và (d) tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ trong bước (c) lên ít nhất 0,2. Trong các phương pháp mà bể không chứa vật phẩm như vậy của bước loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ, gỉ sắt không tan có thể được loại bỏ cơ bản khỏi bể xử lý sơ bộ. Theo một số phương án, phương pháp mà bể không chứa vật phẩm còn bao gồm bước lọc bể xử lý sơ bộ sử dụng thiết bị lọc.

Cũng phải hiểu rằng, sáng chế cũng hướng đến các phương pháp để phủ nền kim loại chứa sắt II. Theo một số phương án, các phương pháp này bao gồm: (a) bước tiếp xúc nền kim loại chứa sắt II với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa nước có độ pH đến nằm trong khoảng từ 4 đến 5,5 và bao gồm hoặc, trong một số trường hợp, chứa chủ yếu: (i) hợp chất kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB; (ii) các ion phosphat; và (ii) nước, trong đó các ion phosphat được duy trì trong bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ một lượng vừa đủ để ngăn chặn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể; và sau đó (b) tiếp xúc nền với chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng để tạo thành nền kim loại phủ mà có đặc độ chống ăn mòn. Theo một số phương án khác, các phương pháp như vậy bao gồm: (a) bước loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ khi bể xử lý sơ bộ là bể không chứa vật phẩm; và sau đó (b) bước tiếp xúc nền kim loại chứa sắt II với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa nước có độ pH đến nằm trong khoảng từ 4 đến 5,5 và bao gồm, hoặc trong vài trường hợp, chứa chủ yếu của: (i) kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IVB; và (ii) nước; trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ là, theo một số phương án, hầu như không chứa các ion phosphat; và sau đó (c) tiếp xúc nền với chế phẩm phủ bao gồm nhựa tạo màng để tạo thành nền kim loại phủ mà có đặc độ chống ăn mòn. Trong các phương pháp như vậy, bước để loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ khi bể xử lý sơ bộ là bể không chứa vật phẩm bao gồm, hoặc trong vài trường hợp, bao gồm chủ yếu: (a) giảm độ pH của bể xử lý sơ bộ xuống ít nhất 0,2; (b) bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ trong bước (a); (c) bước bổ sung chất oxy hóa vào bể xử lý sơ bộ trong bước (b); và (d) tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ trong bước (c) lên ít nhất 0,2. Như được dùng ở đây, thuật ngữ "các đặc độ chống ăn mòn" chỉ sự đo lường của sự ngăn chặn ăn mòn trên nền kim loại sử dụng cách kiểm tra được mô tả trong ASTM B117 (Thử nghiệm phun muối). Trong cách kiểm tra này, nền được phủ được khía với dao để lộ nền kim loại trần theo ASTM D1654-92. Nền bị khía được đặt vào trong buồng thử nghiệm nơi dung dịch muối dạng nước được phun sương

liên tục lên trên nền. Buồng được duy trì ở nhiệt độ không đổi. Nền được phủ được tiếp xúc với môi trường phun muối trong một khoảng thời gian cụ thể, như 250, 500 hoặc 1000 giờ. Sau khi tiếp xúc, nền được phủ được di chuyển ra khỏi buồng thử nghiệm và được đánh giá về sự ăn mòn dọc theo vết khía. Sự ăn mòn được đo bằng “sự luồn qua vết khía”, được xác định là tổng khoảng cách sự ăn mòn đã đi qua vết khía được đo bằng milimet. Khi được quy định là nền “hiện các đặc độ chống ăn mòn” nghĩa là sự luồn qua vết khía hiện trên nền kim loại chứa sắt II không nhiều hơn 3 milimet sau khi thử nghiệm theo ASTM B117 trong 500 giờ trong môi trường phun muối trong trường hợp nền được phủ với sơn bột polyeste có sẵn trên thị trường bởi PPG Industries, Inc. dưới dạng sản phẩm là PCT79111, theo các hướng dẫn của nhà sản xuất.

Việc minh họa sáng chế bằng các ví dụ sau đây không bị xem là làm giới hạn các chi tiết của sáng chế. Tất cả các phần và các tỷ lệ phần trăm trong các ví dụ, cũng như trong toàn bộ bản mô tả, là theo trọng lượng trừ khi được quy định khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Trong một thử nghiệm, năm tấm thép sạch được đặt trong dung dịch nước có độ pH nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,4 chứa axit flozirconic và axit phosphoric (cho 90ppm Zr và 10ppm PO_4^{3-}). Sau khi tạo thành nồng độ sắt II đạt xấp xỉ 30ppm, các tấm được lấy ra khỏi dung dịch trong và được chia vào trong các phần một galông (3,78 lít).

Galông thứ nhất được tiếp tục chia nhỏ thành các phần 700ml mà (bằng 75% theo khối lượng) axit phosphoric được bổ sung vào để tạo ra một loạt các bể có các ion phosphat ở lượng 10, 25, 50, 75 và 100ppm. Loạt các mức phosphat giống nhau được lặp lại với Ziricon ở 125, 150 và 200ppm.

Độ pH trong tất cả các bể mẫu được điều chỉnh bằng 5,0. Các bể chứa 30ppm sắt II và các lượng khác nhau của ziricon và các ion phosphat được để ở trạng thái tĩnh trong hai ngày. Sau hai ngày, bề ngoài của các bể riêng lẻ được ghi lại. Các kết quả được tổng hợp trong bảng 1.0 dưới đây thể hiện điều đó, Trong ví dụ này, bể ziricon chứa tổng sắt là 30ppm sẽ có bề ngoài từ màu nâu đến màu trắng với sự có

mặt của ion phosphat nằm trong khoảng từ 25 và 50ppm. Bề ngoài màu nâu chỉ ra sự tạo thành của sắt oxit hoặc sắt oxyhydroxit.

