



(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)



1-0044890

(51)^{2021.01} B01D 21/01; C01G 49/14

(13) B

(21) 1-2022-03352

(22) 25/09/2020

(86) PCT/JP2020/036338 25/09/2020

(87) WO 2021/084986 06/05/2021

(30) 2019-195754 29/10/2019 JP; 2019-233622 25/12/2019 JP

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/08/2022 413A

(71) NITTETSU MINING CO., LTD. (JP)

3-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 1008377, Japan

(72) KATSURA Yosuke (JP); BAN Masahiro (JP); TOSHIMA Tatsuro (JP);
NAKAJIMA Masataka (JP).

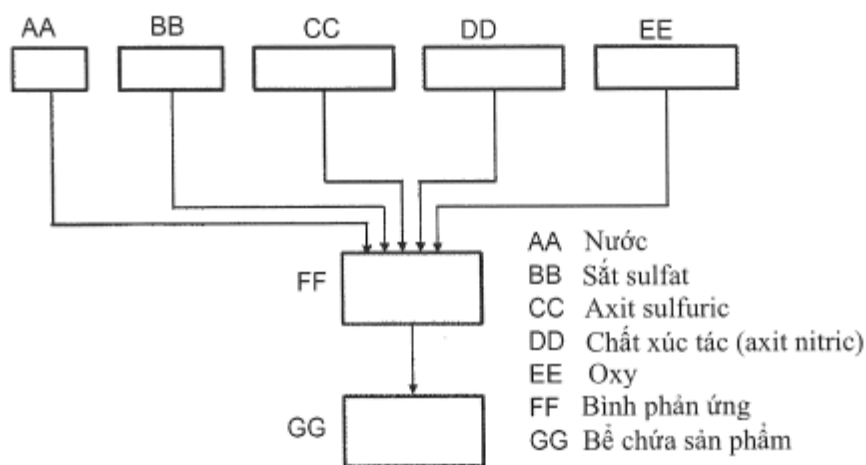
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ LIÊN TỤC CHẤT KEO TỤ GỐC SẮT CÓ NỒNG
ĐỘ CAO

(21) 1-2022-03352

(57) Dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ siêu cao, mà không thể điều chế được bằng các phương pháp điều chế thông thường do thời gian phản ứng dài, được điều chế liên tục. Sắt (II) sulfat, axit sulfuric và khí oxy được sử dụng làm nguyên liệu; nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric và thỏa mãn các mối quan hệ sau đây, và khí oxy được nạp vào thiết bị phản ứng ở nhiệt độ cao áp suất cao; và dung dịch poly sắt (III) sulfat được lấy ra một cách liên tục. Tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat với sắt toàn phần là bằng hoặc cao hơn 1,2; và khi nồng độ theo trọng lượng của các ion sulfat được biểu diễn bằng $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ là bằng hoặc thấp hơn 35% trọng lượng.

Fig.2



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất keo tụ gốc sắt có nồng độ cao sử dụng để xử lý nước thải, và phương pháp điều chế chất này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chủ đơn của đơn sáng chế này bán các hóa chất xử lý nước thải tập trung vào chất keo tụ polyme vô cơ gốc sắt, "Polytetsu"(R), chất này đã được phát triển đầu tiên, và có một số bằng độc quyền sáng chế liên quan đến chúng.

Trong số các bằng độc quyền sáng chế này, tài liệu sáng chế 1 mô tả phương pháp liên quan đến việc bổ sung natri nitrit làm chất xúc tác và chất oxy hóa vào sắt (II) sulfat (FeSO_4), đây là nguyên liệu gốc sắt, và làm cho phản ứng oxy hóa diễn ra ở nhiệt độ thường và áp suất thường trong khoảng 10 giờ để bằng cách đó thu được dung dịch poly sắt (III) sulfat ($[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$, trong đó $0 < n \leq 2$, và m là số tự nhiên).

Tuy nhiên, do phương pháp này có thời gian phản ứng dài, nên đòi hỏi phải làm giảm thời gian phản ứng bằng phương pháp nào đó.

Tiếp đó, phương pháp điều chế chất keo tụ vô cơ gốc sắt được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 là phương pháp liên quan đến việc sử dụng magnetit (Fe_3O_4) làm nguyên liệu gốc sắt, và điều chỉnh tỷ lệ mol của các ion sulfat và các ion sắt và sau đó thực hiện phản ứng trong thiết bị phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 180°C. Phương pháp này là phương pháp điều chế nhằm làm giảm thời gian phản ứng bằng cách cho phản ứng diễn ra dưới nhiệt độ cao và áp suất cao, tuy nhiên phương pháp này cần thời gian phản ứng từ 0,8 đến 1,5 giờ.

Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ phương pháp điều chế chất keo tụ gốc sắt, trong phương pháp này, sắt (III) oxit (Fe_2O_3) là nguyên liệu gốc sắt được hòa tan trong axit sulfuric dư để

tạo ra sắt (III) sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sau đó, chất này được trung hòa một phần bằng sắt (III) oxit ngâm nước.

Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là do phương pháp này bao gồm hai bước là bước hòa tan sắt (III) oxit trong axit sulfuric và bước trung hòa một phần sắt (III) sulfat tạo ra, phương pháp điều chế này trở nên phức tạp và dung dịch poly sắt (III) sulfat không thể được tạo ra một cách hiệu quả. Trong các ví dụ, đã mô tả rằng phản ứng này cần được diễn ra bằng cách duy trì trạng thái được gia nhiệt ở 100°C trong khoảng 3 giờ.

