



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

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

(11)



2-0002932

(51) **A01N 59/00; C22B 7/00; C22B 59/00; C01F 17/00; C22B 3/00** (13) **Y**
2020.01

(21) 2-2021-00539

(22) 28/12/2018

(67) 1-2018-06070

(45) 25/06/2022 411

(43) 27/07/2020 388ASC

(76) 1. Cao Đình Thanh (VN)
48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
2. Phạm Quang Minh (VN)
48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
3. Ngô Văn Tuyền (VN)
48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
4. Vương Hữu Anh (VN)
48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP PHỤ GIA CHỨA ĐẤT HIẾM DÙNG TRONG NUÔI TRỒNG THỦY SẢN

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm dùng trong nuôi trồng thủy sản. Trong đó, phụ gia được điều chế bằng cách hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit để tạo dung dịch muối tổng đất hiếm RE^{3+} ; tạo kết tủa hydroxit; rửa kết tủa thu được bằng nước đến $pH=7,5$; hoà tan sản phẩm kết tủa bằng dung dịch axit ở điều kiện nhiệt độ thường; sau đó đưa sang thiết bị tổng hợp phức chất; phối trộn phức chất thu được với khoáng chất và vi lượng đem sấy để thu được phụ gia làm kháng thể cho thủy sản. Cũng với muối tổng đất hiếm RE^{3+} , tiến hành kết tủa phân đoạn; tách riêng phần bùn và dung dịch bằng thiết bị ly tâm để thu lấy dung dịch chủ yếu chứa $LaCl_3$; bổ sung dung dịch này vào hỗn hợp khoáng chất với nước được chuẩn bị trước; và lọc phần bùn sau đó tiến hành sấy khô, đánh toi thu được phụ gia xử lý nước.

SƠ ĐỒ QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP MỘT SỐ PHỤ GIA CHỨA ĐẤT HIẾM HỖ TRỢ KỸ THUẬT TRONG NUÔI TRỒNG THỦY SẢN



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm dùng trong nuôi trồng thủy sản. Cụ thể hơn là quy trình tổng hợp hệ phụ gia có thành phần chính bao gồm phức đất hiếm và axit hữu cơ từ tổng cacbonat đất hiếm dùng làm kháng thể cho vật nuôi và quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm để xử lý nước nuôi trồng thủy sản.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực kỹ thuật có liên quan, các nguyên tố đất hiếm, chủ yếu là nhóm nhẹ, không chỉ được sử dụng rộng rãi như phân bón, mà còn được áp dụng thành công như phụ gia thức ăn để chăn nuôi gia súc và hỗ trợ kỹ thuật nuôi trồng thủy sản. Hiện nay, để sản xuất phụ gia đất hiếm dùng cho nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản thường đi từ các hợp chất nguyên tố đất hiếm riêng rẽ. Sau đó phối trộn với nhau theo tỷ lệ yêu cầu. Quy trình điều chế này tuy dễ điều chỉnh tỷ lệ các loại đất hiếm so với nhau nhưng việc điều chế các phức đất hiếm đều đi từ các đơn chất chứa nguyên tố đất hiếm yêu cầu trang thiết bị hiện đại và chi phí sản xuất cao dẫn đến làm giảm hiệu quả kinh tế nếu áp dụng vào thực tiễn sản xuất nông nghiệp ở Việt Nam.

Tài liệu sáng chế D2 bộc lộ quy trình tách nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng để thu được chất lẫn giàu nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng ra khỏi phối gia công chứa nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng. Trong đó hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nặng và nguyên tố đất hiếm nhẹ được thu hồi ra khỏi phối gia công, sau đó hòa tan oxit hỗn hợp hoặc hỗn hợp bao gồm các oxit của nguyên tố đất hiếm nhẹ và nguyên tố đất hiếm nặng trong axit clohydric và/hoặc axit nitric. Tuy nhiên không đề cập đến việc hòa tan trực tiếp quặng cacbonat đất hiếm vào axit clohydric để tạo ra muối của các nguyên tố đất hiếm.

Tài liệu phi sáng chế D4 bộc lộ quy trình điều chế phức xitrat đất hiếm nhưng hiệu suất phản ứng không cao. Đồng thời quy trình điều chế trên chỉ đi từ Lantan Clorua nguyên chất và không có thêm thành phần kim loại đất hiếm nào khác.

Ngoài ra, trong nuôi trồng thủy sản, công tác theo dõi, quản lý và xử lý môi trường nước rất quan trọng trong suốt quá trình nuôi, đặc biệt là nuôi tôm. Một trong những thông số là hàm lượng chất hữu cơ trong môi trường ao nuôi là yếu tố quan trọng cần được kiểm soát một cách chặt chẽ. Khi hàm lượng chất hữu cơ cao, sẽ tạo điều kiện cho mầm bệnh phát triển và sẽ tiêu tốn nhiều oxy hòa tan. Nguy cơ ô nhiễm là thường trực do thức ăn thừa, do phân và các chất bài tiết mà thủy sinh thải ra. Môi trường nước trở nên phì dưỡng thường là các hợp chất của nitơ và phospho làm thúc đẩy sự phát triển của tảo, thực vật thủy sinh và tạo ra những biến động lớn trong hệ sinh thái nước, làm chất lượng nước bị suy giảm và ô nhiễm môi trường. Phospho là yếu tố quan trọng gây nên phú dưỡng của thủy vực, dẫn đến nhiều cách xử lý phú dưỡng dựa vào khả năng kiểm soát nồng độ phospho. Nhiều nhà nghiên cứu cho rằng, kiểm soát phospho đạt hiệu quả cao hơn kiểm soát nitơ, không giống như nitơ, nguồn phospho sinh học không có sẵn trong không khí. Tỉ số N:P được gọi là “giá trị biên độ đỏ”. Dựa vào giá trị này trong môi trường nước, có thể biết yếu tố nào hạn chế tiềm năng phát triển của tảo.