Ví dụ, ma trận các kết quả cho thấy tất cả các bể chứa 10ppm PO_4^{-3} được phát triển thành nước có màu gỉ sắt và hầu hết là kết tủa nâu khi có cùng mức độ PO_4^{-3} này; bất kể mức Zr thế nào. Những bể có màu nhạt nhất tiếp theo là tất cả các bể chứa 25ppm PO_4^{-3} cũng có các kết tủa có màu nhạt hơn. Tất cả các bể chứa 50ppm PO_4^{-3} gần như không màu với tinh thể như các chất kết tủa có màu trắng nhạt khó nhận thấy. Các bể chứa 75 và 100ppm PO_4^{-3} đều không màu với kết tủa dạng tinh thể màu trắng. Kết tủa màu trắng là sắt III phosphat, có thể có với một lượng không đáng kể của các hợp chất ziricon.

Ví dụ này thể hiện rằng tỷ lệ trọng lượng phosphat với sắt III ít nhất là 1:1, như ít nhất là 1,2:1, như nằm trong khoảng từ 1 đến 1,8:1, đủ để ngăn cơ bản sự tạo thành gỉ sắt không tan trong bể xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB khi bể được dùng để xử lý nền kim loại chứa sắt II.

Bảng 1.0

Ziricon, ppm	Phosphat, ppm	Bề ngoài kết tủa	Tổng sắt, ppm	pH
90	10	Nâu	30	5,0
90	25	Nâu	30	5,0
90	50	Trắng	30	5,0
90	75	Trắng	30	5,0
90	100	Trắng	30	5,0
125	10	Nâu	30	5,0
125	25	Nâu	30	5,0
125	50	Trắng	30	5,0
125	75	Trắng	30	5,0
125	100	Trắng	30	5,0
150	10	Nâu	30	5,0
150	25	Nâu	30	5,0
150	50	Trắng	30	5,0
150	75	Trắng	30	5,0
150	100	Trắng	30	5,0
200	10	Nâu	30	5,0
200	25	Nâu	30	5,0
200	50	Trắng	30	5,0
200	75	Trắng	30	5,0
200	100	Trắng	30	5,0

Ví dụ 2

Các tấm thép được làm sạch bằng cách sử dụng chất tẩy có tính kiềm thông thường, chúng được rửa hai lần trong nước máy, được xử lý trong các bể chứa ziricon với lượng trong khoảng từ 10 đến 150ppm và phosphat với lượng trong khoảng từ 10 đến 100ppm, và sau đó được rửa tiếp trong nước máy. Các tấm thép đã xử lý được sơn bằng lớp phủ kết tủa điện epoxy dạng cation P590 hoặc lớp phủ bột isoxyanurat-polyeste triglycidyl PCT79111, cả hai loại đều có sẵn trên thị trường bởi

PPG Industries, Inc.. Hiệu suất ăn mòn được xác định bằng cách cho phơi các tấm đã được xử lý và được sơn zircon với sự phun muối trung tính, theo ASTM B117, cho các lần thử nghiệm được chỉ ra trong bảng 2.0. Hiệu suất có thể chấp nhận được cho lớp phủ kết tủa điện epoxy dạng cation trong 1000 giờ phun muối trung tính bộc lộ trong cách kiểm tra này là 4,0 - 5,0mm của ½ tổn hao vết khía theo chiều rộng. Khả năng ăn mòn chấp nhận được đối với sơn bột polyeste TGIC trong thời gian 500 giờ phun muối trung tính là 2,0 - 3,0mm của ½ tổn hao vết khía theo chiều rộng. Các kết quả dưới đây chứng minh có thể đạt được khả năng ăn chấp nhận được khi các ion phosphat được bổ sung vào bể xử lý zircon. Như được thể hiện trong ví dụ 1.0, ở nồng độ thấp của ion phosphat, bể xử lý chuyển sang màu nâu, cho thấy sự có mặt của sắt oxit hoặc sắt oxyhydroxit.

Bảng 2.0

Thử nghiệm #	PO ₄	Zr	pH	Fe,ppm	½ Tổn hao vết khía theo chiều rộng, mm		Màu sắc bề qua thời gian
					P590 1128 giờ	PCT79111 500 giờ	
1	10	10	5,0	10	9,0	Na	Nâu
2	10	150	5,0	10	3,7	1,75	Nâu
3	55	80	5,0	10	2,9	2,8	Trắng
4	100	80	5,0	10	4,4	2,7	Trắng
5	100	150	5,0	10	3,1	2,35	Trắng

Ví dụ 3

Dung dịch xử lý sơ bộ được điều chế để tăng lượng axit hexafluorozirconic được bổ sung. Trước khi phủ các tấm thép cán nguội, độ pH bể được điều chỉnh đến 4,7. Các tấm do ACT Labs (Hillsdale, MI) sản xuất được làm sạch phun trước tiên trong chất tẩy rửa tính kiềm (PPG Industries Chemklean 611L sản xuất, ở 2% và 140-150°F) và được rửa hai lần trước khi đi vào khu vực xử lý sơ bộ. Bể zircon được phun lên các tấm trong 60 giây ở 9 psi. Sau đó chúng được rửa với nước máy và cuối cùng rửa với nước khử ion trước bước sấy hồng ngoại.