Tài liệu liên quan

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số S51-17516

Tài liệu sáng chế 2: Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 3379204

Tài liệu sáng chế 3: Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2741137

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

Như được mô tả ở trên, trong các công nghệ thông thường, mặc dù đã nỗ lực tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat bằng cách chọn các loại hợp chất sắt khác nhau làm nguyên liệu gốc sắt, và cho chúng phản ứng theo các cách phản ứng khác nhau, vẫn còn các vấn đề bao gồm tạo ra nhiều axit sulfuric tự do và chất phản ứng dư, và ngoài ra, vấn đề kéo dài thời gian điều chế để điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat trong khi sử dụng thực tế.

Mặc dù các chi tiết sẽ được mô tả sau, đã cho rằng trong các chất keo tụ gốc sắt, các chất keo tụ có nồng độ sắt toàn phần cao hơn có các đặc tính làm chất keo tụ cao hơn. Chủ đơn của đơn sáng chế này sản xuất và bán chất keo tụ polyme vô cơ gốc sắt, "Polytetsu"(R), mà nồng độ sắt toàn phần của nó là khoảng 11,0 đến 12,5%, (được gọi là "sản phẩm thông

thường"). Do các chất keo tụ polyme vô cơ gốc sắt, nếu có nồng độ sắt toàn phần cao, có khả năng keo tụ và đặc tính loại nước cao, các chất keo tụ polyme vô cơ gốc sắt có nồng độ sắt toàn phần bằng hoặc cao hơn 12,5% gần đây đã được sản xuất và bán dưới dạng "các sản phẩm có nồng độ cao".

Tuy nhiên, ngay cả khi các chất keo tụ có nồng độ sắt toàn phần cao được tạo ra, giới hạn cao nhất của nồng độ sắt toàn phần là 12,7% (thấp hơn 13%), cũng bị ảnh hưởng bởi vấn đề kéo dài thời gian điều chế nêu trên.

Ở đây, nồng độ theo sáng chế nghĩa là theo % trọng lượng trừ khi được chỉ rõ là nồng độ mol, và $[T-Fe]$ là nồng độ theo trọng lượng của sắt toàn phần; và $[SO_4^{2-}]$ là nồng độ theo trọng lượng của ion sulfat.

Ở đây, nồng độ sắt toàn phần nghĩa là nồng độ liên quan đến không chỉ sắt được hòa tan trong nguyên liệu lỏng, mà còn sắt mà không được hòa tan và có mặt dưới dạng chất rắn (bột hoặc tương tự) trong nguyên liệu lỏng. Do ngay cả bột gốc sắt có mặt trong nguyên liệu lỏng góp phần vào phản ứng điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat, điều hợp lý là thành phần gốc sắt mà không được hòa tan trong nguyên liệu lỏng cũng được bao gồm trong nồng độ của sắt.

Tuy nhiên, cũng trong dung dịch poly sắt (III) sulfat được điều chế bởi sáng chế, chỉ số nồng độ được tính dưới dạng nồng độ sắt toàn phần, nhưng điều tự nhiên là sắt được hòa tan hết.

Sáng chế đã được hoàn thành để giải quyết các vấn đề này, và đề xuất phương pháp điều chế có thể điều chế một cách liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ sắt toàn phần cao so với các sản phẩm thông thường. Sáng chế có mục đích là tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ cao ở chi phí thấp bằng cách điều chế liên tục dung dịch này dưới áp suất bằng cách sử dụng thiết bị phản ứng.

Giải pháp cho vấn đề

Để giải quyết các vấn đề này, sáng chế bao gồm các giải pháp kỹ thuật sau đây.

(1) Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt chứa dung dịch poly sắt (III) sulfat, bao gồm: sử dụng sắt (II) sulfat, axit sulfuric và khí oxy làm nguyên liệu; nạp liên tục nguyên liệu lỏng và khí oxy vào thiết bị phản ứng, trong đó nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric đáp ứng các điều kiện sau đây; thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao và áp suất cao; và lấy ra liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat được tạo ra bởi phản ứng này:

tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat với sắt toàn phần là bằng hoặc cao hơn 1,2; và

khi nồng độ theo trọng lượng của các ion sulfat được biểu diễn bằng $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ là bằng hoặc thấp hơn 35% trọng lượng.

(2) Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt theo mục (1), phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung axit nitric hoặc muối nitrit làm chất xúc tác vào thiết bị phản ứng.

(3) Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt theo mục (1) hoặc (2), trong đó điều kiện phản ứng nhiệt độ cao và áp suất cao là nhiệt độ bằng hoặc cao hơn 100°C và áp suất bằng hoặc cao hơn 0,3 MPa.

(4) Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3), bao gồm bước nạp 9l dung dịch poly sắt (III) sulfat vào thiết bị phản ứng, và gia nhiệt nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric cần nạp vào thiết bị phản ứng tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 55 đến 70°C .

(5) Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4), trong đó thời gian lưu là bằng hoặc ngắn hơn 10 phút.

(6) Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (5), trong đó nhiệt độ trong thiết bị phản ứng được duy trì ở 100°C đến 150°C trong suốt phản ứng.

Các hiệu quả có lợi của sáng chế

Chất keo tụ gốc sắt có nồng độ siêu cao theo sáng chế khác biệt ở chỗ có nồng độ cao hơn so với chất keo tụ gốc sắt có nồng độ cao có bán trên thị trường của chủ đơn sáng chế, và có khả năng keo tụ và đặc tính loại nước cao. Hơn nữa, do chất keo tụ gốc sắt có nồng độ siêu cao có hàm lượng nước thấp hơn so với các sản phẩm thông thường, chi phí vận chuyển sản phẩm có thể được giảm đi.

