



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

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

(11)



1-0033803

(51)⁷ B01J 20/00; B01J 20/06; C02F 1/28;
C01G 49/02; C02F 1/28; B01J 20/02;
B01J 20/28

(13) B

(21) 1-2018-03135

(22) 19/12/2016

(86) PCT/JP2016/087765 19/12/2016

(87) WO 2017/110736 29/06/2017

(30) 2015-253717 25/12/2015 JP

(45) 25/11/2022 416

(43) 25/10/2018 367A

(73) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)

2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 1008165, Japan

(72) HIROKAWA, Toshiyasu (JP); NOISHIKI, Tsuyoshi (JP); KIMURA, Nobuo (JP);
AMAIKE, Masato (JP); TAKAHASHI, Yukiko (JP).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) HẠT HẤP PHỤ VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HẠT HẤP PHỤ NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ được tạo ra từ sắt hydroxit và có tỷ lệ hấp phụ và hiệu suất hấp phụ cao hơn chất hấp phụ hiện có.

Hạt hấp phụ theo sáng chế chứa sắt hydroxit là thành phần chính, trong đó lớn hơn hoặc bằng 90% thể tích hạt được cấu thành từ tinh thể dạng hạt có kích cỡ hạt tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 20 nm hoặc tinh thể dạng cột có chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm và chiều dài nhỏ hơn hoặc bằng 30 nm và hạt này có diện tích bề mặt riêng đo bằng BET lớn hơn hoặc bằng 250 m²/g. Hạt hấp phụ ở trên được tạo ra bằng phương pháp bao gồm bước tạo ra sắt hydroxit bằng cách bổ sung bazơ được ký hiệu là YOH (trong đó Y là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một) vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất được chọn từ các hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX₃ (trong đó X là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một khác OH) trong khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ pH bằng 3 đến pH bằng 6, trong đó dung dịch này có tổng nồng độ của FeX₃, YOH và các chất điện phân khác lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng ở bước hoàn thành.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất hấp phụ chứa sắt hydroxit là thành phần chính.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Để tinh sạch các loại nước thải khác nhau bằng cách loại bỏ các chất có hại đối với môi trường và cơ thể con người, hoặc để thu được các chất hữu ích như kim loại hiếm, việc nghiên cứu chủ động đang được thực hiện đối với các chất hấp phụ, phương pháp hấp phụ bằng cách sử dụng chất hấp phụ, phương pháp giải hấp và thu hồi nguyên liệu được hấp phụ, v.v.

Ví dụ, phospho là thành phần thiết yếu của phân bón và quan trọng trong công nghiệp hóa chất, nhưng Nhật Bản gần như hoàn toàn phụ thuộc vào việc nhập khẩu hóa chất này. Tuy nhiên, lượng lớn phospho trong nước thải gây ra sự phì dưỡng, và do đó việc xả nước thải như vậy gây bất lợi cho môi trường. Để giải quyết tất cả các vấn đề nêu trên, phải chú ý loại bỏ và thu hồi các hợp chất phospho như axit phosphoric có trong nước thải.

Các chất hấp phụ tạo ra từ sắt hydroxit (FeOOH), có thể hấp phụ và thu được hợp chất phospho và các anion khác một cách hiệu quả, được phát triển, và được bộc lộ trong các tài liệu sáng chế 1, 2 và 3.

Tài liệu sáng chế 4, v.v. bộc lộ chất hấp phụ asen, goetit (α -sắt hydroxit), có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 đến 50 μm và diện tích bề mặt riêng đo bằng BET nằm trong khoảng từ 20 đến 100 m^2/g .

Tài liệu tình trạng kỹ thuật

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế ở Nhật Bản số 2006-124239

Tài liệu sáng chế 2: WO2006/088083

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế ở Nhật Bản số 2011-235222

Tài liệu sáng chế 4: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế ở Nhật Bản số 2008-222525

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Giải pháp kỹ thuật

Các tác giả sáng chế nghiên cứu chuyên sâu các chất hấp phụ tạo ra từ sắt hydroxit để tạo ra tỷ lệ hấp phụ và hiệu suất hấp phụ cao hơn tỷ lệ hấp phụ và hiệu suất hấp phụ của sản phẩm thông thường.

Kết quả là, các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng chất hấp phụ thể hiện hiệu suất hấp phụ cao có thể thu được bằng cách điều chỉnh nồng độ muối đến khoảng cụ thể trong bước tạo ra sắt hydroxit trong dung dịch nước chứa ion sắt. Sáng chế được tạo ra dựa trên các phát hiện ở trên.

Theo đó, sáng chế như dưới đây.

(1) Hạt hấp phụ chứa sắt hydroxit là thành phần chính, trong đó lớn hơn hoặc bằng 90% thể tích hạt được cấu thành từ tinh thể dạng hạt có kích cỡ hạt tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 20 nm hoặc tinh thể dạng cột có chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm và chiều dài nhỏ hơn hoặc bằng 30 nm và hạt này có diện tích bề mặt riêng đo bằng BET lớn hơn hoặc bằng 250 m²/g.

(2) Hạt hấp phụ theo mục (1), trong đó hạt này có tổng thể tích lỗ lớn hơn hoặc bằng 0,18 mL/g.

(3) Hạt hấp phụ theo mục (1) hoặc mục (2), trong đó hạt tinh thể có thể được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua mà không kết tụ.

(4) Hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3), trong đó sắt hydroxit có cấu trúc tinh thể loại β .

(5) Hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4), trong đó một phần nhóm hydroxyl của sắt hydroxit được thế bằng ion clorua.

(6) Hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (5), trong đó hạt hấp phụ này có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,2 mm đến 1,0 mm.

(7) Hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (6), trong đó hạt hấp phụ này có mật độ thực lớn hơn hoặc bằng 3 g/cm³ và mật độ khối lớn hơn hoặc bằng 1,2 g/cm³.

(8) Hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (7), trong đó hạt hấp phụ này là chất hấp phụ anion.

(9) Hạt hấp phụ anion theo mục (8), trong đó lượng được hấp phụ ở dạng phospho lớn hơn hoặc bằng 25 mg trên mỗi g chất hấp phụ sau 24 giờ kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ trong đó 1 g chất hấp phụ được bổ sung vào 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric

và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho và hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng.

(10) Hạt hấp phụ anion theo mục (8), trong đó lượng được hấp phụ ở dạng phospho lớn hơn hoặc bằng 20 mg trên mỗi g chất hấp phụ sau 1 giờ kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ trong đó 1 g chất hấp phụ được bổ sung vào 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho và hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng.

(11) Hạt hấp phụ anion theo mục (8), trong đó, trong kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ trong đó 1 g chất hấp phụ được bổ sung vào 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho và hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ trong phòng, độ pH sau 24 giờ tăng 0,5 hoặc nhiều hơn 0,5 so với độ pH sau 1 giờ.

(12) Hạt hấp phụ anion theo mục bất kỳ trong số các mục từ (8) đến (11), trong đó hạt hấp phụ có lượng được hấp phụ ở điểm gãy lớn hơn hoặc bằng 20 g-P/L mỗi thể tích của chất hấp phụ được bao, trong kiểm tra dòng chảy trong đó dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 100 mg-P/L ở dạng phospho được đi qua cột có đường kính bên trong cột bằng 26 mm ϕ được bao bằng 20 g chất hấp phụ ở nhiệt độ trong phòng ở tốc độ dòng chảy (SV) bằng 20 giờ⁻¹.

(13) Chất hấp phụ anion theo mục (12), trong đó hạt hấp phụ có lượng được hấp phụ ở điểm gãy lớn hơn hoặc bằng 10 g-P/L ở tốc độ dòng chảy (SV) bằng 50 giờ⁻¹.

(14) Phương pháp sản xuất hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (13), trong đó phương pháp này bao gồm bước tạo ra sắt hydroxit bằng cách bổ sung bazơ được ký hiệu là YOH (trong đó Y là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một) vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất được chọn từ các hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX_3 (trong đó X là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một khác OH) khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ pH bằng 3 đến pH bằng 6, trong đó tổng nồng độ của FeX_3 , YOH và các chất điện phân khác lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng khi hoàn thành bước này.

(15) Phương pháp sản xuất hạt hấp phụ theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (13), trong đó phương pháp này bao gồm các bước: tạo ra sắt hydroxit bằng cách bổ sung bazơ được ký hiệu là YOH (trong đó Y là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một) vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất được chọn từ hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX_3 (trong đó X là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một khác OH) khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ pH bằng 3 đến pH bằng 6; và thu hồi sắt hydroxit được tạo ra ở bước trước đó ở dạng bánh chứa nước và làm khô bánh chứa nước này, trong đó bánh chứa nước được làm khô trong bước làm khô ở trạng thái trong đó bánh này chứa tổng cộng 10% khối lượng sản phẩm phụ hoặc cao hơn được ký hiệu là YX (trong đó X và Y là giống như ở trên) và các chất điện phân khác cơ bản là khô.

Hiệu quả của sáng chế

Sáng chế tạo ra chất hấp phụ thể hiện hiệu suất hấp phụ cao trong thời gian ngắn hơn đối với sản phẩm thông thường.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

[Fig.1] Hình ảnh TEM của tinh thể sắt hydroxit thu được trong ví dụ 1.

