



(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)



1-0042554

(51)^{2021.01} C22B 11/00; B01J 38/60; C22B 25/00; (13) B
C22B 7/00; C22B 3/04; C22B 3/22;
C22B 3/24; B01J 38/00; C22B 3/02

(21) 1-2022-04203

(22) 06/11/2020

(86) PCT/JP2020/041441 06/11/2020

(87) WO 2021/117385 17/06/2021

(30) 2019-225985 14/12/2019 JP

(45) 27/01/2025 442

(43) 26/09/2022 414

(73) MATSUDA SANGYO COMPANY LIMITED (JP)

26-2, Nishishinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 1630558, Japan

(72) YOSHII Daisuke (JP).

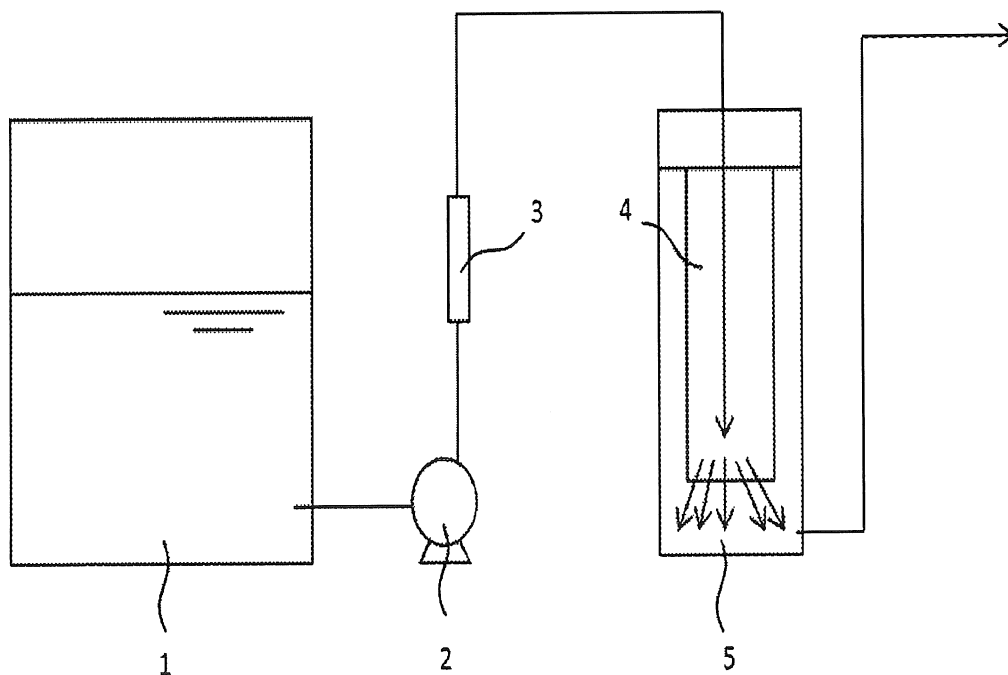
(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ THU HỒI KIM LOẠI XÚC TÁC TỪ DUNG DỊCH
NƯỚC CHỨA KIM LOẠI XÚC TÁC ĐƯỢC CÙNG KẾT Tủa VỚI THIẾT

(21) 1-2022-04203

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác mà được cùng kết tủa với thiếc, phương pháp này khác biệt bởi bao gồm các bước: tách chất cùng kết tủa thiếc bằng cách lọc dung dịch nước ở một thời điểm tại đó nồng độ của kim loại xúc tác mà đã được rửa giải vào trong dung dịch nước là không lớn hơn 8 mg/L; và sau đó, tách và thu hồi kim loại xúc tác ra khỏi chất cùng kết tủa thiếc đã tách. Do vậy, có thể thu hồi một cách hiệu quả kim loại xúc tác (kim loại quý) trong nước rửa. Sáng chế là hữu dụng trong lĩnh vực tái chế để thu hồi các kim loại có giá trị từ nước thải mà chứa các kim loại có giá trị và được xả trong quy trình mạ không điện cực. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến thiết bị thu hồi để thực hiện phương pháp thu hồi kim loại xúc tác nêu trên.