Tài liệu sáng chế D1 có bộc lộ về quy trình sử dụng đất hiếm để xử lý phosphat khỏi nước bằng oxycacbonat đất hiếm khan và oxycacbonat đất hiếm được hydrat hóa. Nhưng không đề cập đến việc biến tính bentonit bằng đất hiếm. Có thể thấy đây là hai quy trình khác nhau.

Tài liệu phi sáng chế D3 có bộc lộ quy trình điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ phospho trong nước. Tuy nhiên các quy trình điều chế bentonit biến tính từ tài liệu nêu trên đều chỉ bộc lộ quá trình biến tính Lantan từ Lantan Clorua nguyên chất và không có thêm thành phần kim loại đất hiếm nào khác. Việc sử dụng như vậy có chi phí cao do Lantan

Clorua nguyên chất không hề rẻ đến làm giảm hiệu quả kinh tế nếu áp dụng vào thực tiễn sản xuất nông nghiệp ở Việt Nam.

Danh sách tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

D1: US2007149405 (A1) -28/06/2007

D2: WO2017034009 02/03/2017

Tài liệu phi sáng chế

D3: Nghiên cứu điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ phospho trong nước, Báo cáo tổng kết đề tài khoa học công nghệ cấp Bộ của ThS. Bùi Văn Thắng, Đại học Đồng Tháp, năm 2011.

D4: Nghiên cứu điều chế phức chất lantan xitrat và thử nghiệm làm chất kích thích sinh trưởng cây cà chua, Đại học Sài Gòn.

Vấn đề kỹ thuật

Trong những năm gần đây, tình hình thời tiết khí hậu biến đổi mạnh, môi trường nuôi bị ô nhiễm, v.v. đã làm nuôi trồng thủy sản gặp nhiều khó khăn nhiễm bệnh chết hàng loạt và gây thiệt hại lớn cho người nuôi, thậm chí nhiều cơ sở, hộ gia đình lâm vào cảnh nợ nần, trắng tay.

Việt Nam sẽ chỉ cho phép sử dụng kháng sinh trong thức ăn chăn nuôi hết năm 2017 và từ năm 2018 sẽ cấm sử dụng, chỉ cho phép sử dụng trong phòng và chữa bệnh. Theo lộ trình, từ năm 2020 trở đi, sẽ dừng hẳn việc sử dụng kháng sinh trong thức ăn chăn nuôi. Danh mục kháng sinh được phép sử dụng trong thức ăn chăn nuôi từ 43 loại trước đây nay cắt giảm chỉ còn 15 loại và cũng chỉ được phép sử dụng đến ngày 31/12/2017.

Đối với việc nuôi tôm, gần đây việc cấm sử dụng các chất độc hại và kháng sinh như Trifluralin, Enrofloxacin, Ethoxyquin là biện pháp mạnh nhằm bảo đảm chất lượng và an toàn vệ sinh thực phẩm đối với tôm thương phẩm nhưng người nuôi tôm cũng sẽ đối mặt với không ít khó khăn do những sản phẩm thay thế, nhất là chế phẩm thay cho kháng sinh chưa đa dạng và chưa thật sự có hiệu quả như mong đợi.

Chi phí cho việc nhập khẩu phụ gia đất hiếm từ nước ngoài còn cao, không phù hợp với thực tiễn. Việc tổng hợp phức đất hiếm từ Clorua đất hiếm hoặc oxit đất hiếm sẽ làm giảm hiệu quả kinh tế vì giá thành các chất nêu trên không hề rẻ. Trong khi đó Việt Nam có nguồn trữ lượng đất hiếm khá lớn, ví dụ như mỏ Bastnazit Đông Pao ở Lai Châu với trữ lượng trên 11,3 triệu tấn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu sâu rộng để giải quyết các vấn đề được mô tả nêu trên. Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình tổng hợp phụ gia đất hiếm dùng trong nuôi trồng thủy sản từ nguồn nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm thô giá rẻ trong nước.

Tổng hợp một hệ phụ gia hỗ trợ kỹ thuật có thành phần chính bao gồm phức đất hiếm và axit hữu cơ từ tổng cacbonat đất hiếm ban đầu có thành phần chủ yếu là hợp chất của lantan và xeri, có khả năng tác động tới hoạt độ của một số enzym như catalaza, superoxit dismutaza, proteinaza, lipaza, amylaza, trong gan và/hoặc tuyến tụy của cá, đồng thời bổ sung thêm thành phần khoáng chất và vi lượng cần thiết được sử dụng như chất kích kháng bệnh với tỷ lệ thích hợp.

Tổng hợp một hệ phụ gia sử dụng khoáng tự nhiên (bentonit) được biến tính chủ yếu bằng muối của nguyên tố xeri, lantan và một số đất hiếm khác từ tổng cacbonat đất hiếm ban đầu để hấp phụ P để khống chế tỷ lệ N:P phù hợp, hạn chế quá trình phú dưỡng, làm chất lượng nước bị suy giảm và gây ô nhiễm môi trường sống của vật nuôi. Hiệu quả hấp phụ là tương đương so với việc chỉ dùng muối của lantan, nhưng đi từ nguyên liệu rẻ hơn nhiều.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm dùng trong nuôi trồng thủy sản, quy trình này bao gồm:

hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit để tạo dung dịch muối tổng đất hiếm RE^{3+} ;

tạo kết tủa hydroxit ở nhiệt độ thường;

rửa sản phẩm kết tủa thu được bằng nước đến pH=7,5;

hoà tan sản phẩm kết tủa bằng dung dịch axit ở điều kiện nhiệt độ thường kèm khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 2 giờ;

sản phẩm của ở bước hoà tan sản phẩm kết tủa được đưa sang thiết bị tổng hợp phức chất để thu được phức chất;

phối trộn phức chất thu được với khoáng chất và vi lượng đem sấy để thu được sản phẩm.