Ngoài ra, theo phương pháp điều chế chất keo tụ gốc sắt theo sáng chế, chất keo tụ gốc sắt có thể được điều chế liên tục bằng cách rút ngắn đáng kể thời gian điều chế, 10 giờ hoặc nhiều hơn so với thời gian mà các phương pháp thông thường yêu cầu, và có thể được điều chế một cách hiệu quả.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là vùng trong đó dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được điều chế bằng phản ứng ở nhiệt độ cao áp suất cao.

Fig.2 là sơ đồ công nghệ của phương pháp điều chế liên tục.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ở đây, trước khi mô tả các đặc tính kỹ thuật của phương pháp điều chế chất keo tụ gốc sắt theo sáng chế, trước hết, các chất keo tụ vô cơ sẽ được mô tả.

Nói chung, trong quá trình xử lý bùn của nước thải, các hạt lơ lửng và các hạt keo trong bùn được keo tụ bằng chất keo tụ và được xử lý loại nước và tách rắn-lỏng. Các hạt lơ lửng và các hạt keo trong bùn của nước thải thường có điện tích âm trên bề mặt của chúng, và ở trạng thái ổn định do lực đẩy bởi điện tích bề mặt này và sự hydrat hóa. Chất

keo tụ là hóa chất mà được hấp phụ trên các bề mặt hạt này để trung hòa điện tích bề mặt và để làm yếu lực đẩy giữa các hạt để bằng cách đó làm keo tụ các hạt.

Các chất keo tụ gốc sắt là chất keo tụ vô cơ điển hình, và các ion sắt có điện tích dương trung hòa điện tích âm trên bề mặt của chất lơ lửng như các hạt lơ lửng và các hạt keo để thực hiện tác dụng keo tụ. Do đó, các chất keo tụ gốc sắt thường có tác dụng keo tụ miễn là các ion sắt có mặt, và nồng độ ion sắt cao hơn, do làm tăng khả năng keo tụ đối với chất lơ lửng, dẫn tới cho phép lượng chất keo tụ cần bổ sung giảm đi.

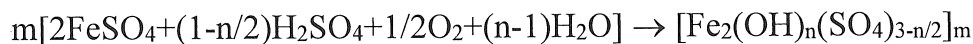
Để các ion sắt trong chất keo tụ có mặt ổn định, các ion âm với lượng nhất định cần phải có mặt. Trong trường hợp chất keo tụ gốc sắt, các ion sulfat thường đóng vai trò này. Khi lượng các ion âm có tỷ lệ mol thích hợp so với lượng ion sắt, chất keo tụ gốc sắt trở nên ổn định, nhưng trong trường hợp lượng dư của các ion âm, hoặc trong trường hợp lượng không đủ của chúng, chất keo tụ gốc sắt trở nên không ổn định và dẫn tới sự kết tủa dưới dạng tinh thể hoặc tương tự.

Do đó, trong trường hợp thực hiện xử lý bùn của nước thải bằng cách sử dụng chất keo tụ gốc sắt này, các ion sắt được hấp phụ trên bề mặt của các hạt lơ lửng và các hạt keo và được thu hồi dưới dạng lượng chất rắn, nhưng các ion sulfat vẫn còn lại trong nước được xử lý.

Do đó, do nước được xử lý trở nên có tính axit mạnh, để thải nước được xử lý này ra sông, nước được xử lý cần được trung hòa bằng lượng lớn chất trung hòa; điều này được cho là một trong các yếu tố làm tăng chi phí của việc xử lý bùn của nước thải. Tức là, theo một đặc tính cần thiết đối với chất keo tụ gốc sắt, nồng độ sắt toàn phần ($[T-Fe]$) chứa trong chất keo tụ cần phải cao và nồng độ ion sulfat ($[SO_4^{2-}]$) cần phải thấp.

Các nguyên liệu cần sử dụng

Trong quá trình điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat sử dụng sắt (II) sulfat làm nguyên liệu, đã hiểu rằng phản ứng hóa học sau đây diễn ra.



trong đó $0 < n \leq 2$ và m là số tự nhiên.

Sáng chế đề xuất, đối với chất keo tụ gốc sắt bao gồm dung dịch poly sắt (III) sulfat nêu trên, phương pháp điều chế liên tục dung dịch có $[\text{T-Fe}]$ cao, và chất keo tụ gốc sắt được tạo ra bằng cách đó.

Theo sáng chế, trước hết, khi nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat (FeSO_4) và axit sulfuric, và khí oxy được sử dụng làm nguyên liệu, và phản ứng oxy hóa được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao, mối liên hệ giữa nồng độ sắt toàn phần và nồng độ ion sulfat của nguyên liệu lỏng cần nạp được thiết lập trong khoảng cụ thể. Bằng cách làm cho tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat với sắt toàn phần bằng hoặc cao hơn giá trị cụ thể và $[\text{SO}_4^{2-}]$ bằng hoặc thấp hơn giá trị cụ thể, sáng chế đạt được tác dụng đặc biệt đáng chú ý là có thể được thực hiện quá trình điều chế liên tục mà các kỹ thuật thông thường không thể đánh giá, và ngoài ra, có thể tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ sắt toàn phần ($[\text{T-Fe}]$) siêu cao mà các kỹ thuật thông thường không thể tạo ra.

Tức là, theo sáng chế, đặc tính thứ nhất là nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric và đáp ứng các điều kiện sau đây, và khí oxy được để phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao:

tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat với sắt toàn phần là bằng hoặc cao hơn 1,2;

và

khi nồng độ theo trọng lượng của các ion sulfat được biểu diễn bằng $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ là bằng hoặc thấp hơn 35% trọng lượng.

Phát hiện mới đã được tìm ra bởi các tác giả sáng chế là khi nồng độ sắt toàn phần của sắt (II) sulfat và nồng độ của các ion sulfat có mối quan hệ này, dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ siêu cao có thể thu được trong thời gian ngắn mà không tạo ra chất lắng.