[Fig.2] Hình ảnh TEM của tinh thể sắt hydroxit thu được trong ví dụ 1 ở độ phóng đại lớn hơn.

[Fig.3] Hình ảnh TEM của tinh thể sắt hydroxit thu được trong ví dụ so sánh 1.

[Fig.4] Hình ảnh TEM của tinh thể sắt hydroxit thu được trong ví dụ so sánh 1 ở độ phóng đại lớn hơn.

[Fig.5] Biểu đồ thể hiện sự phân bố kích thước lỗ trong vùng lỗ trung bình - vi lỗ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất hấp phụ

Hạt hấp phụ theo sáng chế chứa sắt hydroxit là thành phần chính, trong đó tinh thể dạng hạt có kích cỡ hạt tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 20 nm hoặc chiều rộng tinh thể dạng cột nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm và chiều dài tinh thể dạng cột nhỏ hơn hoặc bằng 30 nm chiếm lớn hơn hoặc bằng 90% thể tích hạt và hạt này có diện tích bề mặt riêng đo bằng BET lớn hơn hoặc bằng 250 m²/g.

Dạng tinh thể của hạt hấp phụ theo sáng chế có thể được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope - TEM). Cụ

thể, hạt này có thể được quan sát bằng cách sử dụng TEM ở độ phóng đại 4 triệu lần. Từ rìa tinh thể thấy được khi quan sát, có thể xác định được tinh thể được tạo ra và loại và dạng của tinh thể. Như được mô tả sau đây, bởi vì trong hạt hấp phụ theo sáng chế, hình dạng bên ngoài của tinh thể là khác biệt, nên dạng tinh thể có thể dễ dàng được xác định.

Quan sát này chỉ ra rằng lớn hơn hoặc bằng 90% thể tích hạt được cấu thành từ tinh thể dạng hạt có kích cỡ hạt tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 20 nm hoặc tinh thể dạng cột có chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm và chiều dài nhỏ hơn hoặc bằng 30 nm. "Tinh thể dạng hạt" như được sử dụng trong bản mô tả này nghĩa là tinh thể hình kim và tinh thể hình đĩa được loại trừ, và cụ thể hơn nghĩa là tỷ lệ độ dài theo chiều dài/độ dài theo chiều rộng của tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 3. Dạng tinh thể của hạt hấp phụ theo sáng chế là tinh thể dạng hạt có kích cỡ hạt nhỏ hơn hoặc bằng 20 nm, hoặc tinh thể dạng cột có chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm và chiều dài nhỏ hơn hoặc bằng 30 nm, và tỷ lệ của chúng lớn hơn hoặc bằng 90% thể tích hạt. Tỷ lệ này tốt hơn nữa là bằng 100%.

Giới hạn dưới của kích cỡ tinh thể chiếm 90% thể tích hạt hoặc cao hơn không bị giới hạn cụ thể, và đối với tinh thể dạng hạt, kích cỡ hạt thường lớn hơn hoặc bằng 2 nm, và đối với tinh thể dạng cột, chiều rộng lớn hơn hoặc bằng 1 nm và chiều dài lớn hơn hoặc bằng 3 nm.

Hạt hấp phụ theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng đo bằng BET lớn hơn hoặc bằng 250 m²/g, và tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 280 m²/g. Điều này cho phép hấp phụ với hiệu suất cao.

Giới hạn trên của diện tích bề mặt riêng đo bằng BET không bị giới hạn cụ thể, và thường nhỏ hơn hoặc bằng 450 m²/g.

Hạt hấp phụ theo sáng chế có tổng thể tích lỗ tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,18 mL/g. Giới hạn trên của tổng thể tích lỗ không bị giới hạn cụ thể, và thường nhỏ hơn hoặc bằng 0,4 mL/g. Tổng thể tích lỗ có thể được xác định bằng phương pháp hấp phụ khí tại một điểm.

Hơn thế nữa, hạt hấp phụ theo sáng chế tốt hơn là có đỉnh phân bố kích thước lỗ ở kích thước lỗ nằm trong khoảng từ 2,5 đến 5 nm trong vùng lỗ trung bình - vùng lỗ lớn (kích thước lỗ nằm trong khoảng từ 1,0 đến 100 nm). Hơn nữa, các lỗ có kích thước lỗ lớn hơn hoặc bằng 2,5 nm tốt hơn là chiếm 50% thể tích lỗ hoặc cao hơn của

các lỗ trong vùng lỗ trung bình đến vùng lỗ lớn. Sự phân bố kích cỡ lỗ có thể được xác định bằng phương pháp hấp phụ khí tại ba điểm.

Được ưu tiên là trong hạt hấp phụ theo sáng chế, các hạt tinh thể có thể được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope - TEM) mà không kết tụ. Đặc biệt hơn, trong quan sát TEM được thực hiện theo cùng cách như được xác định ở trên, các phần có rìa tinh thể đồng nhất theo cùng hướng là các mầm tinh thể.

Trong các chất kết tinh, các mầm tinh thể thường có hình dạng bên ngoài không rõ ràng (hoặc biên hạt tinh thể), và một vài mầm tinh thể có thể khác biệt với mầm tinh thể bên cạnh chỉ bởi sự khác biệt ở rìa tinh thể. Nói cách khác, nhiều mầm tinh thể kết tụ để tạo ra hạt lớn hơn.

Tuy nhiên, khi quan sát hạt hấp phụ theo sáng chế bằng TEM, biên của mầm tinh thể tất cả đều rõ ràng, và mỗi mầm tinh thể có thể phân biệt được dưới dạng hạt (hạt tinh thể). Đây là ý nghĩa của phần mô tả ở trên: "các hạt tinh thể có thể được quan sát mà không cần kết tụ".

Sắt hydroxit có các đặc tính hấp phụ tuyệt vời đối với anion.

Tốt hơn là, hàm lượng sắt hydroxit trong hạt hấp phụ theo sáng chế lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng và hàm lượng các chất khác hợp chất của sắt nhỏ hơn hoặc bằng 1% khối lượng. Trong đó hàm lượng sắt hydroxit gần như bằng 100% khối lượng được ưu tiên nhất.

Sắt hydroxit bao gồm loại α , loại β , loại γ và loại vô định hình tùy thuộc vào sự khác biệt trong cấu trúc tinh thể. Trong số chúng, sắt hydroxit β có khả năng hấp phụ đặc biệt tuyệt vời, và thích hợp làm chất hấp phụ ion phosphat, ion phosphit, ion hypophosphit, ion sulfat, ion nitrat, ion florua, v.v.

Hạt hấp phụ theo sáng chế cũng tốt hơn là chứa sắt hydroxit β ở trên là thành phần chính.

Trong sắt hydroxit β , thường là một phần của các nhóm hydroxyl được thế bằng ion clorua. Khi sắt hydroxit β đi vào tiếp xúc với nước trong quá trình sản xuất hoặc sử dụng, các ion clorua này được loại bỏ, và còn lại các khoảng trống nhỏ. Các khoảng trống này được coi là liên quan đến sự hấp phụ anion của florua và tương tự, và sự hấp phụ anion hiệu quả trong sáng chế được coi là do các khoảng trống này.

Hàm lượng ion clorua trong sắt hydroxit là thành phần chính của hạt hấp phụ theo sáng chế tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 0,5% khối lượng, và tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 3% khối lượng.

Cấu trúc tinh thể loại β có thể được quan sát bằng cách sử dụng nhiễu xạ tia X hoặc TEM. Trong nhiễu xạ tia X, các dạng tinh thể có thể được xác định từ các đỉnh nhiễu xạ cụ thể. Khi sử dụng TEM, hằng số mạng tinh thể được xác định theo FFT (biến đổi Fourier nhanh) trong hình ảnh TEM, và dạng tinh thể này có thể được xác định từ hằng số mạng tinh thể cụ thể.

Hạt hấp phụ theo sáng chế tốt hơn là có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,2 μm đến 1,0 μm . Đường kính hạt quá nhỏ làm cho bột phủ chất hấp phụ và do đó khó xử lý, và cũng gây giảm tốc độ dòng. Đường kính hạt quá lớn nghĩa là diện tích tiếp xúc với chất lỏng, là đích hấp phụ, nhỏ, và do đó hiệu suất hấp phụ có thể giảm. Do đó, đường kính hạt trong khoảng ở trên là phù hợp nhất.

Khối lớn có thể được nghiền vụn sao cho đường kính hạt trung bình của hạt hấp phụ theo sáng chế được điều chỉnh đến khoảng ở trên. Tuy nhiên, đường kính hạt trung bình nằm tự nhiên trong khoảng này bằng cách sử dụng bước cho chất hấp phụ khi được làm khô tiếp xúc với nước và sau đó làm khô tương tự như được mô tả sau đó trong phương pháp sản xuất.