Theo khía cạnh thứ 2 của sáng chế, quy trình theo khía cạnh thứ nhất, trong đó dung dịch axit được dùng để hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm là axit clohydric 15%, đồng thời dùng H_2O_2 là tác nhân khử Ce^{4+} về Ce^{3+} trong môi trường axit.

Theo khía cạnh thứ 3 của sáng chế, quy trình theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh 1 và 2, trong đó tỷ lệ hoà tan giữa nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit theo tỷ lệ rắn:lỏng là 1:4 để tạo dung dịch tổng chứa thành phần ion đất hiếm sao cho dung dịch sau hoà tan có nồng độ RE^{3+} là 25-30g/l;

Theo khía cạnh thứ 4 của sáng chế, quy trình theo khía cạnh thứ nhất đến khía cạnh thứ 3, trong đó bước hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm được thực hiện ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120vòng/phút trong thời gian 2 giờ.

Theo khía cạnh thứ 5 của sáng chế, quy trình theo khía cạnh thứ nhất, trong đó bước kết tủa được thực hiện bằng tác nhân NH_4OH nồng độ 8-10% ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút trong khoảng thời gian là 2 giờ.

Theo khía cạnh thứ 6 của sáng chế, quy trình theo khía cạnh thứ 5, trong đó bước kết tủa được thực hiện ở độ pH nằm trong khoảng từ 8,5-9.

Theo khía cạnh thứ 7 quy trình theo khía cạnh thứ nhất, trong đó axit hoà tan sản phẩm kết tủa được chọn từ axit xitric, axit ascorbic.

Theo khía cạnh thứ 8 quy trình theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ 1 đến 7, nồng độ axit nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4M.

Theo khía cạnh thứ 9 quy trình theo khía cạnh thứ nhất, trong đó bước rửa sản phẩm kết tủa được thực hiện với tỷ lệ rắn:lỏng là 1:5 ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút trong thời gian khuấy là 2 giờ.

Theo khía cạnh thứ 10 quy trình theo khía cạnh thứ nhất, trong đó tổng hợp phức chất được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C trong khoảng thời gian từ 4 đến 5 giờ.

Theo khía cạnh thứ 11 quy trình theo khía cạnh thứ nhất, sản phẩm thu được ở bước phối trộn phức chất có hàm lượng Ce nằm trong khoảng từ 1,5% đến 3% và La nằm trong khoảng từ 1% đến 2%.

Theo khía cạnh thứ 12 quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm dùng trong nuôi trong thủy sản, quy trình này bao gồm:

hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit;

kết tủa phân đoạn thu được hỗn hợp gồm bùn và dung dịch;

tách phần bùn và dung dịch bằng thiết bị ly tâm để tách phần bùn chủ yếu là $\text{Ce}(\text{OH})_3$ và các nguyên tố đất hiếm còn lại $\text{Di}(\text{OH})_3$ ra khỏi dung dịch chủ yếu chứa LaCl_3 ;

phối trộn khoáng chất với nước và sau đó bổ sung dung dịch chứa LaCl_3 và Ce^{3+} và Di^{3+} dư sau bước tách; và

lọc phần bùn sau đó tiến hành sấy khô ở nhiệt độ từ 70-80°C, tránh sấy ở nhiệt độ cao trong môi trường oxi hóa, nếu không Ce^{3+} sẽ trở thành Ce^{4+} , đánh tơi và đóng bao sản phẩm.

Theo khía cạnh thứ 13, của sáng chế quy trình theo khía cạnh 12, trong đó tỷ lệ hoà tan giữa nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit theo tỷ lệ rắn: lỏng là 1:4 để tạo dung dịch tổng chứa thành phần ion đất hiếm sao cho dung dịch sau hoà tan có nồng độ Re^{3+} là 25-30g/l

Theo khía cạnh thứ 14, quy trình theo khía cạnh 13, trong đó trong đó dung dịch axit được dùng để hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm là axit clohydric 15%.

Theo khía cạnh thứ 15, quy trình theo khía cạnh 13 đến 14, trong đó bước hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm được thực hiện ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 2 giờ.

Theo khía cạnh thứ 16, quy trình theo khía cạnh 13, trong đó kết tủa phân đoạn được thực hiện trong thiết bị kết tủa phân đoạn bằng tác nhân NH_4OH nồng độ 3-5% ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút trong thời gian khuấy là 2 giờ.

Theo khía cạnh thứ 17, quy trình theo khía cạnh 16, kết tủa phân đoạn được duy trì ở điều kiện pH là khoảng 7,5.

Theo khía cạnh thứ 18, quy trình theo khía cạnh 13, trong đó phân dung dịch thu được sau ly tâm có hàm lượng LaCl_3 là khoảng 15-20g/l.

Theo khía cạnh thứ 19, quy trình theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh 13 hoặc 17, trong đó phối trộn nước với chất khoáng được thực hiện theo tỷ lệ rắn:lỏng là 1:10 được khuấy liên tục trong 1 giờ với tốc độ khuấy là 80 vòng/phút.

Theo khía cạnh thứ 20, quy trình theo điểm bất kỳ trong số các khía cạnh 13 hoặc 19, trong đó dung dịch chứa La^{3+} và Ce^{3+} và Di^{3+} dư được khuấy trộn với hỗn hợp khoáng chất và được khuấy trong vòng 24 giờ.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Theo sáng chế, có thể điều chế được phụ gia chứa nguyên tố đất hiếm dùng cho nuôi trồng thủy sản với chi phí rẻ hơn nhiều mà vẫn đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật, nâng cao tính kinh tế trong sản xuất.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 thể hiện sơ đồ quy trình công nghệ tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm từ tổng cacbonat đất hiếm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các đặc tính kỹ thuật, nội dung, thuận lợi và hiệu quả của sáng chế sẽ được thể hiện bằng bản mô tả chi tiết sáng chế cùng với các hình vẽ kèm theo.