Fig.1



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp và thiết bị thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác mà được cùng kết tủa với thiếc.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khi tiến hành mạ không điện cực trên bề mặt của chất dẻo, thủy tinh hoặc vật liệu tương tự, thì cần mang kim loại xúc tác trên bề mặt cần được mạ dưới dạng xử lý sơ bộ, và paladi (Pd), mà là kim loại quý, thường được lựa chọn làm kim loại xúc tác. Hơn nữa, dưới dạng phương pháp mang cho kim loại xúc tác, được chấp nhận là phương pháp nhúng chìm đối tượng cần được mạ trong dung dịch xúc tác thu được bằng cách trộn muối kim loại xúc tác và thiếc clorua, và lắng phủ kim loại xúc tác trên bề mặt cần được mạ dựa trên khả năng khử của thiếc (Sn).

Sau khi nhúng chìm đối tượng cần được mạ trong dung dịch xúc tác và mang kim loại xúc tác trên đó, dung dịch xúc tác dư được rửa bằng cách nhúng chìm đối tượng cần được mạ trong nước rửa (chủ yếu là nước tinh khiết). Trong khi điều này cũng phụ thuộc vào loại kim loại xúc tác, nước rửa sau khi rửa chứa, dưới dạng các thành phần chính của nó, axit clohydric ngoài paladi clorua và thiếc clorua (hoặc phức chất của chúng). Hơn nữa, nồng độ của axit clohydric là 0,005 mol/L hoặc nhỏ hơn.

Trong khi đó, vì kim loại xúc tác có giá trị (kim loại quý) được chứa trong dung dịch xúc tác đã sử dụng hoặc nước rửa sau khi rửa, cần thu hồi kim loại quý như vậy. Dung dịch xúc tác đã sử dụng thường được cấp ở dạng lỏng đến người thực hiện thu hồi và sau đó kim loại quý được thu hồi, hoặc thiết bị thu hồi kim loại quý được lắp đặt trong nhà máy và vật liệu thu hồi được hấp phụ với kim loại quý được cấp đến người thực hiện thu hồi và sau đó kim loại quý được thu hồi.

Trong khi đó, bằng cách pha loãng dung dịch xúc tác trong nước rửa khoảng 100 lần, độ pH của dung dịch xúc tác (độ pH < 1) tăng đến khoảng từ 2 đến 3, thiếc trong dung dịch xúc tác được kết tủa, và kim loại xúc tác trong chất kết tủa cũng được cùng kết tủa. Vì kim loại xúc tác có giá trị, nên cũng có nhu cầu thu hồi kim loại xúc tác trong dung dịch làm sạch theo cách giống như thu hồi kim loại xúc tác trong dung dịch xúc tác.

Dưới dạng phương pháp thu hồi kim loại xúc tác trong nước rửa, các công nghệ sau là đã biết. Ví dụ, Tài liệu sáng chế 1 mô tả phương pháp cho chất kết tủa thiếc chứa kim loại

xúc tác trong nước rửa qua bước tách rắn-lỏng bằng cách tách ly tâm hoặc các phương pháp khác, hòa tan chất kết tủa trong dung dịch axit clohydric/hydro peroxit, và nhờ đó thu hồi chất kết tủa.

Tài liệu sáng chế 2 mô tả phương pháp lọc chất kết tủa thiếc chứa kim loại xúc tác trong nước rửa bằng cách sử dụng bộ lọc xốp, phân hủy chất kết tủa mà được tách trong việc làm sạch ngược trong dung dịch axit clohydric/hydro peroxit, và nhờ đó thu hồi chất kết tủa.

Các tài liệu sáng chế 3 và 4 mô tả phương pháp bổ sung axit vào nước rửa và điều chỉnh độ pH đến khoảng từ 0,8 đến 5 mol/L để ngăn chặn việc tạo ra chất kết tủa thiếc, cấp chất kết tủa qua than hoạt tính có bán kính lỗ xốp bằng 1 nm hoặc nhỏ hơn và thể tích lỗ xốp từ 45 đến 500 mm³/g, và nhờ đó thu hồi chất kết tủa.

Tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1 Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2001-303148

Tài liệu sáng chế 2 Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 6236311

Tài liệu sáng chế 3 Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2017-133109

Tài liệu sáng chế 4 Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2017-133110

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tách kim loại xúc tác ở tỷ lệ thu hồi cao từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác như paladi được cùng kết tủa với thiếc.