Các mẫu dạng tấm được thu ở các mức bể zircon là 0, 10, 15, 20, 50, và 80ppm. Các phần của mỗi mẫu được phân tích qua XPS (Phổ quang điện tử tia X) để việc xác định độ dày lớp của zircon trong các lớp phủ. Độ sâu của lớp zircon được đo bằng nanomet mà mặt cắt ngang lưng sâu xuống tới 10% mức phần trăm nguyên tử. Bảng kết quả của các độ sâu được vẽ đồ thị với nồng độ bể zircon như được minh họa trên Fig.1,

Dùng các tấm từ loạt tấm giống nhau, chất phủ điện acrylic dạng anion, có bán trên thị trường do PPG Industries, Inc. sản xuất. Như Powercron 395 được phủ lên ba tấm ở mỗi mức trước khi kiểm tra ăn mòn với từng ASTM B117 và D1654-92. Các kết quả được minh họa trong Fig.2. Các kết quả xác nhận rằng sự bảo vệ ăn mòn đạt được độ bền trùng với việc đạt được độ dày tối thiểu, ví dụ, từ bể chứa 20ppm zircon.

Ví dụ 4

Trong thực tế, các bể bị nhiễm nặng gỉ sắt có màu đỏ hơi nâu đục và được thấy trước bởi bề ngoài của các dung dịch màu cam mờ cho thấy sự biến đổi ban đầu thành các phức sắt II không tan. Trong một thử nghiệm, 37,8 lít (10 gallon) của bể có độ pH thấp (~2,7) chứa 100ppm zircon được phun lên các tấm thép trong vài giờ cho đến khi tổng sắt đạt 50ppm. Sắt II xấp xỉ 40ppm. Mặc dù bể được chứa 10ppm của các ion sắt III hòa tan, nhưng bể trong suốt và không màu. Mẫu lớn được chia nhỏ thành các phần mà tăng các mức phosphat bổ sung vào để xác định mức sẽ ngăn chặn sự mất màu ban đầu của bể sau khi nâng độ pH đến 5. Đối với các mẫu đối chứng không có phosphat, mức sắt III tăng đến 24ppm ngay trước khi bể bắt đầu chuyển màu. Các kết quả của thử nghiệm này được thể hiện trong bảng 3.0.

Bảng 3.0

Độ độ pH ban đầu = 5, bể trong suốt, sắt III có sẵn ~ 24ppm			
PO ₄ (ppm)	Độ độ pH bể ngày tiếp theo	Màu sắc của bể ngày tiếp theo	Màu chất kết tủa
0	3,94	cam nhạt	Nâu-cam
5	3,98	cam nhạt	Nâu-cam
10	4,04	hơi cam	Cam
15	4,15	hơi cam	Cam
20	4,24	hơi cam	Cam
25	4,38	hơi cam	Cam nhạt
35	4,48	hơi cam	Cam nhạt
45	4,54	vàng nhạt	Cam-trắng
55	4,54	vàng rất nhạt	Trắng, sắc cam

Với mức PO₄ được tăng, sự thay đổi màu sắc diễn ra lâu hơn và không mạnh mẽ như khi kiểm soát phosphat ở mức 0. Ngoài ra, độ pH tụt xuống còn các mức như được thể hiện trong bảng sau khi lưu trữ qua đêm, cho thấy sự hoàn thành của các bước kết tủa và oxi hóa. Độ pH giảm xuống nhỏ hơn khi nhiều phosphat hơn được dùng. Sau mức phosphat nhất định, độ pH được giữ không đổi – cho thấy lượng phosphat vượt quá mức cần thiết dùng cho sắt III. Qua vài ngày, số lượng kết tủa rõ rệt, như được mô tả trong bảng 3.0. Nếu không có đủ lượng phosphat trong hệ dung dịch, kết tủa được phát triển thành oxit màu nâu dạng kết tụ, dẫn đến độ pH giảm đáng kể. Nếu có đủ lượng phosphat, kết tủa màu trắng với mật độ mà thúc đẩy sự loại bỏ của sắt trước khi nó có thể được mang xuống.

Các mức Ziricon cũng được kiểm tra để xác định hiệu quả của lượng phosphat dư thừa bất kỳ. Fig.3 thể hiện rằng mặc dù vài ziricon đã dùng hết từ hệ dung dịch, sự tổn hao không đáng kể. khi phosphat biến đổi phức sắt III hòa tan thành phosphat sắt III không tan, điểm bổ sung tương đương của phosphat vào sắt III có thể được nhìn thấy bởi trạng thái ổn định của độ pH. Điều này xảy ra ở mức phosphat xấp xỉ 35-40ppm dùng cho 24ppm sắt III.

Do đó, trong bể hoạt động ở trên, chỉ dùng 25-35ppm phosphat cho 24ppm sắt III sẽ đủ để hạn chế sự phát triển của bể nâu ánh đỏ với chỉ lấy đi rất nhỏ zircon. Tuổi thọ bể trong ví dụ này là lâu hơn đáng kể so với tuổi thọ thường được thấy trong các bể công nghiệp cạnh tranh dựa trên việc dùng kim loại nhóm IIIB và/hoặc IVB nhưng không bao gồm các ion phosphat. Tỷ lệ phosphat với sắt III nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1,8:1 trên cơ sở khối lượng. Các tỷ lệ cao hơn có thể bắt đầu làm cạn kiệt quá nhiều zircon.

Ví dụ 5

Chất cô đặc chứa sắt thu được bằng cách treo các tấm thép sạch trong dung dịch axit hexaflorizirconic trong nước được khử ion mà không chứa phosphat trong thời gian hai ngày. Mức sắt II cuối cùng xấp xỉ 900ppm và sắt III là 33ppm. Chất cô đặc sau đó được pha loãng trong nước máy để cung cấp sắt II với lượng khoảng 20ppm sắt II và sắt III với lượng khoảng 3ppm. Thay đổi các lượng axit photphoric được bổ sung, sau đó là bổ sung hydro peroxit với một lượng để biến đổi tất cả sắt II thành sắt III. Độ pH mỗi bể sau đó được điều chỉnh đến 4,7. Sau khi để yên qua một ngày, các bể được phân tích lượng phosphat và zircon. Các kết quả được vẽ đồ thị trên Fig.4. Rõ ràng, với lượng phosphat khoảng 30ppm là đủ để loại bỏ 20ppm sắt III trong khi vẫn duy trì zircon với lượng gần như 65ppm ban đầu trong dung dịch.