Cần phải hiểu rằng các thuật ngữ hoặc các ký hiệu được sử dụng ở đây sẽ mang ý nghĩa thông thường trong lĩnh vực liên quan trừ khi có quy định khác. Một số thuật ngữ hoặc ký hiệu được sử dụng ở đây với ý nghĩa được nêu ra dưới đây.

Kí hiệu “RE” hoặc là “RE³⁺” là để chỉ các chung các nguyên tố đất hiếm hoặc ion của các nguyên tố đất hiếm. Theo đó, RE(OH)₃ là dùng để chỉ chung các hydroxit của các nguyên tố đất hiếm. Ngoài ra, RECl₃ là dùng để chỉ chung các muối clorua đất hiếm.

Ngoài ra, thuật ngữ “Di” hoặc là “Di³⁺” là để chỉ các nguyên tố đất hiếm nói chung hoặc ion của các nguyên tố đất hiếm đã loại trừ đi Lantan, các ion của Lantan và Xeri và các ion của Xeri. Theo đó, Di(OH)₃ là dùng để chỉ các hydroxit của các nguyên tố đất hiếm nói chung đã loại trừ đi các hydroxit của Lantan và Xeri.

Sáng chế bộc lộ quy trình tổng hợp một số phụ gia chứa đất hiếm từ tổng Cacbonat đất hiếm. Tham chiếu đến Fig 1, quy trình sản xuất phụ gia đất hiếm đi từ nguyên liệu thô với thành phần chính là tổng Cacbonat đất hiếm bao gồm quy trình tổng hợp phức đất hiếm dùng làm phụ gia làm kháng thể cho vật nuôi và quy trình tổng hợp sản phẩm xử lý nước nuôi thủy sản.

Trước tiên, quy trình tổng hợp phức đất hiếm dùng làm phụ gia làm kháng thể cho vật nuôi bao gồm các bước dưới đây:

Bước 1: Nguyên liệu thô được gia công sơ bộ đến kích thước hạt liệu yêu cầu cho quá trình tiếp theo.

Bước 2: Điều chế dung dịch tổng muối đất hiếm

Nguyên liệu thô sau khi được gia công sơ bộ được cho hòa tan vào để tạo ra muối tổng đất hiếm. Theo một phương án của sáng chế axit được sử dụng là axit clohydric (HCl) 15% với tỉ lệ rắn lỏng 1/4, ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút, thời gian khuấy 2h với tác nhân khử là H₂O₂, dung dịch sau hòa tách được thu được có nồng độ RECl₃ 25-30g/l. Với nồng độ axit clohydric 15% thì hiệu suất phản ứng hòa tan trên 90%. Tuy nhiên nồng độ axit không

giới hạn ở nồng độ nêu trên, theo phương án khác của sáng chế tốt nhất là nồng độ axit có thể từ 12-15%. Việc sử dụng axit HCl 12-15% có thể dễ dàng hòa tan tổng cacbonat đất hiếm, dễ dàng tạo dung dịch clorua đất hiếm có nồng độ phù hợp cho các công đoạn tiếp theo. Dung dịch axit HCl 12-15% ít bay hơi, ít ảnh hưởng đến môi trường. Chế phẩm cuối cùng của sáng chế có thể chứa một lượng nhỏ ion Cl^- còn sót lại nhưng không ảnh hưởng đến thủy hải sản nuôi. Tác nhân khử có thể có thể được chọn từ nhiều tác nhân khử khác, theo một phương án ưu tiên của sáng chế, tác nhân khử được chọn là H_2O_2 , vì H_2O_2 có thể dễ dàng loại bỏ khỏi chế phẩm bằng nhiệt độ.

Bước 3: Kết tủa hydroxit

Dung dịch muối tổng đất hiếm của bước 2 được chuyển sang thiết bị kết tủa hydroxit. Theo một ví dụ của sáng chế RECl_3 được kết tủa bằng tác nhân NH_4OH nồng độ 8-10% ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút, thời gian khuấy 2h, duy trì pH = 8,5 - 9.

Bước 4: Công đoạn rửa

Sản phẩm hydroxit của bước 3 được rửa bằng nước sạch đến pH=7,5. Theo một ví dụ của sáng chế, kết tủa hydroxit được hoàn với tỉ lệ rắn/lỏng = 1/5 (Trong đó rắn là sản phẩm hydroxit, lỏng là nước) ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng /phút, thời gian khuấy 2h.

Bước 5: Hòa tan kết tủa

Sản phẩm hydroxit đã được rửa sạch của bước 4 được mang đi hòa tan bằng dung dịch axit xitric hoặc axit ascorbic. Theo một ví dụ của sáng chế nồng độ axit xitric hoặc axit ascorbic là 4M, quá trình được thực hiện ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút, thời gian khuấy 2h. Tuy nhiên nồng độ axit không chỉ giới hạn ở 4M, tốt nhất là nồng độ axit có thể từ 3,5M đến 4M.

Bước 6: Tổng hợp phức chất

Toàn bộ hỗn hợp bao gồm cả bùn và nước của bước 5 được đưa sang thiết bị tổng hợp phức chất. Theo một ví dụ của sáng chế nhiệt độ phản ứng là

90°C, trong thời gian 5h. Dưới các điều kiện tổng hợp nêu trên, hiệu suất tổng hợp lên đến trên 90%.