Vùng này được thiết lập bằng thử nghiệm sau đây.

Các tác giả sáng chế thiết lập, làm điều kiện phản ứng ở nhiệt độ cao áp suất cao, (1) nhiệt độ phản ứng ở 110°C, áp suất phản ứng ở 0,30 MPa và thời gian phản ứng ở 10 phút, và (2) nhiệt độ phản ứng ở 120°C, áp suất phản ứng ở 10 MPa và thời gian phản ứng ở 10 phút, và điều chế các nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric ở các nồng độ khác nhau. Axit nitric làm chất xúc tác được bổ sung vào đó và phản ứng ở nhiệt độ cao áp suất cao được thực hiện trong hệ thống theo mẻ. Sau đó, sau khi hết thời gian phản ứng, việc chất lắng được tạo ra hay không được kiểm tra.

Các kết quả được thể hiện chung trong các bảng sau đây. Cả hai trường hợp điều kiện (1) và (2) nêu trên đã được chứng minh là cho kết quả giống nhau. Tức là, đã khẳng định được rằng các trường hợp có nồng độ sắt toàn phần [T-Fe] và nồng độ axit sulfuric toàn phần [SO₄²⁻] được chỉ ra trong bảng 1 tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat mà không tạo ra chất lắng; và các trường hợp được chỉ ra trong bảng 2 tạo ra chất lắng.

Bảng 1

Nồng độ nạp không tạo ra chất lắng

		[T-Fe](%)			
		13,0	14,0	15,0	16,0
[SO ₄ ²⁻] (%)	28,0	○			
	30,0	○	○		
	32,0	○	○	○	
	34,0	○	○	○	○
	36,0	○			

Bảng 2

Nồng độ nạo tạo ra chất lỏng

		[T-Fe](%)			
		13,0	14,0	15,0	16,0
[SO ₄ ²⁻] (%)	26,0	×			
	28,0		×	×	
	30,0			×	
	32,0				×
	34,0				
	36,0		×	×	×
	38,0	×	×	×	
	40,0	×	×	×	

Vùng cụ thể

Các kết quả này được thể hiện chung trên Fig.1. Vùng chiếm bởi các ký hiệu ○ là vùng mà trong đó các dung dịch poly sắt (III) sulfat được tạo ra mà không tạo ra chất lỏng. Vùng này là vùng được chỉ rõ bởi sáng chế, và sau đây, được gọi là "vùng cụ thể". [T-Fe] và [SO₄²⁻] được chỉ ra bởi các ký hiệu ○ màu trắng chứa trong vùng cụ thể là các thành phần nguyên liệu mà từ đó dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được tạo ra ổn định trong quá trình điều chế liên tục theo sáng chế. Bằng cách cho mỗi thành phần này phản ứng trong các điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao, dung dịch poly sắt (III) sulfat màu nâu hơi đỏ có thể thu được.

Mặt khác, trong các trường hợp bất kỳ mà trong đó bằng cách sử dụng các thành phần nguyên liệu được chỉ ra bằng các ký hiệu ▲ bên ngoài vùng cụ thể, phản ứng được thực hiện dưới nhiệt độ cao và áp suất cao, sự tạo ra chất lỏng được khẳng định; và trong

các mẫu trong vùng có các tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat với sắt toàn phần thấp hơn 1,2, chất lỏng được khẳng định là hydroni jarosit.

Các tác giả sáng chế đã chỉ rõ vùng cụ thể này theo hai quan điểm sau đây.

Trước hết, giới hạn trên của vùng này có thể được thiết lập sao cho nồng độ theo trọng lượng [SO_4^{2-}] của các ion sulfat là bằng hoặc thấp hơn 35% trọng lượng.

Sau đó, giới hạn dưới của vùng này có thể được chỉ rõ bởi các đường thẳng xiên từ bên phải lên trên. Mỗi đường thẳng xiên này là đường thẳng cho biết mối liên hệ của tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat với sắt toàn phần là bằng hoặc cao hơn 1,2, được vẽ trên đồ thị mà tung độ và hoành độ của nó là nồng độ theo trọng lượng của các ion sulfat và nồng độ theo trọng lượng của sắt toàn phần, tương ứng.

Có thể cho rằng vùng cụ thể được chỉ rõ bởi sáng chế của các thành phần nguyên liệu [T-Fe] và [SO_4^{2-}] nêu trên cho biết vùng mà ở đó sự tạo thành dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được thực hiện ổn định trong thời gian ngắn trong các điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao.

Điều chế liên tục

Đặc tính thứ hai theo sáng chế là quá trình điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat được thực hiện một cách liên tục.

Mặc dù vùng cụ thể được chỉ ra trên Fig.1 nêu trên là các kết quả thu được bằng cách thực hiện phản ứng ở nhiệt độ cao áp suất cao sử dụng nồi hấp trong hệ thống theo mẻ, cũng trong quá trình điều chế liên tục theo sáng chế, vùng cụ thể là vùng có thể được áp dụng để điều chế các thành phần nguyên liệu, do phản ứng này được thực hiện theo cách tương tự trong các điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao. Do đã được làm rõ là bằng cách sử dụng các nguyên liệu trong vùng cụ thể nêu trên và thực hiện phản ứng oxy hóa trong các điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao, dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được tạo ra trong

thời gian ngắn, các tác giả sáng chế đã nghiên cứu điều kiện điều chế để thực hiện quá trình điều chế liên tục để chuyển hệ thống điều chế từ hệ thống theo mẻ thành hệ thống liên tục.