Hơn thế nữa, hạt hấp phụ theo sáng chế có mật độ thực lớn hơn hoặc bằng 3 g/cm^3 và mật độ khối lớn hơn hoặc bằng 1,2 g/cm^3 . Giới hạn trên của các giá trị này, không bị giới hạn cụ thể, thường là nhỏ hơn hoặc bằng 6 g/cm^3 so với mật độ thực, và nhỏ hơn hoặc bằng 3 g/cm^3 so với mật độ khối.

Nếu cần, thì đường kính hạt trung bình có thể được tạo ra nhỏ hơn đường kính hạt trung bình ở trên bằng cách nghiền khô và/hoặc nghiền ướt, hoặc phân loại bằng cách sử dụng sàng, v.v. Các hạt hấp phụ có kích thước nhỏ này có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng, ví dụ, nhỏ hơn hoặc bằng 70 μm , và

(1) từ 5 đến 70 μm , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 70 μm , cụ thể tốt hơn là d_{10} lớn hơn hoặc bằng 5 μm ; hoặc

(2) nhỏ hơn hoặc bằng 2 μm , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,2 μm , và cụ thể tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 0,15 μm .

Các hạt hấp phụ có kích thước nhỏ có tỷ lệ hấp phụ đặc biệt cao. (2) có thể được phân tán trong dung môi như nước. Cụ thể, khi đường kính hạt trung bình được

điều chỉnh đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,2 μm , thì chất lỏng phân tán nano ổn định có thể được tạo ra, trong đó các hạt kết tụ lại hoặc kết tủa khi hấp phụ anion. Mặc dù các hạt này khó sử dụng trong các ứng dụng khác với các hạt đặc biệt khác, chất hấp phụ dễ dàng sử dụng trong các mục đích thông thường và có tỷ lệ hấp phụ cao có thể được sản xuất bằng phương pháp:

(3) trong đó nguyên liệu (1) và/hoặc (2) được tạo hạt để tạo ra sản phẩm dạng hạt có đường kính hạt lớn hơn, tốt hơn là đường kính hạt lớn hơn hoặc bằng 0,1 mm; hoặc

(4) trong đó chất mang có lỗ được ngâm với chất lỏng phân tán được điều chế bằng cách phân tán (1) và/hoặc (2) trong dung môi và chất tạo thành được làm khô để tạo ra chất mang hấp phụ, và chất mang này tốt hơn là được tạo ra trong tấm có độ dày lớn hơn hoặc bằng 5 mm, hoặc các hạt có đường kính lớn hơn hoặc bằng 5 mm.

Trong khi hạt hấp phụ theo sáng chế cũng có thể được sử dụng trong pha khí để hấp phụ, ví dụ, các chất có hại trong khí thải, thì hạt hấp phụ này tốt hơn nữa là được sử dụng trong pha lỏng.

Khi chất hấp phụ được sử dụng trong pha lỏng, thường tốn thời gian để các thành phần chứa trong chất lỏng đi đến các lỗ bằng cách khuếch tán, và do đó tốn thời gian cho đến khi đạt được sự cân bằng hấp phụ.

Hạt hấp phụ theo sáng chế có thể làm giảm đáng kể thời gian cần thiết để hấp phụ lượng chất nhất định, theo đó đạt được sự hấp phụ hiệu quả so với các chất hấp phụ thông thường.

Mặc dù pha lỏng là đồng nhất từng phần khác với chất hấp phụ, ví dụ, dung dịch chứa dung môi hữu cơ, có thể được sử dụng dưới dạng pha lỏng ở trên mà không có bất kỳ vấn đề gì, tốt hơn là sử dụng chất hấp phụ trong dung dịch nước cho mục đích loại bỏ các chất có hại thu hồi các vật liệu hữu ích hoặc mục đích tương tự, mà được mô tả ở trên như là mục đích của sáng chế.

Tỷ lệ hấp phụ

Hạt hấp phụ theo sáng chế có tỷ lệ hấp phụ cao.

Tỷ lệ hấp phụ có thể được xác định bằng việc kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ dưới đây.

Điều chế 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH nhất định bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng

phospho. 1 g hạt hấp phụ được bổ sung vào đó và hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Dung dịch chứa nước được lấy mẫu sau thời gian nhất định để xác định nồng độ của ion phosphat và xác định lượng được hấp phụ.

Khi độ pH của dung dịch chứa nước được điều chỉnh đến 3,5 trong phương pháp ở trên, thì lượng được hấp phụ ở dạng phospho của hạt hấp phụ và chất hấp phụ dạng hạt theo sáng chế sau 24 giờ lớn hơn hoặc bằng 25 mg, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 30 mg. Lượng được hấp phụ ở dạng phospho của hạt hấp phụ theo sáng chế tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 20 mg sau 1 giờ trong cùng điều kiện.

Hơn thế nữa, trong quá trình sử dụng hạt hấp phụ theo sáng chế trong nước dưới dạng chất hấp phụ anion, độ pH tăng lên đáng kể. Điều này được thể hiện cụ thể trong phương pháp dưới đây.

Điều chế 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH nhất định bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho. 1 g chất hấp phụ được bổ sung vào đó và hỗn hợp này được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Dung dịch chứa nước được lấy mẫu sau thời gian nhất định để xác định độ pH.

Khi độ pH của dung dịch chứa nước được điều chỉnh đến 3,5 trong phương pháp ở trên, và khi hạt hấp phụ theo sáng chế được bổ sung vào dung dịch, thì độ pH của dung dịch chứa nước sau 24 giờ tăng lên 0,5 hoặc nhiều hơn 0,5 độ pH của dung dịch chứa nước sau 1 giờ.

Mặt khác, khi các hạt hấp phụ chứa sắt hydroxit β là thành phần chính và có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 0,2 mm đến 1,0 mm, nhưng không có các đặc tính cụ thể của hạt hấp phụ theo sáng chế được bổ sung vào dung dịch, thì hầu như không có sự thay đổi độ pH của dung dịch chứa nước trong cùng điều kiện.

Các đặc tính trên có vẻ thu được từ sự trao đổi ion phosphat với các nhóm hydroxyl tồn tại trên bề mặt của hạt hấp phụ theo sáng chế và hệ quả là có liên kết mạnh của ion phosphat với chất hấp phụ.

Trong các chất hấp phụ đối với axit phosphoric chứa sắt hydroxit β là thành phần chính, các ion phosphat được xem là được liên kết với nhóm hydroxyl qua liên kết hydro, và sự trao đổi của chúng với nhóm hydroxyl không được gọi ý.

Một phương pháp sử dụng hạt hấp phụ theo sáng chế thực tế hơn là cho phép nước đi qua thiết bị hấp phụ được bao bằng các hạt hấp phụ để hấp phụ anion đích.

Điểm mà ở đó nồng độ của anion đích trong nước được xử lý bắt đầu tăng được gọi là điểm gãy. Điểm gãy này có thể được xác định cụ thể dựa trên loại anion đích, nồng độ của ion trong nước trước khi xử lý, v.v. Khi anion đích là các ion phosphat, thì điểm mà ở đó nồng độ đạt đến 10 mg-P/L (ở dạng phospho) được coi là điểm gãy. Điểm gãy cũng thay đổi tùy thuộc vào tốc độ dòng.

Lượng anion đích được hấp phụ đến chất hấp phụ ở điểm gãy được đề cập đến là lượng được hấp phụ ở điểm gãy. Lượng được hấp phụ ở điểm gãy càng lớn, thì hiệu suất hấp phụ càng cao. Lượng được hấp phụ ở điểm gãy cũng thay đổi tùy thuộc vào tốc độ dòng. Thông thường tốc độ dòng càng cao, thì lượng được hấp phụ ở điểm gãy càng thấp.

Ví dụ, trong trường hợp mà cột cụ thể được bao bằng lượng hạt hấp phụ nhất định và nước chứa các ion phosphat ở nồng độ nhất định được đi qua cột ở tốc độ dòng nhất định, thì nồng độ của axit phosphoric trong dòng chảy được xác định bằng thời gian cho đến khi đạt đến điểm gãy, và lượng được hấp phụ ở điểm gãy, g-P/L (ở dạng khối lượng của phospho) trên mỗi thể tích được bao chất hấp phụ (mỗi đơn vị thể tích của chất hấp phụ được bao trong cột) được tính toán từ giá trị được đo để ước tính khả năng hấp phụ thực tế.

Đặc biệt hơn, hạt hấp phụ theo sáng chế có khả năng có lượng được hấp phụ ở điểm gãy lớn hơn hoặc bằng 20 g-P/L trong kiểm tra dòng chảy trong đó dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 100 mg-P/L ở dạng phospho được đi qua cột có đường kính bên trong cột bằng 26 mm ϕ được bao bằng 20 g chất hấp phụ ở nhiệt độ trong phòng ở tốc độ dòng chảy (SV) bằng 20 giờ⁻¹. Lượng được hấp phụ ở điểm gãy tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 25 g-P/L.

Hạt hấp phụ theo sáng chế cũng có khả năng cao có lượng được hấp phụ ở điểm gãy lớn hơn hoặc bằng 10 g-P/L trong kiểm tra dòng chảy trong cùng điều kiện như trên ngoại trừ việc cho đi qua ở tốc độ dòng chảy (SV) bằng 50 giờ⁻¹. Lượng được hấp phụ ở điểm gãy tốt hơn nữa là bằng 15 g-P/L.