Ví dụ 6

Ví dụ 6 được thực hiện để chứng minh rằng sắt III (Fe^{+3}) có thể được loại bỏ khỏi bể xử lý sơ bộ là bể không chứa vật phẩm.

Dung dịch gốc được chuẩn bị từ 3 lít nước máy và 1,2g dung dịch axit flozirconic (45%). Do đó dung dịch gốc đã đạt đến lượng Zr là 85ppm. 0,38 ml sắt III sulfat (50% dung dịch) được bổ sung vào dung dịch gốc nêu trên để cho dung dịch đích có 20ppm ion sắt III. Dung dịch gốc có độ pH= 2,9.

Dung dịch gốc được chia vào trong các bể từ A đến D, mỗi bể chứa 900ml dung dịch gốc. Như được mô tả chi tiết hơn dưới đây, bộ đo Hach được dùng trong ví dụ này (và trong các ví dụ 6 và 7) để đo các nồng độ sắt II (Fe^{+2}) và tổng lượng sắt ở các thời điểm khác nhau. Ở những bể cụ thể mà mong muốn thu được nồng độ của sắt III (Fe^{+3}), nồng độ sắt III được tính toán dựa trên sự khác nhau nằm nồng độ tổng

sắt và nồng độ sắt II. Trong ví dụ 6, không bể nào từ A đến D được chứa bất kỳ sắt II (Fe^{+2}) nào ở thời điểm bất kỳ được đo.

Bể A được làm thành đối chứng mà lượng sắt III (Fe^{+3}) và tổng các nồng độ sắt (ppm) của các bể B, C và D (được xử lý như được mô tả dưới đây) được so sánh với bể A này.

0,1g dung dịch kiềm Chemfil Buffer, có bán trên thị trường do PPG Industries, Inc. sản xuất, được bổ sung vào làm nguồn kiềm hóa để điều chỉnh bể Athu được độ pH là 3,4. Như được minh họa trên Fig.5, nồng độ sắt III (Fe^{+3}) (ppm) trong bể A là khoảng 18,6ppm trong suốt thời gian của thử nghiệm 72 giờ. Hầu như không thể nhìn thấy kết tủa có màu gỉ sắt được tạo thành trong bể A. Các dữ liệu này xác nhận rằng sắt III (Fe^{+3}) khá ổn định ở độ pH nằm trong khoảng 3,4.

0,5g Chemfil Buffer được bổ sung vào 900ml dung dịch gốc của bể B để tăng độ pH của bể lên đến 4,8, mà nằm trong phạm vi hoạt động tiêu chuẩn cho bể chứa chế phẩm xử lý sơ bộ như được mô tả ở đây. Như được minh họa trên Fig.5, nồng độ sắt III (Fe^{+3}) trong bể B được giảm xuống từ nồng độ ban đầu khoảng 21ppm đến nồng độ khoảng 2ppm hết 2 giờ sau khi tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ lên đến 4,8. Các dữ liệu này chỉ ra rằng hầu hết sắt III hòa tan được biến đổi thành gỉ sắt hoặc sắt III oxit, mà không tan trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Kết tủa gỉ có thể nhìn thấy trong bể B sau khi nâng độ pH trong 2 giờ.

0,09g dung dịch mononatri phosphat, được cung cấp làm phụ gia Zircobond P, có bán từ PPG Industries, Inc., Euclid, OH (45% theo trọng lượng) được bổ sung vào 900ml dung dịch gốc của bể C. Bể C chứa 14ppm phosphat và có độ pH=2,9 mà ổn định qua thời gian 72 giờ của thử nghiệm. Như được minh họa trên Fig.5, nồng độ sắt III (Fe^{+3}) trong bể C được làm giảm xuống từ khoảng 18ppm đến khoảng 12ppm trong 2 giờ đầu của thử nghiệm, và sau đó tiếp tục tăng dần trong suốt thời gian của 72 giờ thử nghiệm đến nồng độ cuối cùng là 7ppm. Kết tủa màu trắng có thể nhìn thấy trong bể C trong giờ đầu của thử nghiệm, vào lúc kết thúc thử nghiệm, kết tủa tan nhẹ được tạo thành, cho thấy sự loại bỏ của sắt III dần dần và chưa hoàn toàn khi độ pH xuống dưới mức vận hành thông thường.

0,09g dung dịch mononatri phosphat, được cung cấp làm phụ gia Zircobond P, (45% theo trọng lượng) được bổ sung vào 900 ml dung dịch gốc của bể D. Bể D chứa 34ppm phosphat. Như được minh họa trên Fig.5, nồng độ sắt III (Fe^{+3}) của bể D là 20ppm. 0,5g Chemfil Buffer được bổ sung vào bể D để tăng độ pH đến 4,75 và bể ngay lập tức trở nên mờ đục. Sau khi để các tinh thể ổn định, mẫu bể được lọc qua bộ lọc ống 5 micromet và phần lọc này được kiểm tra về tổng sắt. Nồng độ sắt III của bể D là 2ppm và 2 giờ sau (vào lúc kết thúc thử nghiệm) là 1,9ppm. Bể trong suốt với kết tủa màu trắng nhỏ.

Dữ liệu từ ví dụ 6 chứng minh rằng lượng bổ sung của phosphat vào bể xử lý sơ bộ loại bỏ phần lớn sắt III ở độ pH thấp và hầu hết toàn bộ sắt III trong thời gian ngắn sau khi độ pH được tăng trở lại phạm vi hoạt động. Các dữ liệu này xác nhận rằng sắt III có thể được loại bỏ khỏi bể xử lý sơ bộ khi bể không chứa vật phẩm.