Do phản ứng điều chế poly sắt (III) sulfat bao gồm phản ứng oxy hóa sử dụng sắt (III) sulfat (FeSO_4) trong các điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao, trong trường hợp điều chế liên tục poly sắt (III) sulfat, một số điều kiện cần được điều chỉnh.

Thiết lập điều kiện điều chế

Trước hết, do phản ứng là phản ứng đi kèm với sự sinh nhiệt bởi phản ứng hòa tan của sắt (II) sulfat là nguyên liệu và bởi phản ứng oxy hóa ion sắt hóa trị hai, trong trường hợp thực hiện phản ứng liên tục, nhiệt độ trong thiết bị phản ứng cần được kiểm soát. Ngoài ra, thời gian phản ứng đủ để tạo ra poly sắt (III) sulfat trong thiết bị phản ứng cần được đảm bảo bằng cách điều chỉnh tốc độ nạp của các nguyên liệu cần nạp vào thiết bị phản ứng và tốc độ lấy ra của dung dịch poly sắt (III) sulfat là sản phẩm phản ứng.

Bằng cách điều chỉnh các điều kiện phản ứng này, các tác giả sáng chế có thể thành công trong việc điều chế liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat, điều này thông thường không được nghĩ đến.

Sơ đồ công nghệ của phương pháp điều chế

Fig.2 thể hiện sơ đồ công nghệ của phương pháp điều chế liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ cao được sử dụng bởi sáng chế. Thiết bị phản ứng được lắp thiết bị gia nhiệt để bắt đầu.

Các thiết bị để nạp các nguyên liệu được nối với thiết bị phản ứng, và nước, sắt sulfat, axit sulfuric và oxy được nạp vào, và nếu cần, chất xúc tác được nạp. Dung dịch poly sắt (III) sulfat tạo ra được chứa trong bồn sản phẩm.

Các nguyên liệu cần được nạp

Để làm nguyên liệu, nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric, và khí oxy được nạp vào. Trái ngược với hệ thống theo mẻ trong đó việc nạp khí oxy là không cần thiết, hệ thống liên tục trong đó oxy được tiêu thụ bởi phản ứng đòi hỏi phải nạp khí oxy không liên tục vào thiết bị phản ứng. Axit nitric có thể được nạp để làm chất xúc tác nếu cần.

Thiết bị phản ứng được nạp trước poly sắt (III) sulfat đã gia nhiệt là sản phẩm cuối và khi quá trình điều chế liên tục được bắt đầu, bên trong thiết bị phản ứng được đặt ở trạng thái nhiệt độ cao áp suất cao và các nguyên liệu này được gia nhiệt và nạp ở tốc độ dòng nhất định vào thiết bị phản ứng. Đồng thời, dung dịch poly sắt (III) sulfat là sản phẩm phản ứng được lấy ra ở tốc độ dòng nhất định.

Để thúc đẩy phản ứng điều chế nêu trên của dung dịch poly sắt (III) sulfat, tốt hơn là sử dụng chất xúc tác. Chất xúc tác ưu tiên để thúc đẩy phản ứng bao gồm axit nitric và muối nitrit, và muối nitrit bao gồm muối natri, muối kali và tương tự của axit nitơ. Theo quan điểm chức năng và chi phí thúc đẩy phản ứng, axit nitric là được ưu tiên.

Nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ trong thiết bị phản ứng cần được điều chỉnh trong khoảng từ 100 đến 150°C.

Nếu nhiệt độ phản ứng là thấp hơn 100°C, phản ứng oxy hóa sắt (II) sulfat không diễn ra đủ. Nếu nhiệt độ này là cao hơn 150°C, chất lỏng màu vàng được khẳng định là còn lại và phân tích tia X chất lỏng đã cho thấy rằng chất lỏng là $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Sau đó, tốt hơn là điều chỉnh nhiệt độ trong thiết bị phản ứng để nằm trong khoảng từ 110°C đến 130°C và tốt hơn là điều chỉnh thêm nhiệt độ để nằm trong khoảng từ 115°C đến 125°C.

Sau đó, bằng cách gia nhiệt trước các nguyên liệu cần nạp bằng cách sử dụng nhiệt được tạo ra bởi phản ứng, nhiệt phản ứng được thu hồi, nên dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được tạo ra ở chi phí thấp.

Áp suất

Áp suất trong thiết bị phản ứng cần bằng hoặc cao hơn 0,3 MPa.

Trong phương pháp điều chế chất keo tụ gốc sắt theo sáng chế, do phản ứng diễn ra trong đó sắt (II) sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) là nguyên liệu rắn được hòa tan trong axit sulfuric và được oxy hóa, quá trình hòa tan sắt (II) sulfat diễn ra do điều kiện nhiệt độ cao; và áp suất riêng phần của oxy tăng lên và phản ứng oxy hóa được thúc đẩy do điều kiện áp suất cao. Do đó, về mặt lý thuyết, áp suất cao hơn là được ưu tiên theo quan điểm thúc đẩy phản ứng.

Tuy nhiên, theo quan điểm sản xuất công nghiệp, điều tự nhiên là áp suất thấp hơn là được ưu tiên. Theo sáng chế, giới hạn dưới của áp suất được thiết lập ở 0,3 MPa. Khi phản ứng được thực hiện ở áp suất thấp hơn giá trị này, phản ứng oxy hóa của dung dịch bị ngăn chặn và điều kiện phản ứng bình thường bị phá vỡ, nên việc vận hành liên tục ổn định không thể được thực hiện. Sau đó, bằng cách làm cho áp suất trong thiết bị phản ứng bằng khoảng 5,0 MPa, hiệu quả điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được cải thiện đáng kể.