Để tìm ra được các điều kiện tối ưu cho quá trình tổng hợp phức chất đất hiếm từ tổng cacbonat đất hiếm ban đầu các tác giả đã tiến hành các thử nghiệm khảo sát. Chi tiết thử nghiệm được thể hiện trong các Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 1-Ảnh hưởng của nồng độ axit xitric tới hiệu suất quá trình tổng hợp tổng đất hiếm xitrat

Stt	Thể tích dung dịch (ml)*	Nồng độ axit xitric (M)	Khối lượng sản phẩm (g)**	Hiệu suất tổng hợp (%)	Ghi chú
1	1000	2,0	50,5	70,0	Lắng nhanh, dễ rửa
2	1000	2,5	52,6	73,0	Lắng nhanh, dễ rửa
3	1000	3,0	63,4	78,0	Lắng nhanh, dễ rửa
4	1000	3,5	65,8	86,0	Lắng vừa phải, dễ rửa
<u>5</u>	<u>1000</u>	<u>4,0</u>	<u>68,5</u>	<u>95,0</u>	<u>Lắng vừa phải, dễ rửa</u>
6	1000	4,5	68,74	95,8	Lắng chậm, khó rửa
7	1000	5,0	68,68	95,6	Lắng chậm, khó rửa
8	1000	5,5	68,71	95,7	Lắng chậm, khó rửa

Điều kiện thử nghiệm:

- Thời gian là 5h.
- Nhiệt độ là 90°C.
- Tốc độ khuấy là 120 vòng/phút.

Như được thể hiện ở trên Bảng 1 có thể thấy ở nồng độ 4M cho hiệu suất tổng hợp lên đến 95%. Nếu tăng nồng độ axit, hiệu suất phản ứng tuy có cao hơn

nhưng sản phẩm cuối cùng thu được gây khó khăn cho quá trình gia công sau đó. Vì vậy, nên với nồng độ axit từ 3,5M đến 4M là tối ưu nhất.

Bảng 2 - Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất quá trình tổng hợp tổng đất hiếm xitrat

Stt	Thể tích dung dịch (ml)*	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Khối lượng sản phẩm (g)**	Hiệu suất tổng hợp (%)	Ghi chú
1	1000	30	56,05	53,5	Lắng nhanh, dễ rửa
2	1000	40	59,56	65,2	Lắng nhanh, dễ rửa
3	1000	50	63,94	79,8	Lắng nhanh, dễ rửa
4	1000	60	64,69	82,3	Lắng vừa phải, dễ rửa
5	1000	70	66,85	89,5	Lắng vừa phải, dễ rửa
6	1000	80	67,63	92,1	Lắng vừa phải, dễ rửa
7	<u>1000</u>	<u>90</u>	<u>68,56</u>	<u>95,2</u>	<u>Lắng vừa phải, dễ rửa</u>
8	1000	100	68,74	95,8	Lắng chậm, khó rửa

Điều kiện thử nghiệm:

- Thời gian là 5h
- Nồng độ axit 4M
- Tốc độ khuấy là 120 vòng/phút

Như được thể hiện ở trên Bảng 2 có thể thấy ở nhiệt độ 90°C cho hiệu suất tổng hợp lên đến trên 95%. Nếu tăng nhiệt độ, hiệu suất phản ứng tuy có cao hơn nhưng sản phẩm cuối cùng thu được gây khó khăn cho quá trình gia công sau đó. Vì vậy, nên nhiệt độ phản ứng là từ 80°C đến 90°C là điều kiện tối ưu.

Bảng 3-Ảnh hưởng của thời gian già hóa tới hiệu suất quá trình tổng hợp tổng đất hiếm xitrat

Stt	Thể tích dung dịch (ml)*	Thời gian già hóa (h)	Khối lượng sản phẩm (g)**	Hiệu suất tổng hợp (%)	Ghi chú
1	1000	1	59,56	65,2	Lắng nhanh, dễ rửa
2	1000	2	62,23	74,1	Lắng nhanh, dễ rửa
3	1000	3	65,05	83,5	Lắng nhanh, dễ rửa
4	1000	4	67,66	92,2	Lắng vừa phải, dễ rửa
<u>5</u>	<u>1000</u>	<u>5</u>	<u>68,44</u>	<u>94,8</u>	<u>Lắng vừa phải, dễ rửa</u>
6	1000	6	68,56	95,2	Lắng vừa phải, dễ rửa
7	1000	7	68,65	95,5	Lắng vừa phải, dễ rửa
8	1000	8	68,74	95,8	Lắng chậm, khó rửa

Như được thể hiện ở trên Bảng 3 có thể thấy thời gian phản ứng là 5h cho hiệu suất tổng hợp lên đến gần 95%. Nếu tăng thời gian phản ứng, hiệu suất phản ứng tuy có cao hơn nhưng sẽ gây tốn kém chi phí. Vì vậy, nên nhiệt độ phản ứng là từ 4,5h đến 5h là tốt nhất.

Chú thích:

- * là thể tích dung dịch tổng clorua đất hiếm (được hòa tan từ cacbonat tổng đất hiếm của quá trình xử lý quặng đất hiếm Đông Pao Việt Nam). Có nồng độ 30g/l được kết tủa với tác nhân là NH_4OH ở pH= 8,5, sau đó rửa 5 lần với nước sạch đến hết ion Cl^- .

- ** là lượng cân thu được của quá trình tổng hợp, sau khi đã được rửa sạch bằng nước tới pH=7 và đem đi sấy khô ở nhiệt độ 80°C đến khối lượng không đổi.

Bước 7: Phối trộn

Sản phẩm xitrat đất hiếm hoặc ascobat đất hiếm của bước 6 được đưa vào thiết bị phối trộn có bổ sung thêm khoáng chất và vi lượng. Trong đó hàm lượng Ce từ 1,5% đến 3%, hàm lượng La từ 1% đến 2%.