Ví dụ 7

Dữ liệu được minh họa trên Fig.5 và được mô tả trong ví dụ 6 đã chứng tỏ rằng sắt III được loại bỏ khỏi bể xử lý sơ bộ bằng cách bổ sung phosphat vào bể xử lý sơ bộ ở độ pH thấp. Tuy nhiên, trong thực tế, các bể xử lý sơ bộ được dùng để xử lý nên thường chứa sắt II cần được biến đổi thành sắt III để được loại bỏ khỏi bể xử lý sơ bộ. Ví dụ 7 và dữ liệu được minh họa trong bảng 4 và được mô tả ở đây chứng minh rằng lượng bổ sung của chất oxy hóa vào bể xử lý sơ bộ cải thiện sự loại bỏ của sắt mà ban đầu ở trạng thái sắt II.

Dung dịch gốc được điều chế từ 3 lít nước máy và 1,2g dung dịch axit flozirconic (45%). Dung dịch gốc có mục tiêu lượng Zn là 85ppm. Để đạt điều này, 0,32g sắt II sulfat heptahydrat được bổ sung vào để dung dịch mục tiêu có 20ppm ion sắt II (Fe^{+2}) và 23ppm tổng sắt. Dung dịch gốc có độ pH là 3,1.

Dung dịch gốc được chia vào trong các bể từ E đến G, mỗi bể chứa 900ml dung dịch gốc. Bể E hoạt động như bể so sánh tiêu chuẩn sắt II (Fe^{+2}) và các nồng độ tổng sắt (ppm) của các bể F và G (được xử lý như được mô tả dưới đây) được so sánh. Dùng bộ đo Hach, sắt II và các nồng độ tổng sắt được theo dõi trong mỗi bể theo định kỳ trong thời gian 44 giờ của các thử nghiệm

Bể E hoạt động như bể so sánh tiêu chuẩn. Bể E có độ pH ban đầu là 3,1. Vài giọt Chemfil Buffer được bổ sung vào bể để tăng độ pH đến 3,5, mà, như được minh họa trong bảng 4, vẫn ổn định trong suốt thời gian của thử nghiệm. Cũng như được minh họa trong bảng 4, nồng độ tổng sắt (ppm) trong bể E bị tụt từ 22,8ppm ban đầu xuống còn 22,1ppm tại lúc kết thúc của thử nghiệm 44 giờ. Nồng độ sắt II (Fe^{+2}) ban đầu là 19,8ppm và bị tụt xuống còn 15,7ppm tại lúc kết thúc của thử nghiệm 44 giờ. Bể vẫn trong suốt trong thời gian của thử nghiệm, với không có màu đỏ tạo thành. Các dữ liệu này chỉ ra rằng tất cả sắt trong bể vẫn trong dung dịch là sắt II, với chỉ lượng nhỏ biến đổi từ sắt II thành sắt III. Các dữ liệu này chứng minh rằng ở độ pH thấp (ví dụ, độ pH thấp hơn độ pH hoạt động) chỉ có một sự biến đổi rất nhỏ từ sắt II thành sắt III.

0,093g của mononatri phosphat (45% dung dịch) được bổ sung vào bể F để cho ra dung dịch có 43ppm phosphat và tỷ lệ của PO_4 : tổng sắt là khoảng 1,8:1, 0,5g Chemfil Buffer sau đó được bổ sung vào bể để cho ra độ pH là 4,7. Độ pH bể F bị giảm nhẹ xuống trong suốt thời gian của thử nghiệm, và là 4,38 ở 44 giờ. Như được minh họa trong bảng 4, nồng độ tổng sắt trong bể E bị tụt từ 22,8ppm ban đầu xuống còn 18,5ppm sau 30 phút và 14,7ppm tại lúc kết thúc của thử nghiệm 44 giờ. Nồng độ sắt II ban đầu là 19.8ppm, được giảm xuống còn 17.2ppm sau 30 phút, và là 12.4ppm tại lúc kết thúc của thử nghiệm 44 giờ. Một số kết tủa màu trắng, cho thấy sự tạo thành của sắt II phosphat, được tạo thành trong bể trong suốt thời gian thử nghiệm. Các dữ liệu này chỉ ra rằng lượng bổ sung của phosphat, dẫn đến tăng độ pH đến khoảng nằm giữa 4,38 và 4,7, được loại bỏ chỉ một vài sắt hòa tan như sắt III phosphat bởi vì, mặc dù không chủ định cần được giới hạn theo lý thuyết, sự oxy hóa của sắt II bằng cách tăng một mình độ pH là tương đối chậm và bị giới hạn bởi độ pH cân bằng tương quan.

Như được minh họa trong bảng 4, bể G có độ pH ban đầu là 3,0, nồng độ tổng sắt là 22,8ppm và nồng độ sắt II là 19,8ppm. 0,1g mononatri phosphat (45% dung dịch) được bổ sung vào bể G ngay lập tức trước khi bổ sung 0,32g hydro peroxit (3% theo trọng lượng dung dịch). Qua 15 phút sau khi bổ sung hydro peroxit, nồng độ tổng sắt giảm xuống còn 10,2ppm, nồng độ sắt II giảm xuống còn 0,4ppm, và độ pH là 2.6. Một số kết tủa màu trắng được tạo thành trong bể, cho thấy phức sắt-phosphat

được hoàn thành một phần. Tiếp theo, độ pH của bể được tăng đến 4,7 bằng cách bổ sung 0,6g Chemfil Buffer, và 15 phút sau (ví dụ, 46 phút sau khi bắt đầu thử nghiệm), gần như tất cả sắt được loại bỏ, với nồng độ tổng sắt là 5ppm và nồng độ sắt II là 0,1ppm. Tại lúc kết thúc thử nghiệm (ví dụ, 44 giờ sau khi bắt đầu), độ pH của bể là 4,6, nồng độ tổng sắt là 0,24ppm, và nồng độ sắt II là 0,02ppm. Các dữ liệu này chứng minh rằng lượng bổ sung của phosphat và hydro peroxit vào bể đã cải thiện đáng kể sự loại bỏ của sắt khỏi bể ở độ pH hoạt động.