Biện pháp giải quyết vấn đề

Để đạt được mục đích nêu trên, phương pháp thu hồi kim loại xúc tác theo một phương án của sáng chế là phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác (chất cùng kết tủa thiếc) mà được cùng kết tủa với thiếc, trong đó phương pháp bao gồm các bước tách chất cùng kết tủa thiếc bằng cách lọc dung dịch nước ở một thời điểm tại đó nồng độ của kim loại xúc tác mà đã được rửa giải vào trong dung dịch nước là không lớn hơn 8 mg/L, và sau đó thu hồi kim loại xúc tác ra khỏi chất cùng kết tủa thiếc đã tách.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, có thể thu hồi kim loại xúc tác (kim loại quý) như paladi chứa trong nước rửa mà thường được loại bỏ. Cụ thể, sáng chế mang lại tác dụng tốt hơn đó là có thể

tạo ra phương pháp tách kim loại xúc tác ở tỷ lệ thu hồi cao từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác như paladi được cùng kết tủa với thiếc.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ sơ lược của thiết bị thu hồi theo phương án này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quy trình mạ không điện cực, đối tượng cần được mạ được nhúng chìm trong dung dịch xúc tác thu được bằng cách trộn muối kim loại xúc tác và thiếc clorua, và kim loại xúc tác được mang trên bề mặt cần được mạ. Dưới dạng kim loại xúc tác, kim loại quý như Au (vàng), Ag (bạc), Pt (bạch kim), Pd (paladi), Rh (rhodi), Ir (iridi), Ru (ruteni) hoặc Os (osmi) được sử dụng, và cụ thể Pd được sử dụng chủ yếu. Sau đó, đối tượng cần được mạ mang kim loại xúc tác trên đó được nhúng chìm trong nước rửa bao gồm nước tinh khiết hoặc tương tự, và dung dịch xúc tác dư được rửa. Vì kim loại xúc tác, mà là kim loại quý, được chứa trong nước rửa sau khi rửa, nên có nhu cầu thu hồi kim loại xúc tác trong nước rửa vì kim loại xúc tác là có giá trị.

Trong khi đó, trong khi kim loại xúc tác trong nước rửa được cùng kết tủa với thiếc, khi các tác giả sáng chế giữ nguyên nước rửa chứa dung dịch xúc tác (kim loại xúc tác: Pd), họ phát ra rằng màu của nước rửa đã thay đổi từ màu nâu hơi đỏ sang trong suốt. Nhờ việc đo nồng độ Pd trong nước rửa sau đó, các tác giả sáng chế xác nhận rằng nồng độ Pd đã tăng đáng kể. Do vậy, các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng kim loại xúc tác như Pd được cùng kết tủa với thiếc sẽ được ion hóa và được rửa giải theo thời gian.

Dựa trên phát hiện ở trên, trong dung dịch nước mà chứa kim loại xúc tác mà được cùng kết tủa với thiếc (chất cùng kết tủa thiếc), phương án này khác biệt bởi việc lọc và tách chất cùng kết tủa thiếc chứa kim loại xúc tác ở một thời điểm mà nồng độ của kim loại xúc tác đã rửa giải trong dung dịch nước là 8 mg/L hoặc nhỏ hơn, và thu hồi kim loại xúc tác ra khỏi chất cùng kết tủa thiếc đã tách. Nhờ việc lọc dung dịch nước và tách chất cùng kết tủa thiếc trước khi kim loại xúc tác sẽ được ion hóa và được rửa giải ra khỏi chất cùng kết tủa thiếc, sáng chế mang lại tác dụng tốt hơn đó là có thể làm giảm tổn hao thu hồi do sự rửa giải kim loại xúc tác.

Sự bắt đầu rửa giải (ion hóa) kim loại xúc tác thay đổi phụ thuộc vào các yếu tố khác nhau như độ pH, nhiệt độ dung dịch và v.v., và, ví dụ, trong khi có các yếu tố trong đó sự rửa giải bắt đầu khoảng 24 giờ sau đó và các yếu tố trong đó sự bắt đầu rửa giải có thể được xác nhận khoảng 16 ngày sau đó, điều quan trọng ở đây là hiểu trước quan hệ của thời gian

(khoảng thời gian) lưu giữ dung dịch nước (nước rửa) trong đó thiếc và kim loại xúc tác được cùng kết tủa trong đó và nồng độ của kim loại xúc tác mà đã được rửa giải vào trong dung dịch nước, và lọc dung dịch nước bằng cách làm cho nó đi qua bộ lọc ở một thời điểm mà kim loại xúc tác đã rửa giải sẽ ở nồng độ cụ thể hoặc nhỏ hơn. Nhờ đó có thể giảm tổn hao kim loại xúc tác sẽ bị rửa giải vào dung dịch nước, và cải thiện hiệu quả thu hồi. Tốt hơn nếu việc lọc được thực hiện khi nồng độ của kim loại xúc tác mà đã được rửa giải vào trong dung dịch nước là không lớn hơn 8 mg/L, tốt hơn nữa nếu không lớn hơn 2 mg/L. Nhờ đó có thể làm cho hiệu quả thu hồi là 50% hoặc cao hơn.