Theo khía cách khác của sáng chế, quy trình điều chế chế phẩm xử lý nước nuôi trồng thủy sản bao gồm các bước sau:

Bước 1, Bước 2 tương tự như trong quy trình điều chế kháng thể. Theo đó nguyên được gia công sơ bộ đến kích thước hạt liệu yêu cầu cho quá trình tiếp theo. Nguyên liệu thô sau khi được gia công sơ bộ được cho hòa tan vào để tạo ra muối tổng đất hiếm.

Bước 3: Kết tủa phân đoạn

Dung dịch muối tổng đất hiếm được kết tủa phân đoạn để kết tủa tách lấy phần muối đất hiếm cần thiết. Theo ví dụ sáng chế, RE^{3+} sau đó được chuyển vào thiết bị kết tủa phân đoạn với tách nhân NH_4OH 3-5%, ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút, thời gian khuấy 2h, duy trì pH = 7,5.

Bước 4: Công đoạn lọc

Toàn bộ phần bùn và dung dịch của bước 3 được đưa vào thiết bị ly tâm nhằm tách phần bùn chủ yếu là $Ce(OH)_3$ và $Di(OH)_3$, (Di^{3+} là các nguyên tố đất hiếm khác trừ Ce^{3+} và La^{3+}), dung dịch còn lại chủ yếu chứa La^{3+} . Theo ví dụ của sáng chế, khoảng từ 75-85% Ce^{3+} và Di^{3+} ra khỏi dung dịch sau bước kết tủa phân đoạn. Dung dịch La^{3+} thu được sau ly tâm có hàm lượng 15 - 20g/l cùng với lượng Ce^{3+} và Di^{3+} còn lại.

Bước 5: Công đoạn phối trộn

Nước được đưa vào thiết bị phối trộn, sau đó bổ sung khoáng chất và bentonit sau đó khuấy trộn để bùn hóa lượng khoáng chất, sau đó thêm dung

dịch ở bước 4 vào và khuấy trộn cho đều. Theo ví dụ của sáng chế theo tỉ lệ rắn/ lỏng =1/10, khuấy trong 1h với tốc độ khuấy 80 vòng/phút nhằm để bunn hóa toàn bộ lượng khoáng chất. Sau đó bổ sung thêm dung dịch chứa chủ yếu là La^{3+} vào và tiến hành khuấy trộn liên tục trong thời gian 24 h.

Bước 6: Sản phẩm bunn khoáng cuối cùng được sấy khô, đánh rơi và đón bao sản phẩm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể dưới đây có tham chiếu đến các ví dụ. Tuy nhiên, không nên được hiểu là sáng chế bị giới hạn trong các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 1

- Từ nguồn nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm được chế biến trong nước có thành phần cơ bản như bảng sau:

Bảng 4- Thành phần hóa học của nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm

Stt	Công thức hóa học	Hàm lượng (%)
1	La_2O_3	18,35
2	CeO_2	29,12
3	Nd_2O_3	6,93
4	Pr_2O_3	3,53
5	Y_2O_3	1,82
6	Dy_2O_3	0,71
7	Eu_2O_3	0,082
8	Gd_2O_3	1,68
9	Fe	0,13
10	Mn	0,011
11	Al	0,103
12	Ni	0,013
13	Cd	0,0001
14	Pb	0,0001
15	Si	0,12
16	Cr	0,009
17	Cu	0,006
18	Na	0,002
19	K	0,006

- Chuẩn bị axit HCl 15% từ axit HCL đặc công nghiệp 35,5%.
- Chuẩn bị NH_4OH có hàm lượng 8-10% từ NH_4OH đặc công nghiệp 24%.
- Dung dịch axit xitric 4M từ axit xitric công nghiệp 99%.
- Dung dịch axit ascobic 4M từ axit ascobic công nghiệp 99%.
- Khoáng chất, vi lượng.

Tổng cacbonat đất hiếm có thành phần hóa học như trên được hòa tan bằng axit clohydric HCl 15% với tỉ lệ rắn lỏng 1/4 với một lượng nhỏ H_2O_2 làm tác nhân khử, ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120vòng/phút, thời gian khuấy 2h, dung dịch sau hòa tách được thu được có nồng độ RECl_3 25-30g/l.

Dung dịch RECl_3 của bước 2 được chuyển sang thiết bị kết tủa hydroxit bằng tác nhân NH_4OH nồng độ 8-10% ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120vòng/phút, thời gian khuấy 2h, duy trì pH = 8,5 – 9.

Sản phẩm hydroxit của bước 3 được rửa bằng nước sạch đến pH=7,5 với tỉ lệ Rắn/Lỏng =1/5 ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng /phút, thời gian khuấy 2h.

Sản phẩm hydroxit đã được rửa sạch của bước 4 được mang đi hòa tan bằng dung dịch axit ascorbic 4M ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút, thời gian khuấy 2h.

Toàn bộ hỗn hợp bao gồm cả bùn và nước của bước 5 được đưa sang thiết bị tổng hợp phức chất với nhiệt độ 90°C, trong thời gian 5h.

Sản phẩm citrate đất hiếm hoặc ascobat đất hiếm của bước 6 được đưa vào thiết bị phối trộn có bổ sung thêm khoáng chất và vi lượng, sau đó sấy khô ở nhiệt độ từ 70°C -80°C. Lượng nhỏ Cl^- có thể còn sót lại trong sản phẩm cuối cùng từ quá trình điều chế không ảnh hưởng đến vật nuôi.

Chế phẩm được dùng thử nghiệm xử lý kích kháng bệnh cho tôm sú nuôi trong môi trường nước lợ đang bị chần động bởi thay đổi thời tiết, bỏ ăn nhiều ngày cho tỷ lệ sống ~80% (tăng 30-35%) và tăng năng suất từ 20-25%.