Sau khi hấp phụ các anion, hạt hấp phụ theo sáng chế được tiếp xúc với bazơ trong nước để được kiềm hóa, và do đó các anion này được giải hấp.

Để thu hồi các anion như các ion phosphat, phương pháp thu hồi anion ở dạng hợp chất tan kém trong nước thường được sử dụng. Các phương pháp này thích hợp để thu hồi đơn giản, nhưng yêu cầu một số nỗ lực trong việc tạo ra các chất được thu hồi có thể tái sử dụng. Tuy nhiên, bằng cách sử dụng hạt hấp phụ theo sáng chế cho phép các chất được thu hồi ở dạng dung dịch chứa nước chứa muối tan trong nước ở nồng độ cao, và do đó việc xử lý sau đó là dễ dàng.

Bazơ được sử dụng cho việc giải hấp ở trên không bị giới hạn cụ thể, và để dễ dàng trong việc xử lý được đề cập ở trên, thì ưu tiên bazơ mà tạo ra muối tan tốt trong nước lúc xử lý giải hấp. Bazơ này có thể được chọn tùy thuộc vào loại anion và phương pháp sau khi xử lý. Ví dụ, hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit, cacbonat kim loại kiềm như natri cacbonat và kali cacbonat, và amoniac có thể được sử dụng.

Dung dịch chứa nước của bazơ này được điều chế và tiếp xúc với chất hấp phụ theo sáng chế mà anion được hấp phụ vào đó, và do đó anion được giải hấp và được rửa giải thành dung dịch chứa nước. Dung dịch chứa nước này tốt hơn là có độ pH lớn hơn hoặc bằng 10, cụ thể tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 13.

Phương pháp sản xuất

Hạt hấp phụ theo sáng chế thường được sản xuất bằng phương pháp bất kỳ trong số các phương pháp dưới đây, nhưng các phương pháp này không bị giới hạn cụ thể ở đó.

Phương pháp sản xuất 1

Đầu tiên, điều chế dung dịch của ít nhất một hợp chất được chọn từ hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX_3 (trong đó X là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một khác OH). Ví dụ về các hợp chất sắt này bao gồm sắt (III) clorua, sắt (III) clorua có tính và sắt (III) nitrat. Các hợp chất này chứa ít nhất ion clorua dưới dạng ion được ký hiệu là X^- được ưu tiên, và sắt (III) clorua ($FeCl_3$) được đặc biệt ưu tiên.

Dung môi cho dung dịch ở trên không bị giới hạn cụ thể miễn là nó có thể hòa tan hợp chất sắt và bazơ được mô tả sau đó và không hòa tan sắt hydroxit. Dung môi này tốt hơn là nước, và có thể chứa chất tan khác hợp chất sắt, như chất điện phân.

Bazơ được ký hiệu là YOH (trong đó Y là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một) được bổ sung vào dung dịch cùng với khuấy khi cần trong khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ pH bằng 3 đến pH bằng 6, tốt hơn là từ pH bằng 3,3 đến

pH bằng 6. Bazơ được sử dụng để trung hòa dung dịch axit của hợp chất sắt để tạo ra chất kết tủa chứa sắt hydroxit. Các ví dụ cụ thể về các bazơ này bao gồm natri hydroxit, kali hydroxit và nước amoniac, và trong số các bazơ này, natri hydroxit được đặc biệt ưu tiên. Hơn thế nữa, dung dịch của bazơ có thể được điều chế từ trước bằng cách sử dụng dung môi tương tự dung môi được mô tả ở trên. Bước này tạo ra sắt hydroxit, và sắt hydroxit kết tủa dưới dạng chất không tan. Dung dịch có thể được khuấy liên tục nếu cần ngay cả khi hoàn thành việc bổ sung bazơ. Bước này có thể tạo ra sắt hydroxit chứa loại β là thành phần chính.

Hơn thế nữa, quan trọng là khi hoàn thành việc bổ sung bazơ, nồng độ tổng của hợp chất sắt được ký hiệu là FeX_3 , bazơ được ký hiệu là YOH và các chất điện phân khác (nồng độ được xác định từ lượng thành phần tương ứng được sử dụng dưới dạng nguyên liệu thô) lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng. Giới hạn trên của nồng độ không bị giới hạn cụ thể miễn là nguyên liệu thô được hòa tan hoàn toàn, và thường nhỏ hơn hoặc bằng 30% khối lượng. Điều này có thể tạo ra các đặc tính của hạt hấp phụ theo sáng chế là tinh thể dạng hạt nhỏ, hoặc tinh thể dạng cột ngắn mà không có sự kết tụ hạt tinh thể.

Lượng các thành phần tương ứng ở trên có thể được xác định thích hợp sao cho các hạt hấp phụ thu được cuối cùng thỏa mãn các đặc tính được mô tả ở trên và do đó có hiệu suất hấp phụ tối ưu. Vì mục đích này, ví dụ, khi lượng hợp chất sắt được ký hiệu là FeX_3 và lượng bazơ được ký hiệu là YOH là nhỏ, thì tổng nồng độ ở trên có thể được điều chỉnh đến lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng bằng cách hòa tan từ trước chất điện phân khác hợp chất sắt trong dung dịch ở trên của hợp chất sắt, hoặc bằng cách bổ sung chất điện phân khác hợp chất sắt hoặc dung dịch của nó vào dung dịch ở trên trong bước điều chế sắt hydroxit. Chất điện phân, không bị giới hạn cụ thể, tốt hơn là muối chứa ion clorua. Ví dụ về các muối này bao gồm kali clorua, natri clorua, amoni clorua và canxi clorua, và natri clorua được đặc biệt ưu tiên.

Chất kết tủa chứa sắt hydroxit là thành phần chính thu được bằng phương pháp ở trên có thể được lọc và được thu hồi ở dạng bánh chứa nước.

Hơn thế nữa, tốt hơn là thực hiện bước làm khô bánh chứa nước và bước cho sản phẩm khô tiếp xúc với nước và sau đó loại nước để làm khô sản phẩm sau các bước nêu trên.

Hai bước làm khô ở trên được thực hiện tốt hơn là ở nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 140°C , và tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 140°C . Đối với nhiệt độ làm khô, thì việc làm khô ở nhiệt độ thấp tốn thời gian và do đó không thích hợp để sản xuất hiệu quả. Làm khô ở nhiệt độ cao có xu hướng làm giảm số vị trí mà anion được hấp phụ đến, và làm khô ở nhiệt độ cao hơn gây ra sự biến đổi thành sắt oxit, và do đó không được ưu tiên. Sản phẩm có thể được làm khô trong không khí, chân không hoặc khí trơ.

Ở bước cho sản phẩm khô tiếp xúc với nước, tạp chất như natri clorua được coi là được rửa giải để rời khỏi lỗ, dẫn đến tăng diện tích bề mặt riêng và tăng số vị trí mà anion được hấp phụ đến.

Bước làm khô tiếp theo có thể tạo ra các hạt có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ $0,2$ mm đến $1,0$ mm.

Phương pháp sản xuất 2

Phương pháp 2 có thể được thực hiện theo cùng cách như phương pháp 1 ngoại trừ các điều kiện được lưu ý dưới đây.

Đầu tiên, điều chế dung dịch của ít nhất một hợp chất được chọn từ các hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX_3 . Bazơ được ký hiệu là YOH được bổ sung vào dung dịch trong khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ pH bằng 3 đến pH bằng 6. Bước này tạo ra sắt hydroxit.

Lưu ý là không yêu cầu tổng nồng độ của hợp chất sắt được ký hiệu là FeX_3 , bazơ được ký hiệu là YOH và các chất điện phân khác luôn lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng ở thời điểm hoàn thành bước trên.

Tiếp theo, chất kết tủa chứa sắt hydroxit là thành phần chính thu được ở bước trên được thu hồi bằng cách, ví dụ, lọc và ly tâm ở dạng bánh chứa nước, và bánh được làm khô.

Quan trọng là bánh chứa nước được làm khô trong bước làm khô ở trạng thái trong đó bánh này chứa tổng cộng 10% khối lượng là sản phẩm phụ được ký hiệu là YX hoặc hơn (trong đó X và Y là giống như ở trên) và các chất điện phân khác cơ bản là khô. Giới hạn trên của nồng độ, không bị giới hạn cụ thể, thường bằng 50% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Đặc biệt hơn, nồng độ của hợp chất sắt được ký hiệu là FeX_3 và nồng độ của bazơ được ký hiệu là YOH có thể được làm tăng sao cho lượng sản phẩm phụ được

ký hiệu là YX tăng, hoặc chất điện phân (ví dụ, các loại giống như được mô tả ở trên) hoặc dung dịch của chúng có thể được bổ sung vào dung dịch trước khi thu hồi kết tủa sau bước sản xuất sắt hydroxit.

Phương pháp này cũng có thể tạo ra các đặc tính của hạt hấp phụ theo sáng chế là tinh thể dạng hạt, hoặc tinh thể dạng cột ngắn mà không kết tụ hạt tinh thể.