Tốt hơn nếu chất cùng kết tủa thiếc được lọc bằng cách sử dụng bộ lọc có kích cỡ lỗ sàng bằng 10 μm hoặc nhỏ hơn. Vì chất cùng kết tủa thiếc có kích cỡ hạt mịn, khi kích cỡ lỗ sàng của bộ lọc lớn hơn 10 μm , chất cùng kết tủa thiếc sẽ đi qua bộ lọc và việc lọc đủ không thể được thực hiện. Tốt hơn nữa nếu bộ lọc có kích cỡ lỗ sàng bằng 1 μm hoặc nhỏ hơn được sử dụng. Hơn nữa, tốt hơn nếu tốc độ chất lỏng đi qua của bộ lọc là 100 L/phút hoặc nhỏ hơn. Vì chất cùng kết tủa thiếc có trọng lượng riêng nhỏ, khi tốc độ chất lỏng đi qua lớn hơn 100 L/phút, chất cùng kết tủa thiếc sẽ đi qua bộ lọc và việc lọc đủ không thể được thực hiện.

Dưới dạng phương pháp tách và thu hồi kim loại xúc tác sau đó ra khỏi chất cùng kết tủa thiếc đã lọc, ví dụ, có thể đốt và làm giảm thể tích của chất cùng kết tủa thiếc đã tách đối với mỗi bộ lọc, sau đó hòa tan Sn và Pd (kim loại xúc tác) với axit clohydric, dung dịch hydro peroxit và/hoặc nước cường, khử Pd hòa tan bằng bột sắt hoặc các hóa chất, và thu hồi kim loại Pd đã lắng phủ. Mặt khác, cũng có thể lại đưa chất cùng kết tủa thiếc đã tách vào dung dịch nước có vật liệu hấp phụ như nhựa trao đổi ion hoặc nhựa chelat hóa và giữ nó trong một khoảng thời gian nhất định, và thu hồi kim loại xúc tác, mà sẽ được rửa giải dần vào dung dịch nước, ra khỏi vật liệu hấp phụ.

Dưới dạng thiết bị thu hồi đặc trưng, có thể sử dụng thiết bị thu hồi như được thể hiện trên Fig.1 bao gồm thùng nguyên liệu (thùng nước rửa thô) để chứa dung dịch nước (nước rửa) trong đó thiếc và kim loại xúc tác được cùng kết tủa trong đó, thùng lọc (vỏ bộ lọc) để lọc và tách chất cùng kết tủa thiếc, và bơm để cấp dung dịch nước từ thùng nguyên liệu đến thùng lọc.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ của sáng chế được giải thích sau đây. Lưu ý rằng các ví dụ sau chỉ là các ví dụ đại diện, và sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này và sẽ được giải thích trong phạm vi kỹ thuật được mô tả trong bản mô tả này.

Ví dụ 1

Dung dịch nước trong đó thiếc và paladi được cùng kết tủa trong đó (Pd: 11 mg/L, Sn: 1350 mg/L, độ pH: 2 đến 3) được giữ ở nhiệt độ dung dịch trong khoảng từ 18°C đến 23°C, và nồng độ của Pd và Sn trong dung dịch nước được đo đối với mỗi thời điểm trôi qua. Do vậy, như được thể hiện trên Bảng 1, nồng độ của Pd trong dung dịch nước tăng dần sau 24 giờ đã trôi qua dưới dạng thời gian lưu. Sau đó, sau khoảng 48 giờ, Pd đã rửa giải phần lớn. Vì cơ bản mục đích có thể đạt được nếu tỷ lệ thu hồi là 50% hoặc cao hơn, tốt hơn nếu có thể được hiểu rằng việc lọc chất cùng kết tủa thiếc từ dung dịch nước được thực hiện trước khi trôi qua 36 giờ.