Thời gian lưu

Trong quá trình điều chế liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat, điều trở nên quan trọng là thời gian (ở đây, được thể hiện dưới dạng thời gian lưu) từ khi phản ứng hóa học của nguyên liệu lỏng được nạp vào thiết bị phản ứng và khí oxy được nạp riêng rẽ vào thiết bị phản ứng cho đến khi lấy chất tạo ra dưới dạng dung dịch poly sắt (III) sulfat ra khỏi thiết bị phản ứng.

Theo sáng chế, thời gian lưu được xác định như sau. Tức là, khi lượng chất lỏng mà thiết bị phản ứng được nạp trước trước khi bắt đầu phản ứng điều chế được biểu diễn là M [l] và lượng nguyên liệu lỏng được nạp và lượng chất lỏng phản ứng được lấy ra được biểu diễn là Q [l/phút], thời gian lưu t [phút] được biểu diễn bằng biểu thức sau đây.

$$t = M/Q$$

Trong trường hợp điều chế kiểu theo mẻ, các nguyên liệu được nạp có thể được để trong thiết bị phản ứng cho đến khi kết thúc phản ứng oxy hóa các nguyên liệu này. Tuy nhiên, trong trường hợp điều chế liên tục, trong trường hợp mà ở đó cần thời gian dài cho đến khi kết thúc phản ứng, do việc nạp nguyên liệu lỏng và lấy sản phẩm phản ứng ra được thực hiện một cách liên tục, cần có cách để mở rộng thiết bị phản ứng và làm giảm tốc độ nạp nguyên liệu vào và lấy sản phẩm ra.

Do đó, việc đảm bảo thời gian lưu thích hợp là vấn đề lớn để cho phép điều chế liên tục trong công nghiệp. Mặt khác, để thực hiện quá trình điều chế một cách hiệu quả, điều tự nhiên là thời gian lưu trong thiết bị phản ứng ngắn hơn là tốt hơn.

Cụ thể, trong quá trình điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat, các công nghệ thông thường cần ít nhất vài giờ cho đến khi kết thúc phản ứng, và do đó việc điều chế liên tục nó là không thể hiểu được theo các công nghệ thông thường.

Như được mô tả ở trên, các tác giả sáng chế đã thành công trong việc rút ngắn đáng kể thời gian phản ứng trong hệ thống theo mẻ bằng cách sử dụng sắt (II) sulfat và axit sulfuric làm nguyên liệu lỏng và cho phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao. Tuy nhiên, ngay cả trong trường hợp này, trong trường hợp nồng độ sắt toàn phần của nguyên liệu lỏng thấp hơn 13%, thời gian phản ứng bằng hoặc ngắn hơn 10 phút là cần thiết; và trong trường hợp nồng độ sắt toàn phần của nguyên liệu lỏng cao ở mức 13% đến 16%, thời gian phản ứng bằng hoặc ngắn hơn 30 phút là cần thiết.

Tuy nhiên, đã bất ngờ phát hiện được bằng thực nghiệm là bằng cách thay đổi quá trình điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat từ điều chế kiểu theo mẻ thành điều chế liên tục, ngay cả trong trường hợp sử dụng thiết bị phản ứng có dung tích 20 l, thời gian cần thiết cho phản ứng, tức là thời gian lưu, là ngắn ở mức khoảng 8 phút trong trường hợp mà

ở đó phản ứng được thực hiện dưới điều kiện áp suất gồm áp suất phản ứng bằng 0,3 MPa và 5,0 MPa.

Mặc dù không có sự giải thích theo lý thuyết nào được đưa ra về thực tế là thời gian phản ứng (thời gian lưu) được rút ngắn bằng cách thực hiện quá trình điều chế liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat, các tác giả sáng chế cho rằng cơ chế là như sau. Tuy nhiên, nội dung kỹ thuật của sáng chế không được hiểu là dựa trên giả định sau đây.

Đó là, trong quá trình điều chế liên tục, đã cho rằng do nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric được nạp cùng với chất xúc tác trong dung dịch poly sắt (III) sulfat được duy trì ở nhiệt độ cao và áp suất cao cần thiết cho phản ứng và phản ứng này được bắt đầu trong dung dịch poly sắt (III) sulfat, phản ứng này được thúc đẩy so với quá trình điều chế kiểu theo mẻ mà bắt đầu phản ứng từ môi trường chỉ có nguyên liệu lỏng.

Lưu ý rằng, điều tự nhiên về mặt kỹ thuật là thời gian lưu có thể được rút ngắn hơn nữa bằng cách sử dụng các biện pháp khác nhau để thúc đẩy phản ứng oxy hóa của sắt (II) sulfat. Ví dụ, bằng cách sử dụng điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao nghiêm ngặt hơn, chất xúc tác có hoạt tính cao hơn, phương pháp khuấy hiệu quả hơn, và tương tự, thời gian lưu có thể được rút ngắn theo cách hiểu được. Khi xem xét hiệu quả kinh tế vận hành và công nghiệp, tốt hơn là thời gian lưu là bằng hoặc ngắn hơn 10 phút.

Vấn đề đương nhiên là ngay cả trong trường hợp mà ở đó thời gian lưu được thiết lập ở thời gian dài bất chấp hiệu quả kinh tế, như sử dụng thiết bị phản ứng lớn hơn hoặc thực hiện quá trình nạp các nguyên liệu và lấy sản phẩm ra ở tốc độ dòng thấp, quá trình điều chế liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể thực hiện được.

Bảng 3 thể hiện mức độ cải thiện hiệu quả có thể đạt được bằng quá trình điều chế liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat so với quá trình điều chế bằng phương pháp điều chế kiểu theo mẻ thông thường.