Ví dụ 2

Thử nghiệm khả năng hấp phụ phospho của sản phẩm theo sáng chế và sản phẩm so sánh.

Thành phần của tổng cacbonat đất hiếm được sử dụng cho ví dụ như được nêu trong bảng 4.

Tiến hành thực hiện điều chế RECl_3 như theo ví dụ sáng chế 1. Sau đó tiến hành thực hiện kết tủa phân đoạn để thu lấy dung dịch tổng đất hiếm chứa chủ yếu là LaCl_3 và một lượng nhỏ muối của các nguyên tố đất hiếm còn dư sau quá trình tách.

Đối với sản phẩm theo ví dụ so sánh: Tiến hành tổng hợp sản phẩm bentonit biến tính Bình Thuận đã tuyển có hàm lượng montmorillonit $\approx 90\%$. Tỷ lệ $\text{LaCl}_3/\text{Bentonit} = 10\%$ theo khối lượng.

Đối với sản phẩm so sánh: Tiến hành tổng hợp sản phẩm bentonit biến tính Bình Thuận đã tuyển có hàm lượng montmorillonit $\approx 90\%$. Tỷ lệ tổng $\text{RECl}_3/\text{Bentonit} = 10\%$ theo khối lượng.

Lấy 2 bình 100ml dung dịch chứa phosphat nồng độ 20mg/l khuấy với tốc độ 150vòng/phút, ở nhiệt độ 30 độ C, lượng chất hấp phụ là 1g/l, pH=6,5. Tiến hành phản ứng hấp phụ trong 4 h, mẫu nước lọc được xác định hàm lượng phosphat còn lại.

Kết quả so sánh giữa 2 loại sản phẩm bentonit biến tính trên cho kết quả tương đương nhau:

Đối với chế phẩm Bentonit được biến tính bằng LaCl_3 cho dung lượng hấp phụ là 9,6mg P/g chế phẩm.

Đối với chế phẩm Bentonit được biến tính bằng chế phẩm theo sáng chế cho dung lượng hấp phụ là 9,8mg P/g chế phẩm.

Tuy nhiên về giá thành của hai vật liệu trên khác xa nhau. Giá thành LaCl_3 nguyên chất hoặc được điều chế đi từ Lantan oxit là cao hơn nhiều so với nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm. Vì vậy chế phẩm Bentonit được biến tính

bằng tổng RECl_3 có tính khả thi cao trong ứng dụng xử lý tảo độc cho nuôi trồng thủy sản.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Quy trình theo sáng chế có thể được áp dụng theo quy mô sản xuất công nghiệp nên có thể mang lại hiệu quả kinh tế cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm dùng trong nuôi trồng thủy sản, quy trình này bao gồm:

(i) hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm $RE_2(CO_3)_3$ trong dung dịch axit để tạo dung dịch muối tổng đất hiếm RE^{3+} ;

(ii) tạo kết tủa hydroxit ở nhiệt độ thường;

(iii) rửa sản phẩm kết tủa thu được bằng nước đến pH=7,5;

(iv) hoà tan sản phẩm kết tủa bằng dung dịch axit xitric hoặc axit ascorbic có nồng độ nằm trong khoảng từ 3,5 đến 4M ở điều kiện nhiệt độ thường kèm khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 2 giờ;

(v) tổng hợp phức chất từ sản phẩm thu được ở bước (iv) để thu được phức chất xitrat đất hiếm hoặc phức chất ascorbat đất hiếm;

(vi) phối trộn phức chất thu được với khoáng chất và vi lượng đem sấy để thu được sản phẩm.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch axit được dùng để hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm là axit clohydric có nồng độ từ 12% đến 15%.

3. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và 2, trong đó tỷ lệ hoà tan giữa nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit theo tỷ lệ rắn:lỏng là 1:4 để tạo dung dịch tổng chứa thành phần ion đất hiếm sao cho dung dịch sau hoà tan có nồng độ RE^{3+} là 25-30g/l;

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 3, trong đó bước hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm được thực hiện ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 2 giờ.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước kết tủa được thực hiện bằng tác nhân NH_4OH nồng độ 8-10% ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút trong khoảng thời gian là 2 giờ.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó bước kết tủa được thực hiện ở độ pH nằm trong khoảng từ 8,5-9.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước rửa sản phẩm kết tủa được thực hiện với tỷ lệ rắn:lỏng là 1:5 ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút trong thời gian khuấy là 2 giờ.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó tổng hợp phức chất được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C trong khoảng thời gian từ 4 đến 5 giờ.

9. Quy trình theo điểm 1, sản phẩm thu được ở bước phối trộn phức chất có hàm lượng Ce nằm trong khoảng từ 1,5% đến 3% và La nằm trong khoảng từ 1% đến 2%.

10. Quy trình tổng hợp phụ gia chứa đất hiếm dùng trong nuôi trồng thủy sản, quy trình này bao gồm:

(a) hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch HCl để tạo dung dịch muối tổng đất hiếm RE^{3+} ;

(b) sau đó kết tủa phân đoạn muối tổng đất hiếm ở bước (a) để thu được hỗn hợp gồm bùn và dung dịch;

(c) ly tâm để tách phần bùn và dung dịch, trong đó phần bùn chủ yếu là $Ce(OH)_3$ và các nguyên tố đất hiếm còn lại $Di(OH)_3$ ra khỏi dung dịch bao gồm chủ yếu là $LaCl_3$;

(d) phối trộn khoáng chất với nước và sau đó bổ sung dung dịch chứa La^{3+} và Ce^{3+} , Di^{3+} dư sau bước tách bùn; và

(e) lọc phần bùn sau đó tiến hành sấy khô, đánh toi và đóng bao sản phẩm.