Bảng 4.0

Bể	Thời gian trôi qua (giờ:phút)	pH	Sắt II (Fe ²⁺),ppm	Tổng sắt (ppm)	Ghi chú
E		3,1	19,8	22,8	
E	0:00	3,5	18,3	23,2	Chất đệm kiềm được bổ sung
E	44:00	3,54	15,7	22,1	Bể trong suốt
F		3,12	19,8	22,8	+Zircobond ADDP
F	0:00	4,7	19,8	22,8	Chất đệm kiềm được bổ sung
F	0:30	4,7	17,2	18,5	
F	43:40	4,38	12,4	14,7	Kết tủa màu trắng theo lượng vết
G	0:00	3,10	19,8	22,8	Zircobond ADDP + hydro peroxit
G	0:15	2,6	0,4	10,2	
G	0:31	4,7	Không được đo	Không được đo	Chất đệm kiềm được bổ sung; bể chuyển thành màu trắng đục
G	0:46	4,7	0,1	5,0	
G	44:00	4,62	0,02	0,24	Kết tủa màu trắng được tạo thành

Ví dụ 8

Trong ví dụ này, bể xử lý sơ bộ hoạt động bằng cách bổ sung 3,60g axit hexaflozirconic vào 3 lít nước để tạo ra dung dịch có 240ppm ziricon. Bổ sung một lượng chất đệm Chemfil Buffer đủ để tăng độ pH của dung dịch đến 4,5. 0,31g sắt II sulfat heptahydrat được bổ sung vào để đạt được 20ppm sắt II. Để ngăn chặn sự tạo thành các hạt gỉ sắt, khoảng 14 giọt axit hexaflozirconic được bổ sung vào ngay lập

tức để làm giảm độ pH đến 3,3, Bể trong suốt. Tổng nồng độ sắt được đo là 23,2ppm và sắt II là 19,5ppm nhờ sử dụng bộ đo Hach.

Phosphat được bổ sung vào bể theo tỷ lệ mol xấp xỉ 1:1 (hoặc 1,8:1 theo theo trọng lượng) với tổng lượng sắt cần được kết tủa. Đối với bể này, 41,5ppm phosphat từ 0,175g của dung dịch axit phosphoric (75% theo trọng lượng) được bổ sung tạo lượng dư khoảng 8-9ppm. Sau khi trộn trong thời gian 1 phút, 1,27g dung dịch hydro peroxit (3% theo trọng lượng) sau đó được bổ sung dựa trên tỷ lệ mol là 1:1 với sắt II (vượt rất ít). Sắt II được biến đổi thành sắt III trong thời gian nhỏ hơn 1 phút.

Để kết tủa tất cả ion sắt III thành sắt III phosphat, độ pH của bể được tăng chậm đến 4,75 bằng cách bổ sung chất đệm Chemfil Buffer theo kiểu nhỏ giọt. Nếu tăng quá nhanh, một số oxit sắt III không tan, như gỉ, có thể tạo thành thay vì sắt III phosphat. Khi độ pH được tăng, vẩn đục màu trắng được phát triển trong bể mà cuối cùng trở thành dạng kết tủa lắng hoàn toàn trong thời gian 10 phút làm cho bể sạch trong. Dung dịch cuối cùng chứa tổng lượng sắt là 0,2ppm, với sắt II không được tìm thấy. Lượng phosphat dư là 8,5ppm là phù hợp với sự tính toán cân bằng khối lượng.

Người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng các phương án đã mô tả bên trên có thể được thay đổi mà không tách khỏi phạm vi của sáng chế. Do đó có thể hiểu rằng, sáng chế không bị giới hạn đối với các phương án cụ thể đã được bộc lộ, mà nó còn bao gồm các cải biến nằm trong phạm vi và nội dung của sáng chế, như được định ra bởi các yêu cầu bảo hộ được kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ chứa chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IV, phương pháp này bao gồm các bước:

- (a) giảm độ pH của bể xử lý sơ bộ ít nhất là 0,2;
- (b) bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ trong bước (a);
- (c) tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ trong bước (b) ít nhất là 0,2; và
- (d) loại bỏ chất cặn không tan, mà tạo thành trong bể xử lý sơ bộ trong bước (c);

trong đó phương pháp này được thực hiện mà không có mặt vật phẩm được phủ bởi chế phẩm xử lý sơ bộ; và

trong đó bể xử lý sơ bộ hầu như không chứa các ion phosphat trong suốt quá trình hoạt động.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó độ pH của bể xử lý sơ bộ được làm giảm ít nhất là 1,0.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước làm giảm bao gồm công đoạn bổ sung axit vào bể xử lý sơ bộ.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó axit bao gồm axit flo-kim loại nhóm IVB, axit phosphoric, axit sulfuric, axit sulfamic, axit nitric, và các hỗn hợp của chúng.

5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó axit bao gồm axit hexafluorizonic.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguồn các ion phosphat bao gồm các ortophosphat kim loại kiềm, ortophosphat amoni, và các hỗn hợp của chúng.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguồn các ion phosphat bao gồm mononatri phosphat.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bể xử lý sơ bộ trong bước (c) hầu như không chứa sắt.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung chất oxy hóa vào bể xử lý sơ bộ trong bước (b).