Bảng 1

Thời gian trôi qua (giờ)	Pd (mg/L)		Tỷ lệ thu hồi (%)
	Trong dung dịch nước	Trong chất cùng kết tủa thiếc	
0	<1	11	>91
3,5	<1	11	>91
5	<1	11	>91
24	<1	11	>91
36	8	3	53
48	11	<1	<9

Ví dụ 2

Dung dịch nước trong đó thiếc và paladi được cùng kết tủa trong đó (Pd: 17 mg/L, Sn: 580 mg/L, độ pH: 2 đến 3) được giữ ở nhiệt độ dung dịch khoảng từ 18°C đến 23°C, và nồng độ của Pd và Sn trong dung dịch nước được đo đối với mỗi thời điểm trôi qua. Do vậy, như được thể hiện trên Bảng 1, nồng độ của Pd trong dung dịch nước tăng dần sau 16 giờ đã trôi qua dưới dạng thời gian lưu. Sau đó, sau khoảng 30 ngày, Pd đã rửa giải phần lớn. Vì cơ bản mục đích này có thể đạt được nếu tỷ lệ thu hồi là 50% hoặc cao hơn, tốt hơn nếu cần hiểu rằng việc lọc chất cùng kết tủa thiếc từ dung dịch nước được thực hiện trước khi trôi qua 20 ngày.

Bảng 2

Ngày trôi qua (ngày)	Pd (mg/L)		Tỷ lệ thu hồi
	Trong dung dịch nước	Trong chất cặn kết tủa thiếc	(%)
0	<1	17	>94
13	<1	17	>94
16	<1	17	>94
20	8	9	53
22	12	5	29
27	15	2	12
30	17	<1	<6

Khả năng áp dụng công nghiệp

Theo sáng chế, có thể thu hồi kim loại xúc tác (kim loại quý) như paladi chứa trong nước rửa mà thường được loại bỏ. Cụ thể, sáng chế mang lại tác dụng tốt hơn đó là có thể tạo ra phương pháp tách kim loại xúc tác ở tỷ lệ thu hồi cao từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác như paladi được cặn kết tủa với thiếc. Sáng chế là hữu dụng trong lĩnh vực tái chế để thu hồi kim loại có giá trị ra khỏi nước thải chứa các kim loại có giá trị và được xả trong quy trình mà không điện cực.

Danh sách số chỉ dẫn

- 1 thùng nguyên liệu (thùng nước rửa thô)
- 2 bơm cấp chất lỏng (bơm dẫn động từ)
- 3 lưu lượng kế
- 4 bộ lọc (chi tiết lọc)
- 5 thùng lọc (vỏ bộ lọc)

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác mà được cùng kết tủa với thiếc bằng cách lọc dung dịch nước bằng bộ lọc, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: đo trước nồng độ của kim loại xúc tác mà đã được rửa giải vào trong dung dịch nước và một (khoảng) thời gian trôi qua, tách chất cùng kết tủa thiếc bằng cách lọc dung dịch nước bằng bộ lọc trong một khoảng thời gian trong đó nồng độ của kim loại xúc tác mà đã được rửa giải vào trong dung dịch nước là nhỏ hơn 1 mg/L, lấy bộ lọc ra khỏi dung dịch nước trước khi khoảng thời gian này trôi qua, và sau đó thu hồi kim loại xúc tác ra khỏi chất cùng kết tủa thiếc đã tách.
2. Phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác theo điểm 1, trong đó việc lọc được thực hiện bằng cách sử dụng bộ lọc có kích cỡ lỗ sàng bằng 10 μm hoặc nhỏ hơn.
3. Phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác theo điểm 2, trong đó tốc độ chất lỏng đi qua của bộ lọc là 100 L/phút hoặc nhỏ hơn.
4. Phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó kim loại xúc tác được tách và được thu hồi bằng cách hòa tan chất cùng kết tủa thiếc đã tách trong axit clohydric, dung dịch hydro peroxit và/hoặc nước cường toan.
5. Phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất cùng kết tủa thiếc đã tách được đưa vào dung dịch nước, sau đó được giữ trong đó, và kim loại xúc tác đã rửa giải được tách và được thu hồi bằng cách sử dụng chất hấp phụ.
6. Phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó kim loại xúc tác là kim loại quý.
7. Thiết bị thu hồi để thực hiện phương pháp thu hồi kim loại xúc tác từ dung dịch nước chứa kim loại xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó thiết bị này bao gồm thùng nguyên liệu để chứa dung dịch nước trong đó thiếc và kim loại xúc tác được cùng kết tủa trong đó, thùng lọc để lọc và tách chất cùng kết tủa thiếc, và bơm để cấp dung dịch nước từ thùng nguyên liệu đến thùng lọc.

1/1

Fig.1