Bảng 3

Phương pháp điều chế	Số ngày vận hành (số ngày/tháng)	Thời gian vận hành (giờ/ngày)	Lượng sản xuất			Thể tích của thiết bị phản ứng (m ³)
			(tấn/tháng)	(tấn/ngày)	(tấn/giờ)	
Phương pháp thông thường (kiểu theo mẻ)	20	12	1000	50		45
Liên tục I	20	8	1000	50	6,25	0,6
Liên tục II	20	24	3000	150	6,25	0,6
Liên tục III	20	24	1000	50	2,08	0,2

Phương pháp điều chế kiểu theo mẻ thông thường là phương pháp thông thường để điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat mà tác giả sáng chế đã đề xuất trong tài liệu sáng chế 1. Theo phương pháp kiểu theo mẻ này, do cần thực hiện liên tiếp các bước nạp nguyên liệu, phản ứng oxy hóa và lấy sản phẩm ra, cần thời gian dài cho quá trình điều chế. Cụ thể, để điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat với lượng 1000 tấn một tháng, quá trình vận hành 12 giờ cho một ngày phải được thực hiện liên tục trong 20 ngày với việc sử dụng thiết bị phản ứng lớn có dung tích 45m³.

Tuy nhiên, theo phương pháp điều chế liên tục bởi sáng chế, do các bước điều chế nêu trên có thể được diễn ra đồng thời, có thể đạt được việc rút ngắn thời gian điều chế, tăng lượng được tạo ra và giảm kích thước của thiết bị phản ứng.

Cụ thể, khi quá trình vận hành liên tục trong 24 giờ được thực hiện bằng cách sử dụng bình có dung tích 0,6m³, dung tích này gần bằng 1/10 dung tích của thiết bị phản ứng được sử dụng trong phương pháp thông thường, có thể tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat với lượng bằng 3 lần lượng được tạo ra trong 20 ngày bằng phương pháp thông thường. Ngay

cả khi thiết bị phản ứng được giảm kích thước hơn nữa tới $0,2\text{m}^3$, có thể tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat với lượng giống như bằng phương pháp thông thường.

Tác dụng này mang lại lợi ích kinh tế lớn trong hoạt động sản xuất của nhà máy.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, các ví dụ theo sáng chế sẽ được thể hiện chung. Sáng chế, tuy nhiên, không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ 1

Nồi hấp dung tích 20 l được nạp 9 l dung dịch poly sắt (III) sulfat, và nhiệt độ trong bình được điều chỉnh ở 120°C và áp suất của nó ở 0,3 MPa. Dung dịch poly sắt (III) sulfat được nạp này có nồng độ sắt toàn phần [T-Fe] và nồng độ ion sulfat [SO_4^{2-}] ở thời điểm 0 phút được chỉ ra trong bảng 4 sau đây.

Sắt (II) sulfat, axit sulfuric, natri nitrit và khí oxy, được gia nhiệt ở 60°C , được nạp vào đó. Nồng độ sắt toàn phần [T-Fe] và nồng độ ion sulfat [SO_4^{2-}] của nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric được nạp lần lượt là 12,7% trọng lượng và 32,5% trọng lượng. Tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của sắt toàn phần và các ion sulfat là 1,49.

Tốc độ nạp của nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric được thiết lập ở 1,2 l/phút. Bằng cách nạp nguyên liệu lỏng, phản ứng điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat được bắt đầu và nhiệt độ trong thiết bị phản ứng tăng lên, nhưng bằng cách thực hiện thao tác làm nguội, nhiệt độ trong bình được duy trì trong khoảng 110 đến 130°C . Quá trình lấy sản phẩm phản ứng ra được thực hiện ở tốc độ 1,2 l/phút. Do nguyên liệu lỏng được nạp ở tốc độ 1,2 l/phút vào 9l dung dịch poly sắt (III) sulfat trong thiết bị phản ứng, thời gian lưu là 8 phút.

Dung dịch sản phẩm được lấy ra khỏi thiết bị phản ứng được định kỳ phân tích hóa học và giá trị bằng số của sắt hóa trị hai được kiểm tra và sự tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được khẳng định.

Ví dụ 2

Phản ứng được thực hiện trong điều kiện giống như trong ví dụ 1, bao gồm thành phần của các nguyên liệu được nạp, tốc độ nạp của nó, tốc độ lấy sản phẩm phản ứng ra, thời gian lưu và tương tự, ngoài trừ điều chỉnh áp suất trong thiết bị phản ứng ở 5,0 MPa.

Giống như trong ví dụ 1, sản phẩm phản ứng được định kỳ lấy mẫu và phân tích hóa học. Giống như trong ví dụ 1, sự tạo ra dung dịch poly sắt (III) sulfat được khẳng định.

Các sản phẩm phản ứng được lấy mẫu ở mỗi thời điểm định trước và sự thay đổi nồng độ của các thành phần được kiểm tra; các kết quả được thể hiện chung trong bảng 4.

Bảng 4

Áp suất phản ứng	Ví dụ 1 0,3 MPa			Ví dụ 2 5,0 MPa		
	[T-Fe] (%)	[Fe ²⁺] (%)	[SO ₄ ²⁻] (%)	[T-Fe] (%)	[Fe ²⁺] (%)	[SO ₄ ²⁻] (%)
Nồng độ thành phần Thời gian trôi qua (phút)						
0	12,7	< 0,01	31,9	12,7	< 0,01	32,4
32	12,5	< 0,01	32,0	12,6	< 0,01	32,0
64	12,6	< 0,01	32,4	12,6	< 0,01	31,8
96	12,6	< 0,01	32,7	12,7	< 0,01	32,1

Như đã rõ từ bảng 4, dung dịch poly sắt (III) sulfat có nồng độ sắt toàn phần cao ở mức bằng hoặc cao hơn 12,5% có thể được điều chế ổn định trong thời gian khoảng 100 giờ từ khi bắt đầu phản ứng. Do nồng độ Fe^{2+} không cao hơn giới hạn phát hiện, có thể khẳng định rằng không có chất dư không phản ứng.