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó chất oxy hóa bao gồm các hợp chất peroxit.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước loại bỏ (d) bao gồm công đoạn lọc bể xử lý sơ bộ.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IVB bao gồm zircon.
13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất cặn không tan chứa FePO_4 .
14. Phương pháp loại bỏ sắt khỏi bể xử lý sơ bộ chứa chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm kim loại nhóm IIIB và/hoặc nhóm IVB, phương pháp này bao gồm các bước:
 - (a) bổ sung axit vào bể xử lý sơ bộ để làm giảm độ pH của chế phẩm xử lý sơ bộ xuống dưới 4,0;
 - (b) bổ sung các ion phosphat vào bể xử lý sơ bộ trong bước (a); và
 - (c) tăng độ pH của bể xử lý sơ bộ trong bước (b) đến nằm trong khoảng từ 4 đến 5,5; và
 - (d) loại bỏ chất cặn không tan mà tạo thành trong bể xử lý sơ bộ trong bước (c);

trong đó phương pháp này được thực hiện mà không có mặt vật phẩm được phủ bởi chế phẩm xử lý sơ bộ; và

trong đó bể xử lý sơ bộ hầu như không chứa các ion phosphat trong suốt quá trình hoạt động.
15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó axit bao gồm axit hexaflozirconic.
16. Phương pháp theo điểm 14, trong đó nguồn phosphat bao gồm mononatri phosphat.
17. Phương pháp theo điểm 14, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung chất oxy hóa vào bể xử lý sơ bộ trong bước (b).
18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó chất oxy hóa bao gồm các hợp chất peroxit.
19. Phương pháp theo điểm 14, trong đó bước loại bỏ (d) bao gồm công đoạn lọc bể xử lý sơ bộ.