Hơn thế nữa, tốt hơn là thực hiện bước cho sản phẩm khô thu được tiếp xúc với nước và sau đó làm khô sản phẩm sau các bước trên.

Hai bước làm khô ở trên được thực hiện tốt hơn là ở nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 140°C, và tốt hơn nữa là nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 140°C như trong phương pháp sản xuất 1.

Đối với ứng dụng của hạt hấp phụ theo sáng chế, hạt hấp phụ đặc biệt thích hợp để loại bỏ và/hoặc thu hồi các thành phần như axit phosphoric là đích hấp phụ từ nước thải như được xác định ở trên.

Hạt hấp phụ theo sáng chế cũng có thể được sử dụng dưới dạng hoạt chất để dùng qua miệng, hoạt chất ức chế mức phosphat trong cơ thể, hoặc nguyên liệu của chúng, bằng cách sử dụng các đặc tính hấp phụ của nó.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, sáng chế sẽ được giải thích chi tiết hơn bằng các ví dụ, nhưng sáng chế không được dự định bị giới hạn ở các ví dụ này.

Phương pháp xác định

Nhiều xạ bột tia X

Mẫu nhiều xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) được xác định bằng cách sử dụng hệ nhiều xạ tia X, Ultima IV (được sản xuất bởi Rigaku Corporation). Ống CuK α được sử dụng trong việc xác định. Kích cỡ mầm tinh thể trung bình được tính toán từ XRD theo phương trình của Scherrer.

Diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ khí bằng cách sử dụng thiết bị xác định diện tích bề mặt riêng, Macsorb HM 1210 (được sản xuất bởi Mountech Co., Ltd.).

Tổng thể tích lỗ

Tổng thể tích lỗ được xác định bằng cách sử dụng bộ phân tích hấp phụ khí, 3FLEX được sản xuất bởi Micrometrics bằng phương pháp hấp phụ khí nitơ tại một điểm sau khi xử lý sơ bộ ở nhiệt độ 100°C trong khoảng 15 giờ.

Sự phân bố kích cỡ lỗ

Sự phân bố kích cỡ lỗ được xác định bằng phương pháp BET tại ba điểm bằng cách sử dụng khí nitơ.

Quan sát TEM và phân tích FFT

Để việc quan sát mẫu bằng TEM (kính hiển vi điện tử truyền qua), mẫu được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua, JEM 2010F (được sản xuất bởi JEOL, điện áp gia tốc bằng 200 kV). Hơn thế nữa, phân tích FFT (biến đổi Fourier nhanh) trong trường hợp này được thực hiện bằng cách sử dụng Digital Micrograph được sản xuất bởi Gatan, Inc.

Hàm lượng ion clorua trong sắt hydroxit

Mẫu sắt hydroxit được hòa tan trong axit sulfuric 3M, sau đó dung dịch này được hòa tan bằng dung dịch kiềm để kết tủa sắt và chất tạo thành được lọc qua bộ lọc để thu dịch lọc, và dịch lọc được phân tích định lượng bằng phương pháp sắc ký ion (mô hình DX-500 được sản xuất bởi Nippon Dionex K.K.).

Ví dụ 1

12 mol/L dung dịch natri hydroxit chứa nước (NaOH) được bổ sung từng giọt vào 0,764 mol/L dung dịch sắt (III) clorua chứa nước (FeCl_3) ở nhiệt độ trong phòng trong khi điều chỉnh độ pH đến pH bằng 6 hoặc nhỏ hơn để thực hiện phản ứng với lượng cuối cùng của NaOH được bổ sung ở tỷ lệ NaOH/ FeCl_3 (tỷ lệ mol) = 2,83, theo đó thu được huyền phù hạt của sắt hydroxit. Tổng nồng độ của sắt (III) clorua và natri hydroxit bằng 17,6% khối lượng ở trên.

Huyền phù được lọc và chất tạo thành được làm khô trong không khí ở nhiệt độ 120°C để thu được các hạt sắt hydroxit (1) chứa natri clorua (NaCl). Hàm lượng NaCl trong hạt sắt hydroxit (1) trung bình bằng 20,5% khối lượng khi hạt sắt hydroxit (1) được lấy là 100.

Các hạt sắt hydroxit (1) được rửa bằng nước trao đổi ion và chất tạo thành được làm khô trong không khí ở nhiệt độ 120°C để thu được các hạt sắt hydroxit (2). Hàm lượng NaCl trong hạt sắt hydroxit (2) trung bình bằng 0,5% khối lượng khi hạt sắt hydroxit (2) được lấy là 100.

Lớn hơn hoặc bằng 90% khối lượng hạt sắt hydroxit (2) thu được ở trên có đường kính hạt nằm trong khoảng từ 0,1 mm đến 5 mm. Nhiễu xạ tia X thể hiện rằng sắt hydroxit có cấu trúc tinh thể loại β và kích cỡ mầm tinh thể trung bình bằng 3 nm.

Trạng thái được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope - TEM) được thể hiện trên Fig.1. Hình ảnh ở độ phóng đại lớn hơn được thể hiện trên Fig.2. Quan sát bằng TEM cho thấy rằng hầu hết mầm tinh thể ở dạng hạt có kích thước nằm trong khoảng từ 5 đến 10 nm hoặc cột có chiều rộng nằm trong khoảng từ 5 đến 10 nm và chiều dài nằm trong khoảng từ 8 đến 20 nm, và các mầm tinh thể có biên khác biệt mà không kết tụ các hạt.

Hơn thế nữa, các hạt này có diện tích bề mặt riêng bằng 285 m²/g, tổng thể tích lỗ bằng 0,21 ml/g, hàm lượng ion clorua bằng 5,8% khối lượng, mật độ thực bằng 3,16 g/cm³, và mật độ khối bằng 1,26 g/cm³.

Sự phân bố kích cỡ lỗ được thể hiện trên Fig.5. Đỉnh này bằng khoảng 3,5 nm.

Ví dụ so sánh 1

2 mol/L dung dịch natri hydroxit chứa nước (NaOH) được bổ sung từng giọt vào 0,1 mol/L dung dịch sắt (III) clorua chứa nước (FeCl₃) ở nhiệt độ trong phòng trong khi điều chỉnh độ pH đến pH bằng 6 hoặc nhỏ hơn để thực hiện phản ứng với lượng cuối cùng của NaOH được bổ sung ở tỷ lệ NaOH/FeCl₃ (tỷ lệ mol) = 2,83, theo đó thu được huyền phù hạt của sắt hydroxit. Tổng nồng độ của sắt (III) clorua và natri hydroxit bằng 2,4% khối lượng ở trên.

Huyền phù được lọc và chất tạo thành được làm khô trong không khí ở nhiệt độ 60°C để thu được hạt sắt hydroxit (3) chứa NaCl. Hàm lượng NaCl trong hạt sắt hydroxit (3) trung bình bằng 2,7% khối lượng khi hạt sắt hydroxit (3) được lấy là 100.

Các hạt sắt hydroxit (3) được rửa bằng nước trao đổi ion và chất tạo thành được làm khô trong không khí ở nhiệt độ 60°C để thu được các hạt sắt hydroxit (4). Hàm lượng NaCl trong hạt sắt hydroxit (4) trung bình bằng 0,5% khối lượng khi hạt sắt hydroxit (4) được lấy là 100.

Các hạt sắt hydroxit (4) thu được ở trên có kích cỡ hạt nằm trong khoảng từ 0,25 mm đến 5 mm. Nhiễu xạ tia X thể hiện rằng sắt hydroxit có cấu trúc tinh thể loại β và kích cỡ mầm tinh thể trung bình bằng 5 nm.

Trạng thái được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua (transmission electron microscope - TEM) được thể hiện trên Fig.3. Hình ảnh ở độ

phóng đại lớn hơn được thể hiện trên Fig.4. Quan sát bằng TEM cho thấy mầm tinh thể có kích thước nằm trong khoảng từ 5 đến 10 nm và các tinh thể riêng rẽ là hạt và kết tụ vững chắc để tạo ra hạt.

Hơn thế nữa, các hạt này có diện tích bề mặt riêng bằng $139 \text{ m}^2/\text{g}$, tổng thể tích lỗ bằng $0,15 \text{ ml/g}$, hàm lượng ion clorua bằng $4,8\%$ khối lượng, mật độ thực bằng $3,67 \text{ g/cm}^3$, và mật độ khối bằng $1,28 \text{ g/cm}^3$.

Sự phân bố kích cỡ hạt được thể hiện trên Fig.5. Đỉnh này ở khoảng $2,0 \text{ nm}$.

Ví dụ xác định 1 (Kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ đối với axit phosphoric bằng cách sử dụng hạt hấp phụ)

Kali dihydro phosphat được hòa tan trong nước trao đổi ion, và độ pH được điều chỉnh lần lượt đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric, và đến pH bằng 7,0 bằng natri hydroxit để điều chế dung dịch kiểm tra G, H có nồng độ bằng 400 mg-P/L (ở dạng phospho).