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó trong đó dung dịch axit clohydric có nồng độ nằm trong khoảng từ 12% đến 15%.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 10 đến 11, trong đó tỷ lệ hoà tan giữa nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm trong dung dịch axit theo tỷ lệ rắn:lỏng là 1:4 để tạo dung dịch tổng chứa thành phần ion đất hiếm sao cho dung dịch sau hoà tan có nồng độ Re^{3+} là 25-30g/l;

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 12, trong đó bước hoà tan nguyên liệu tổng cacbonat đất hiếm được thực hiện ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 2 giờ.

14. Quy trình theo điểm 10, trong đó bước kết tủa phân đoạn được thực hiện bằng tác nhân NH_4OH ở nồng độ 3-5% ở nhiệt độ thường, tốc độ khuấy là 120 vòng/phút trong thời gian khuấy là 2 giờ.
15. Quy trình theo điểm 14, bước kết tủa phân đoạn được duy trì ở điều kiện pH là khoảng 7,5.
16. Quy trình theo điểm 10, trong đó phần dung dịch thu được sau ly tâm có hàm lượng LaCl_3 là khoảng 15-20g/l.
17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 16, trong đó bước phối trộn nước với chất khoáng được thực hiện theo tỷ lệ rắn:lỏng là 1:10 được khuấy liên tục trong 1 giờ với tốc độ khuấy là 80 vòng/phút.
18. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 17, trong đó dung dịch chứa La^{3+} , Ce^{3+} và Di^{3+} dư được khuấy trộn với hỗn hợp khoáng chất và được khuấy trong vòng 24 giờ.

SƠ ĐỒ QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP MỘT SỐ PHỤ GIA CHỨA ĐẤT HIỂM HỖ TRỢ KỸ THUẬT TRONG NUÔI TRỒNG THỦY SẢN

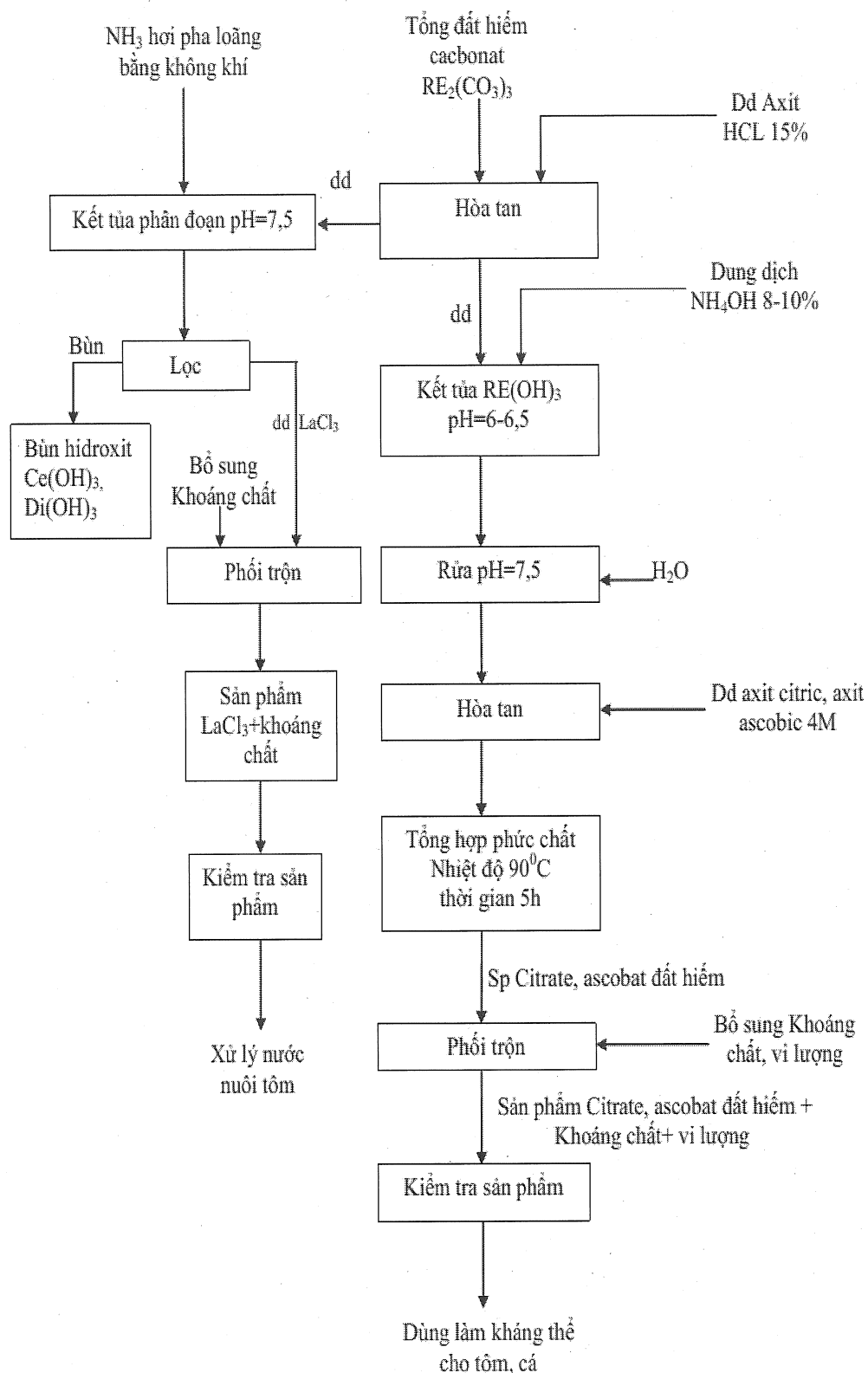


Fig. 1