20. Phương pháp theo điểm 14, trong đó chất cặn không tan chứa FePO_4 .

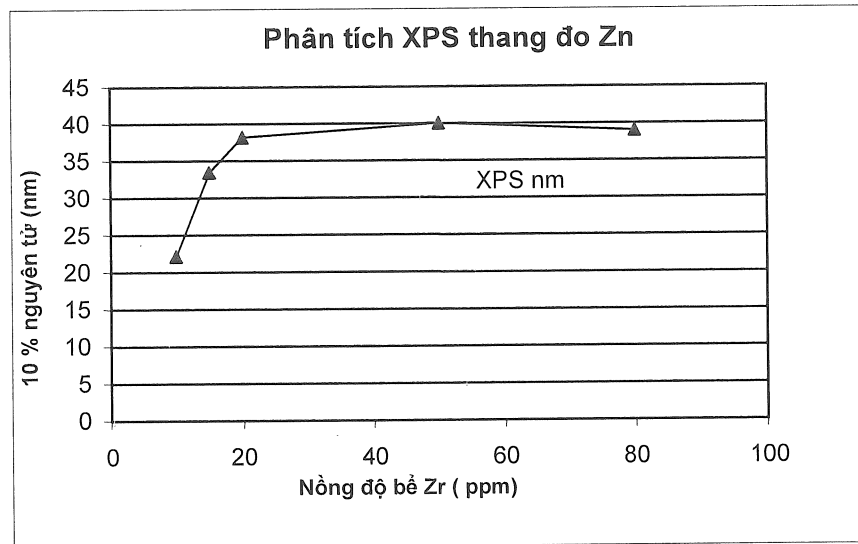


Fig. 1

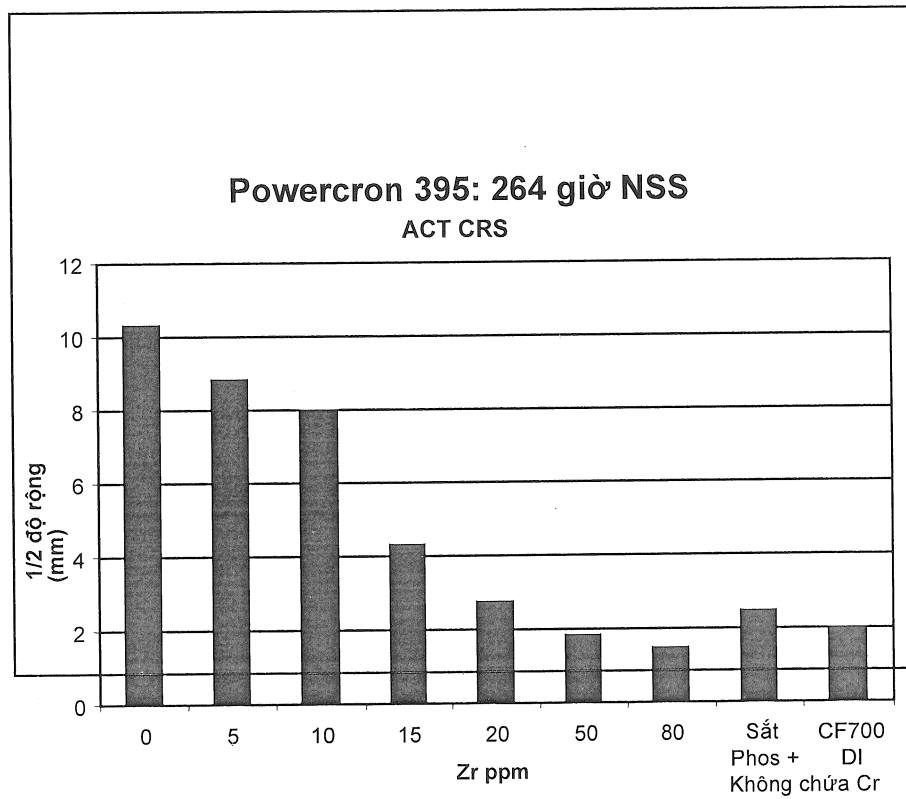


Fig. 2

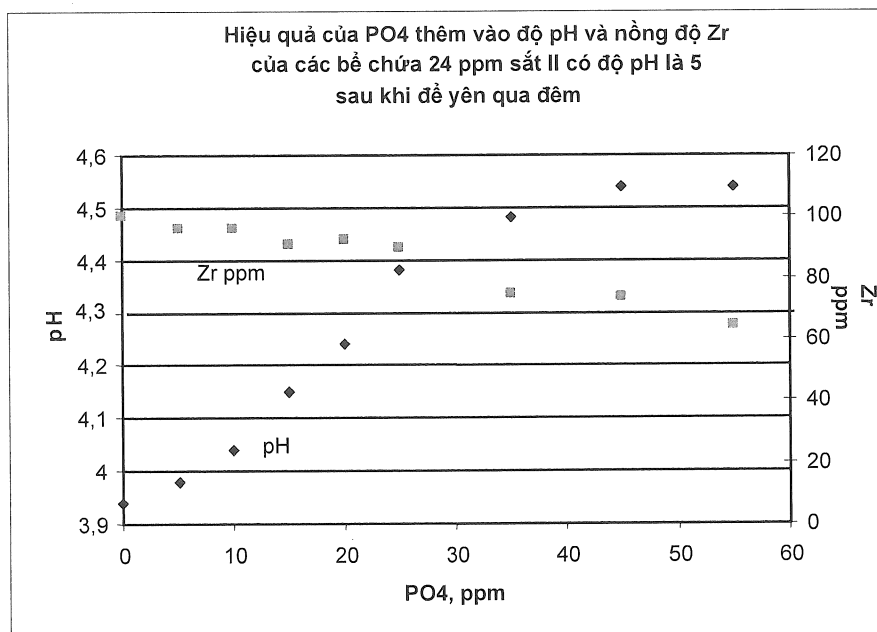


Fig. 3

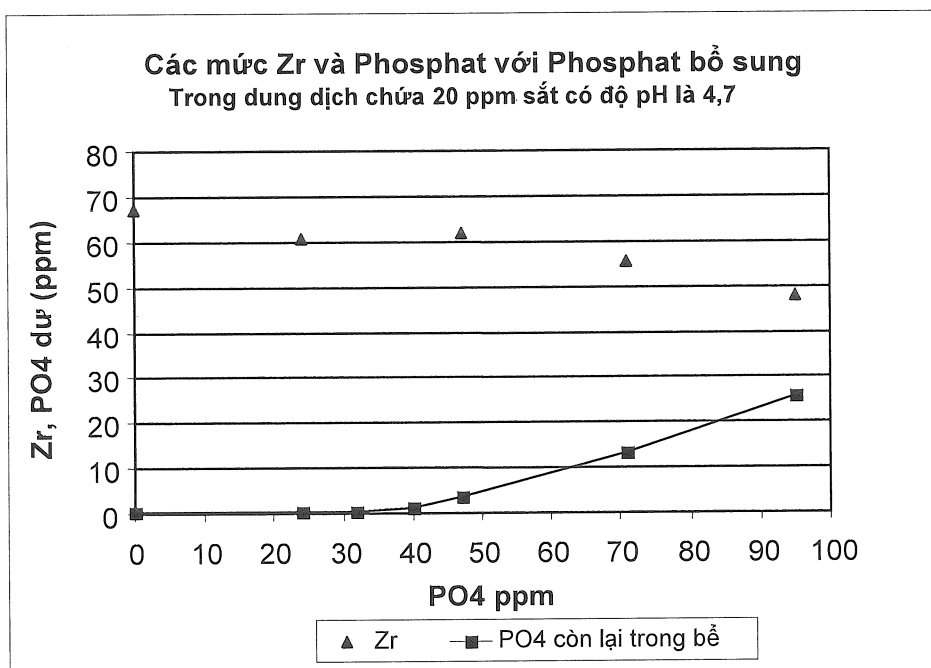


Fig. 4

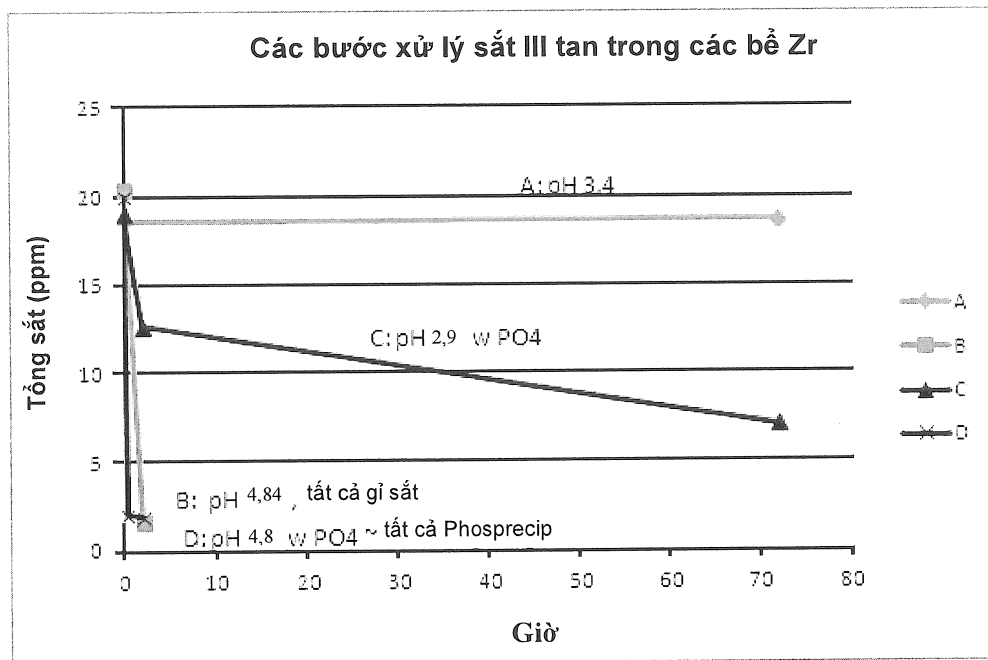


Fig. 5