Trong ví dụ 2, khi xem xét sự an toàn của các kết quả thử nghiệm, các điều kiện gồm tốc độ nạp nguyên liệu, tốc độ lấy sản phẩm phản ứng ra, thời gian lưu và tương tự được làm cho giống như trong ví dụ 1. Tuy nhiên, do áp suất trong thiết bị phản ứng là cao hơn vượt trội so với trong ví dụ 1, có thể đã cho phép rút ngắn thời gian lưu bằng cách tăng tốc độ nạp nguyên liệu và lấy sản phẩm phản ứng ra. Bằng cách này, hiệu quả điều chế dung dịch poly sắt (III) sulfat có thể được cải thiện đáng kể.

Khả năng áp dụng trong công nghiệp

Sáng chế đề cập đến chất keo tụ để sử dụng trong xử lý nước thải và tương tự, và do chất keo tụ có tính năng keo tụ cao có thể được điều chế trong thời gian ngắn, chất keo tụ này có thể được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước thải.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế liên tục chất keo tụ gốc sắt chứa dung dịch poly sắt (III) sulfat, bao gồm các bước:

sử dụng sắt (II) sulfat, axit sulfuric và khí oxy làm nguyên liệu;

nạp liên tục nguyên liệu lỏng và khí oxy vào thiết bị phản ứng, trong đó nguyên liệu lỏng này chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric mà đáp ứng các điều kiện sau:

tỷ lệ mol ($\text{SO}_4^{2-}/\text{T-Fe}$) của các ion sulfat so với sắt toàn phần là bằng hoặc cao hơn 1,2,

khi nồng độ theo trọng lượng của các ion sulfat được biểu thị bởi $[\text{SO}_4^{2-}]$, thì $[\text{SO}_4^{2-}]$ là bằng hoặc thấp hơn 35% trọng lượng,

tổng nồng độ sắt trong nguyên liệu là bằng 13% trọng lượng và lớn hơn;

thực hiện phản ứng ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn 100°C và áp suất bằng hoặc cao hơn 0,3 MPa;

lấy ra liên tục dung dịch poly sắt (III) sulfat được tạo ra bởi phản ứng này.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung axit nitric hoặc muối nitrit làm chất xúc tác vào thiết bị phản ứng.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó tổng nồng độ sắt trong nguyên liệu nằm trong khoảng từ 13 đến 16% trọng lượng.

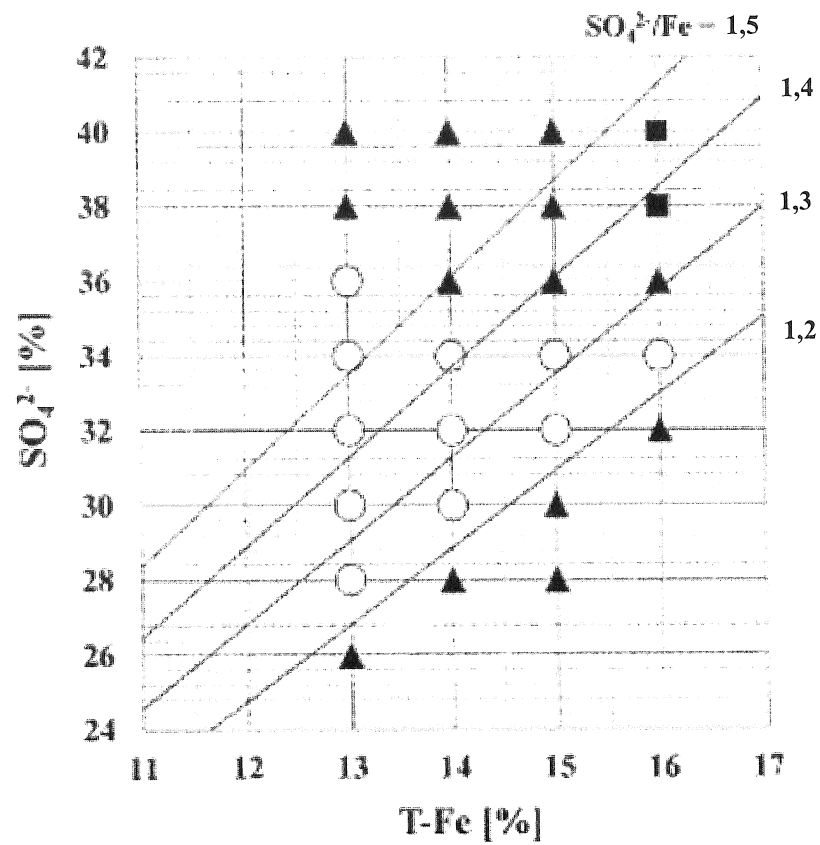
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, bao gồm các bước:

nạp 9 L dung dịch poly sắt (III) sulfat vào thiết bị phản ứng, và

gia nhiệt nguyên liệu lỏng chứa sắt (II) sulfat và axit sulfuric cần nạp vào thiết bị phản ứng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 55 đến 70°C .

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó thời gian lưu là bằng hoặc ngắn hơn 10 phút.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó nhiệt độ trong thiết bị phản ứng được duy trì nằm trong khoảng từ 100°C đến 150°C trong suốt phản ứng.

Fig.1



- : không có chất lỏng
 ▲ : có chất lỏng
 ■ : không thể thử nghiệm

Fig.2