Các chất hấp phụ theo ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 từng chất được phân loại qua sàng thành các hạt nằm trong khoảng từ $0,25 \text{ mm}$ đến $0,5 \text{ mm}$, và 1 g hạt này được bổ sung vào 150 mL mỗi dung dịch kiểm tra G, H, và sau đó hỗn hợp này được khuấy và thực hiện kiểm tra sự hấp phụ. Dung dịch này được lấy mẫu sau thời gian định trước và các thành phần rắn được tách ra bằng bộ lọc bơm tiêm, và dung dịch đã lấy mẫu được phân tích nồng độ phospho bằng ICP (plasma ghép cặp cảm ứng) để tính toán lượng được hấp phụ. Độ pH cũng được xác định. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ xác định 2 (Kiểm tra sự hấp phụ dòng đối với axit phosphoric bằng cách sử dụng hạt hấp phụ)

Kali dihydro phosphat được hòa tan trong nước trao đổi ion, và độ pH được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,0 bằng axit clohydric để điều chế dung dịch kiểm tra I có nồng độ bằng 100 mg-P/L (ở dạng phospho).

Các chất hấp phụ theo ví dụ 1 và ví dụ so sánh 1 được phân loại qua sàng thành các hạt nằm trong khoảng từ $0,25 \text{ mm}$ đến $0,5 \text{ mm}$, và 20 g hạt này được nạp vào cột có đường kính bên trong cột bằng $26 \text{ mm } \phi$. Dung dịch kiểm tra I đi qua cột từ phía trên ở tốc độ dòng chảy (SV) lần lượt bằng 20 và 50, và chất lỏng từ phía dưới cột được lấy mẫu và các thành phần rắn được tách bằng bộ lọc bơm tiêm, và dung dịch đã lấy mẫu được phân tích nồng độ phospho bằng ICP để tính toán lượng

được hấp phụ. Thời điểm khi nồng độ của phospho trong chất lỏng từ phía dưới cột đạt đến 10 mg-P/L được xác định là điểm gãy. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 1. Lượng phospho được hấp phụ và sự thay đổi độ pH trong kiểm tra hạt hấp phụ theo mẻ

Loại chất hấp phụ	Dung dịch kiểm tra	Thời gian hấp phụ Giờ	Lượng phospho được hấp phụ mg-P/g	Độ pH
Ví dụ 1 hạt sắt hydroxit (2) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra G pH bằng 3,5	0	0	3,5
		0,05	9,0	3,4
		1	22,9	3,9
		2	26,6	4,1
		24	34,9	5,0
Ví dụ so sánh 1 hạt sắt hydroxit (4) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra G pH bằng 3,5	0	0	3,4
		0,05	3,0	3,3
		1	11,2	3,1
		2	14,2	3,1
		24	18,3	3,3
Ví dụ 1 hạt sắt hydroxit (2) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra H pH bằng 7,0	0	0	7,0
		0,05	4,7	6,4
		1	11,7	6,2
		2	15,7	6,3
		24	22,0	6,8
Ví dụ so sánh 1 hạt sắt hydroxit (4) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra H pH bằng 7,0	0	0	7,0
		0,05	1,6	6,7
		1	5,0	6,1
		2	7,5	6,1
		24	12,2	6,2

Bảng 2. Lượng phospho được hấp phụ ở điểm gãy trong kiểm tra hạt hấp phụ theo dòng

Loại chất hấp phụ	Dung dịch kiểm tra	Tốc độ dòng SV 1/giờ	Lượng phospho được hấp phụ ở điểm gãy g-P/L
Ví dụ 1 hạt sắt hydroxit (2) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra I	20	28,5
Ví dụ so sánh 1 hạt sắt hydroxit (4) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra I	20	16,2
Ví dụ 1 hạt sắt hydroxit (2) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra I	50	18,4
Ví dụ so sánh 1 hạt sắt hydroxit (4) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	Dung dịch kiểm tra I	50	6,1

Ví dụ xác định 4 (Kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ đối với axit phosphoric bằng cách sử dụng hạt hấp phụ)

Cặn được thủy phân lên men được thu từ bể thủy phân lên men của nhà máy xử lý chất thải được loại nước để thu dịch lọc được loại nước (dung dịch kiểm tra A1, pH bằng 7,9). SS (các chất được tạo huyền phù) được loại bỏ bằng cách lọc dung dịch kiểm tra A1 để thu được dung dịch kiểm tra B1 (pH bằng 7,8). Axit clohydric được bổ sung vào mỗi dung dịch kiểm tra A1 và B1 để điều chỉnh độ pH đến 3,5 để thu được dung dịch kiểm tra A2 và B2.

Hàm lượng của các thành phần tương ứng trong dung dịch kiểm tra B1 được xác định bằng ICP hoặc sắc ký ion. Các kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Chất hấp phụ theo ví dụ 1 được phân loại qua sàng thành các hạt nằm trong khoảng từ 0,25 mm đến 0,5 mm, và 1 g hạt này được bổ sung vào 150 mL mỗi dung dịch kiểm tra A1, B1, A2 và B2, và hỗn hợp được khuấy và thực hiện kiểm tra hấp phụ. Dung dịch này được lấy mẫu sau thời gian định trước và các thành phần rắn được tách bằng bộ lọc bơm tiêm, và dung dịch đã lấy mẫu được phân tích nồng độ phospho bằng ICP để tính toán lượng được hấp phụ. Độ pH cũng được xác định. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 3. Phân tích các thành phần của dịch lọc được loại nước

Phương pháp	Thành phần	Hàm lượng ($\mu\text{g/g}$)
ICP (định lượng)	P	290
	S	9,7
ICP (định tính)	K	200
	Na	100
	Ca	30
	Si	20
	Mg	2
	PO_4^{3-}	850
Sắc ký ion	Cl^-	270
	Br^-	13
	SO_4^{2-}	5
	Axit axetic	760
	Axit propionic	100*
	CO_3^{2-}	5000*
	NH_4^+	2000

*: Khó xác định chính xác bởi vì các đỉnh chồng nhau của axit propionic và CO_3^{2-} và do đó việc phân tích theo thứ tự được thực hiện.

Bảng 4. Lượng phospho được hấp phụ và sự thay đổi độ pH trong kiểm tra theo mẻ sử dụng dịch lọc được loại nước của cặn được thủy phân lên men

Loại chất hấp phụ	Dung dịch kiểm tra	Thời gian hấp phụ giờ	Lượng phospho được hấp phụ mg-P/g	Độ pH
Ví dụ 1 Hạt sắt hydroxit (2) được sàng từ 0,25 đến 0,5 mm	A2 pH bằng 3,5	0	0	3,5
		0,05	3,1	3,5
		1	13,5	3,6
		2	17,5	3,7
		4	21,8	3,8
		24	31,0	4,1
	B2 pH bằng 3,5	0	0	3,5
		0,05	3,3	3,5
		1	13,2	3,6
		2	17,3	3,6
		4	21,6	3,7
		24	31,0	3,9
	A1 pH bằng 7,9	0	0	7,9
		0,05	1,7	7,8
		1	6,7	7,9
		2	8,1	8,1
		4	9,9	8,3
		24	14,0	9,0
	B1 pH bằng 7,8	0	0	7,8
		0,05	1,9	7,8
		1	6,7	8,0
		2	8,7	8,2
		4	10,1	8,4
		24	14,4	8,8

Các kết quả trên cho thấy rằng hạt hấp phụ anion theo sáng chế có tỷ lệ hấp phụ axit phosphoric cao hơn đáng kể so với hạt hấp phụ theo ví dụ so sánh, lượng được hấp phụ cuối cùng trong kiểm tra theo mẻ và lượng được hấp phụ ở điểm gãy trong kiểm tra dòng chảy cao hơn đáng kể so với lượng được hấp phụ của hạt hấp phụ theo ví dụ so sánh, và có lượng được hấp phụ đặc biệt lớn ở độ pH bằng 3,5. Hơn thế nữa, các đặc tính của hạt hấp phụ theo sáng chế được phát hiện là khác nhiều so với các đặc tính của các hạt hấp phụ theo ví dụ so sánh trong đó độ pH ban đầu được điều chỉnh ở 3,5 tăng đến độ pH lớn hơn hoặc bằng 4 trong khoảng 2 giờ. Hơn nữa, thậm chí khi đích là dịch lọc được loại nước của cặn được thủy phân lên men chứa các

thành phần khác nhau, thì hiệu suất hấp phụ axit phosphoric không bị hạn chế và tương đương với hiệu suất hấp phụ axit phosphoric trong mô hình kiểm tra.

Ví dụ 2 (Sản phẩm có hàm lượng ion clorua được điều chỉnh)

Các hạt hấp phụ được chuẩn bị theo cùng cách như trong ví dụ 1 được nạp vào cột, và 10% khối lượng dung dịch natri hydroxit chứa nước đi qua cột này và sau đó axit clohydric được pha loãng có độ pH bằng 2,5 đi qua cột này để thu được các hạt hấp phụ theo ví dụ 2.

Ví dụ 3 (Sản phẩm có hàm lượng ion clorua được điều chỉnh)

Các hạt hấp phụ được chuẩn bị trong ví dụ 1 được nạp vào cột, và 10% khối lượng dung dịch natri hydroxit chứa nước đi qua cột này, sau đó axit clohydric được pha loãng có độ pH bằng 2,5 đi qua cột này, và sau đó nước tinh khiết đi qua cột cho đến khi không có clo trong dung môi rửa giải để thu được các hạt hấp phụ theo ví dụ 3.

Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng, tổng thể tích lỗ, kích cỡ mầm tinh thể trung bình và hàm lượng ion clorua trong ví dụ 2 và ví dụ 3 được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5. Các đặc tính của sản phẩm có hàm lượng ion clorua được điều chỉnh

Chất hấp phụ	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Tổng thể tích lỗ (cm ³ /g (1,0 đến 100 nm))	Kích cỡ mầm tinh thể trung bình (nm)	Hàm lượng ion clorua (% khối lượng)
Ví dụ 2	260	0,20	6,1	3,4
Ví dụ 3	252	0,22	5,8	1,2

Ví dụ xác định 5 (Kiểm tra hấp phụ đối với axit phosphoric bằng cách sử dụng sản phẩm có hàm lượng ion clorua được điều chỉnh)

Mỗi 1 g hạt hấp phụ theo ví dụ 2 và 3 được bổ sung vào 150 mL dung dịch kiểm tra G, và hỗn hợp này được khuấy và thực hiện kiểm tra hấp phụ để xác định lượng axit phosphoric được hấp phụ và sự thay đổi độ pH theo cùng cách như trong ví dụ xác định 1. Các kết quả được thể hiện trong bảng 6.

Bảng 6. Kết quả kiểm tra sự hấp phụ bao gồm sự thay đổi độ pH bằng cách sử dụng sản phẩm có hàm lượng ion clorua được điều chỉnh

Loại chất hấp phụ	Dung dịch kiểm tra	Thời gian hấp phụ Giờ	Lượng phospho được hấp phụ mg-P/g	Độ pH
Ví dụ 2	Dung dịch kiểm tra G pH bằng 3,5	0	0	3,6
		0,05	17,7	3,6
		1	23,4	5,0
		2	24,5	5,2
		4	25,2	5,2
		24	26,5	5,3
Ví dụ 3	Dung dịch kiểm tra G pH bằng 3,5	0	0	3,6
		0,05	9,0	5,7
		1	16,8	6,2
		2	16,3	6,2
		4	18,7	6,3
		24	19,3	6,4

Bảng trên thể hiện hàm lượng ion clorua lớn hơn hoặc bằng khoảng 3% khối lượng được ưu tiên tính theo lượng được hấp phụ và tỷ lệ hấp phụ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hạt hấp phụ chứa sắt hydroxit có cấu trúc tinh thể β , trong đó:

hàm lượng sắt hydroxit trong hạt hấp phụ lớn hơn hoặc bằng 99% khối lượng,

lớn hơn hoặc bằng 90% thể tích hạt hấp phụ được cấu thành từ tinh thể dạng hạt có kích cỡ hạt tinh thể nhỏ hơn hoặc bằng 20 nm hoặc tinh thể dạng cột có chiều rộng nhỏ hơn hoặc bằng 10 nm và chiều dài bằng nhỏ hơn hoặc 30 nm, và

hạt hấp phụ này có diện tích bề mặt riêng đo bằng BET lớn hơn hoặc bằng 250 m²/g.

2. Hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó hạt hấp phụ này có tổng thể tích lỗ lớn hơn hoặc bằng 0,18 mL/g.

3. Hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó hạt tinh thể được quan sát bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử truyền qua mà không kết tụ.

4. Hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó một phần nhóm hydroxyl của sắt hydroxit được thế bởi ion clorua.

5. Hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó hạt hấp phụ này có đường kính hạt trung bình nằm trong khoảng từ 0,2 mm đến 1,0 mm.

6. Hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó hạt hấp phụ này có mật độ thực lớn hơn hoặc bằng 3 g/cm³ và mật độ khối lớn hơn hoặc bằng 1,2 g/cm³.

7. Hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó hạt hấp phụ này là hạt hấp phụ anion.

8. Hạt hấp phụ anion theo điểm 7, trong đó lượng được hấp phụ ở dạng phospho lớn hơn hoặc bằng 25 mg trên mỗi g hạt hấp phụ anion sau 24 giờ kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ trong đó (i) 1 g hạt hấp phụ anion được bổ sung vào 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho để tạo ra hỗn hợp, (ii) hỗn hợp của hạt hấp phụ anion và dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được khuấy ở nhiệt độ trong phòng, và (iii) lượng được hấp phụ ở dạng phospho được xác định bằng cách đo nồng độ của ion phosphat trong hỗn hợp đã khuấy.

9. Hạt hấp phụ anion theo điểm 7, trong đó lượng được hấp phụ ở dạng phospho lớn hơn hoặc bằng 20 mg trên mỗi g hạt hấp phụ anion sau 1 giờ kiểm tra sự hấp phụ

theo mẻ trong đó (i) 1 g hạt hấp phụ anion được bổ sung vào 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho để tạo ra hỗn hợp, (ii) hỗn hợp của hạt hấp phụ anion và dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được khuấy ở nhiệt độ trong phòng, và (iii) lượng được hấp phụ ở dạng phospho được xác định bằng cách đo nồng độ của ion phosphat trong hỗn hợp đã khuấy.

10. Hạt hấp phụ anion theo điểm 7, trong đó, trong kiểm tra sự hấp phụ theo mẻ trong đó (i) 1 g hạt hấp phụ anion được bổ sung vào 150 mL dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3,5 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 400 mg-P/L ở dạng phospho để tạo ra hỗn hợp và (ii) hỗn hợp của hạt hấp phụ anion và dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được khuấy ở nhiệt độ trong phòng, độ pH sau 24 giờ tăng 0,5 hoặc nhiều hơn 0,5 so với độ pH sau 1 giờ.

11. Hạt hấp phụ anion theo điểm 7, trong đó hạt hấp phụ anion có lượng được hấp phụ ở điểm gãy lớn hơn hoặc bằng 20 g-P/L trên mỗi thể tích của hạt hấp phụ anion được bao, trong kiểm tra dòng chảy trong đó dung dịch kali dihydro phosphat chứa nước được điều chỉnh đến độ pH bằng 3 bằng axit clohydric và có nồng độ bằng 100 mg-P/L ở dạng phospho đi qua cột có đường kính bên trong cột bằng 26 mm ϕ được bao bằng 20 g hạt hấp phụ anion ở nhiệt độ trong phòng ở tốc độ dòng chảy (SV) bằng 20 giờ⁻¹.

12. Hạt hấp phụ anion theo điểm 11, trong đó hạt hấp phụ anion này có lượng được hấp phụ ở điểm gãy lớn hơn hoặc bằng 10 g-P/L ở tốc độ dòng chảy (SV) bằng 50 giờ⁻¹.

13. Phương pháp sản xuất hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm:

bước tạo ra sắt hydroxit bằng cách bổ sung bazơ được ký hiệu là YOH vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất sắt được chọn từ hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX₃ trong khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 6, trong đó:

Y là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một, và

X là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một khác OH; và

tùy ý bổ sung các chất điện phân, khác ít nhất một hợp chất sắt, bằng cách:

(i) hòa tan, trong dung dịch, chất điện phân khác ít nhất một hợp chất sắt trước khi bổ sung bazơ vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất sắt, hoặc

(ii) bổ sung chất điện phân khác hợp chất sắt, hoặc dung dịch của nó, trong bước tạo ra sắt hydroxit,

trong đó tổng nồng độ của FeX_3 , YOH và các chất điện phân tùy ý được bổ sung là lớn hơn hoặc bằng 10% khối lượng khi hoàn thành bước tạo ra sắt hydroxit.

14. Phương pháp sản xuất hạt hấp phụ theo điểm 1, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra sắt hydroxit bằng cách bổ sung bazơ được ký hiệu là YOH vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất sắt được chọn từ hợp chất sắt hóa trị ba được ký hiệu là FeX_3 trong khi điều chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 6, trong đó:

Y là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một, và

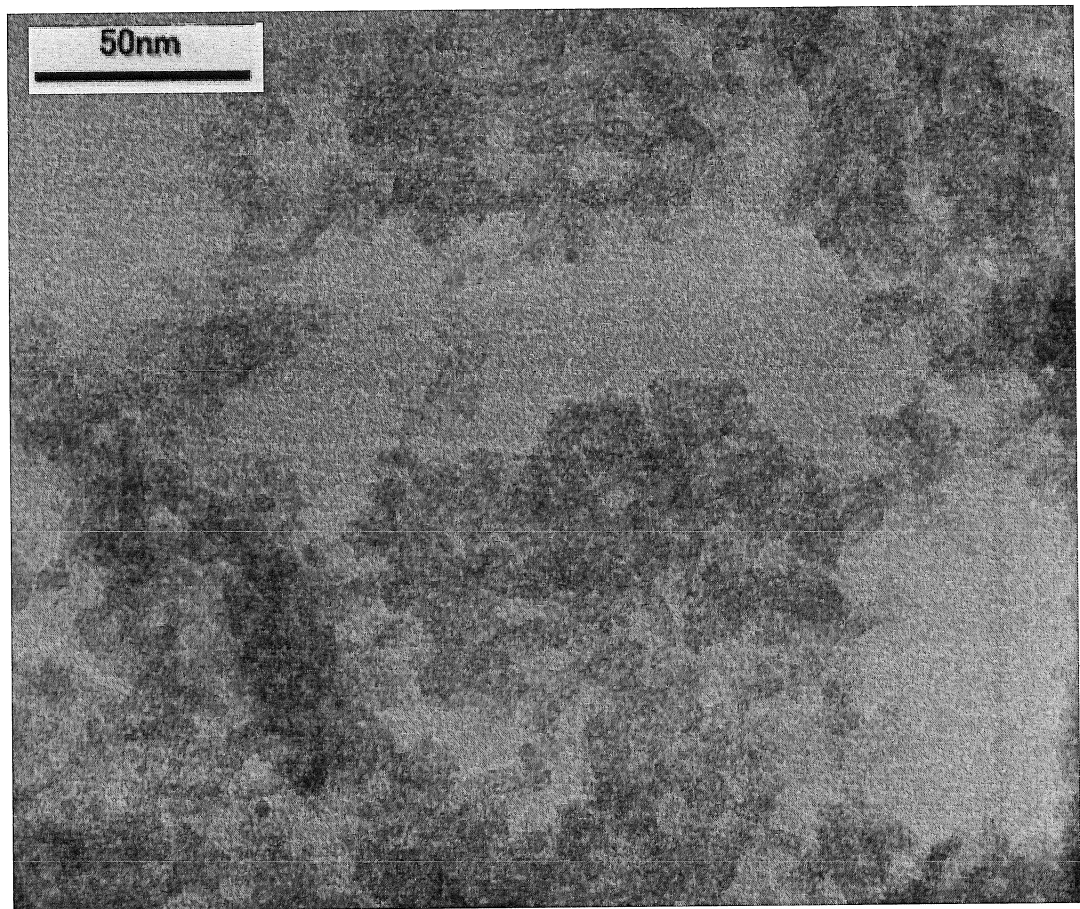
X là nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hóa trị một khác OH;

thu hồi sắt hydroxit được tạo ra ở dạng bánh chứa nước và làm khô bánh chứa nước này để thu được bánh khô; và

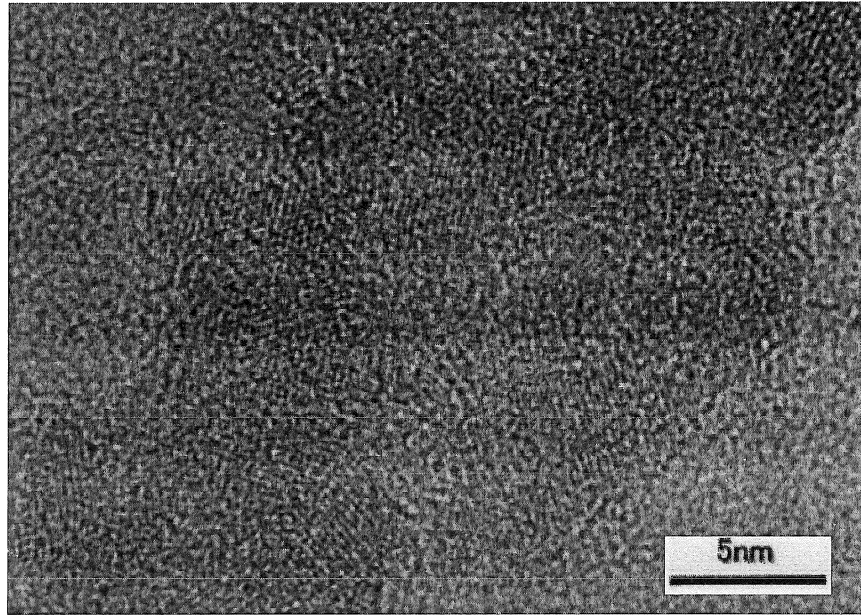
tùy ý, bổ sung các chất điện phân khác ít nhất một hợp chất sắt, hoặc dung dịch của nó, vào dung dịch chứa ít nhất một hợp chất sắt sau bước tạo ra sắt hydroxit và trước bước thu hồi sắt hydroxit được tạo ra,

trong đó bánh khô này chứa tổng cộng 10% khối lượng sản phẩm phụ hoặc cao hơn được ký hiệu là YX và các chất điện phân tùy ý được bổ sung, trong đó X và Y là giống như ở trên.

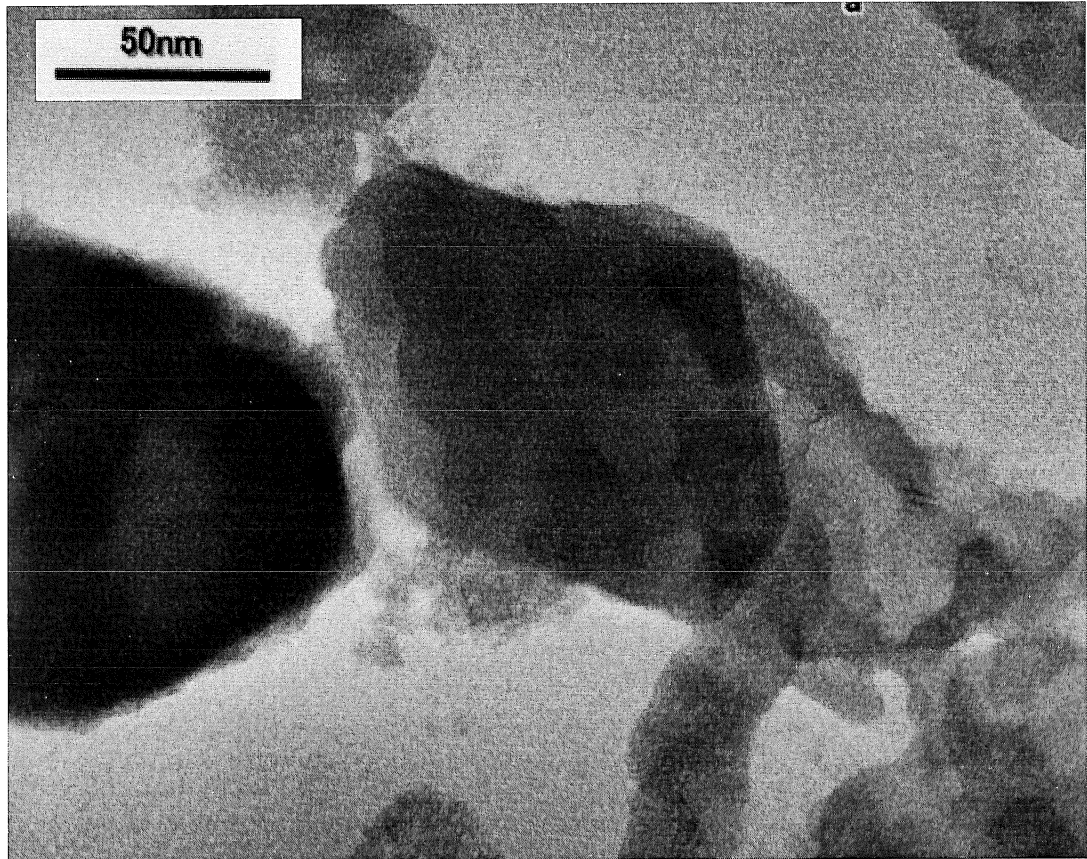
[Fig.1]



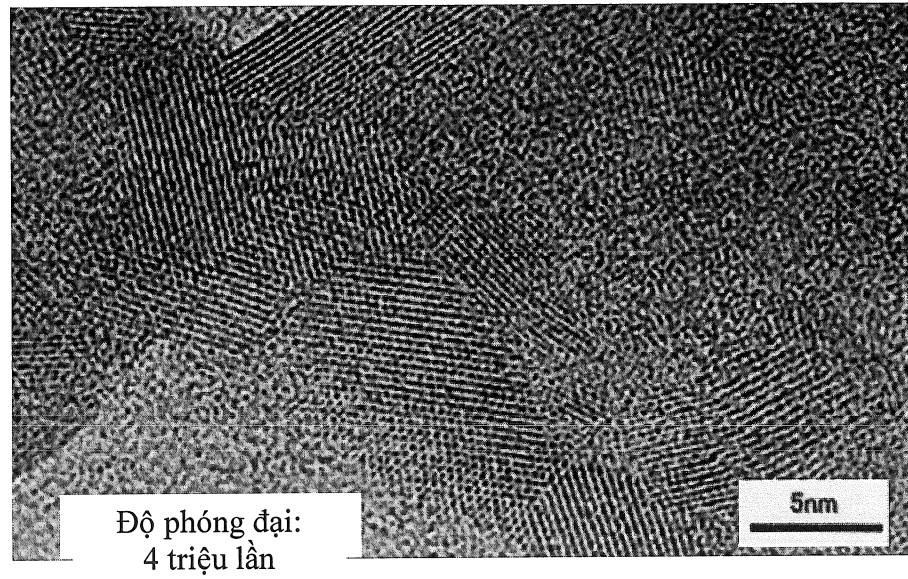
[Fig.2]



[Fig.3]



[Fig.4]



[Fig.5]

