



(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)



1-0048090

(51)^{2020.01} C03C 21/00; C03C 3/093

(13) B

(21) 1-2022-01135

(22) 18/11/2016

(62) 1-2018-02591

(86) PCT/US2016/062664 18/11/2016

(87) WO2017/087742 26/05/2017

(30) 62/258,114 20/11/2015 US; 62/272,903 30/12/2015 US; 62/372,497 09/08/2016 US

(45) 25/06/2025 447

(43) 25/05/2022 410A

(73) CORNING INCORPORATED (US)

1 Riverfront Plaza, Corning, New York 14831, United States of America

(72) AMIN, Jaymin (US); GUO, Xiaojun (CN); HECK, Todd LeRoy (US); HU, Hongmei (CN); JIN, Yuhui (CN); ORAM, Pascale (US); UKRAINCZYK, Ljerka (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP TÁI SINH BỀ MUỐI

(21) 1-2022-01135

(57) Sáng chế đề cập đến các phương pháp tái sinh bề muối bị ngộ độc bao gồm bước tạo ra bề muối chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 , tạo ra nền có thể trao đổi ion chứa các cation lithi, cho ít nhất một phần của nền có thể trao đổi ion tiếp xúc với bề muối, nhờ đó các cation lithi trong bề muối khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion và được hòa tan trong bề muối, và làm kết tủa chọn lọc các cation lithi được hòa tan từ bề muối bằng cách sử dụng muối phosphat. Các phương pháp này còn bao gồm bước ngăn chặn hoặc làm giảm sự hình thành các khuyết tật bề mặt trong nền có thể trao đổi ion bằng cách ngăn chặn hoặc làm giảm sự hình thành các tinh thể trên bề mặt của nền có thể trao đổi ion khi được loại khỏi bề muối.

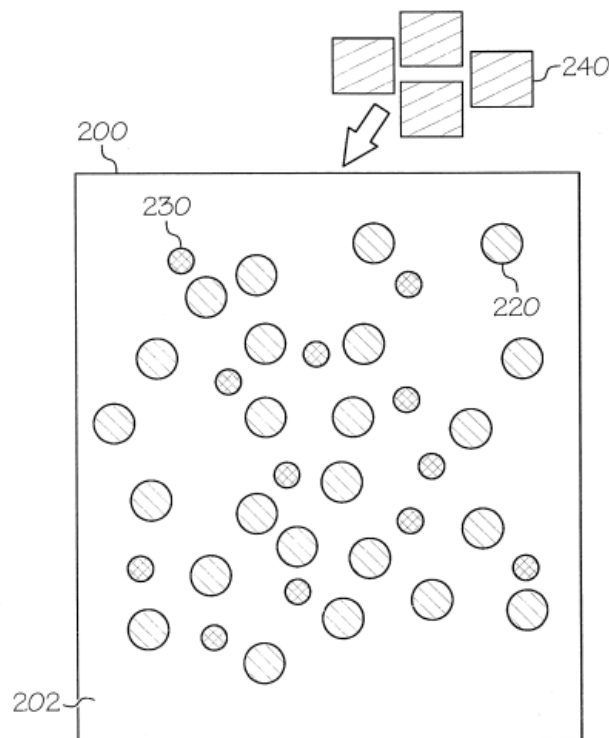


FIG. 2A

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nhìn chung, sáng chế đề cập đến các phương pháp tái sinh các bể muối chứa nhiều lithi. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến các phương pháp sử dụng các muối phosphat để loại bỏ các cation lithi từ các bể muối được sử dụng trong các quy trình trao đổi ion để gia cường thủy tinh và các nền thủy tinh-gốm trong khi ngăn chặn hoặc làm giảm sự hình thành các khuyết tật bề mặt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thủy tinh nhiệt luyện hoặc thủy tinh gia cường thường được sử dụng trong các thiết bị điện tử tiêu dùng, như các điện thoại thông minh và máy tính bảng, do độ bền vật lý và hóa học và độ chắc chắn của nó. Nhìn chung, độ bền của thủy tinh nhiệt luyện và các nền thủy tinh-gốm tăng lên bằng cách tăng lượng ứng suất nén (CS) và độ sâu của lớp (DOL) của nền thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm. Để tạo ra CS lớn hơn và làm sâu hơn DOL, các quy trình trao đổi ion có thể được sử dụng để gia cường thủy tinh hoặc các nền thủy tinh-gốm. Trong các quy trình trao đổi ion, nền thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm chứa ít nhất một cation kim loại kiềm nhỏ hơn được ngâm trong bể muối chứa ít nhất một cation kim loại kiềm lớn hơn. Các cation kim loại kiềm nhỏ hơn khuếch tán từ bề mặt thủy tinh vào trong bể muối trong khi các cation kim loại kiềm lớn hơn từ bể muối thay thế các cation nhỏ hơn trong bề mặt của thủy tinh. Việc thay thế các cation lớn hơn cho các cation nhỏ hơn trong thủy tinh tạo ra lớp của lớp ứng suất nén trong bề mặt của thủy tinh, do đó làm tăng độ bền của thủy tinh đối với sự nứt vỡ.

Khi sự trao đổi ion bắt đầu, nồng độ muối của các cation kim loại kiềm nhỏ hơn (tức là, các cation mà khuếch tán từ thủy tinh vào trong muối) tăng lên trong khi nồng độ trong bể muối của các cation kim loại kiềm lớn hơn (tức là, các cation mà di chuyển vào trong thủy tinh từ muối này) giảm đi. Sự dao động này về nồng độ ion có thể gây ra sự tạo thành các cấu trúc không mong muốn, mà có thể làm lão hóa hoặc “ngộ độc” bể muối, hoặc gây ra sự tạo thành các tinh thể muối và dính vào bề mặt của thủy tinh. Bể muối bị ngộ độc sẽ không tạo ra CS rộng và DOL sâu trong nền thủy tinh như mong muốn. Tương tự như vậy, các tinh thể trên bề mặt của thủy tinh có thể tạo thành các khuyết tật—bao gồm các vết lõm và các phần nhô ra. Thủy tinh bị lõm, có vết chấm và thủy tinh mà không

được gia cường một cách thích hợp là không mong muốn về phương diện thương mại và có thể không thích hợp để sử dụng trong một số ngành công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các phương án ở đây hướng đến các nhu cầu này bằng cách đề xuất các phương pháp tái sinh các bể muối bằng cách làm kết tủa chọn lọc các cation lithi được hòa tan từ bể muối để ngăn và khắc phục ngộ độc bể muối trong khi ngăn chặn hoặc làm giảm các khuyết tật bề mặt.

Trong các phương án, các phương pháp tái sinh bể muối bao gồm bước gia nhiệt bể muối với muối phosphat và ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 . Bể muối được gia nhiệt đến nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 360°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 430°C và nên có thể trao đổi ion được cho tiếp xúc với bể muối này. Khi quy trình trao đổi ion bắt đầu, các cation lithi khuếch tán từ nên có thể trao đổi ion và được hòa tan trong bể muối. Muối phosphat làm kết tủa chọn lọc các cation lithi từ bể muối, đồng thời giữ nồng độ của các cation lithi được hòa tan trong bể muối nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 phần trăm trọng lượng (% trọng lượng) lithi.

Trong một số phương án, các phương pháp tái sinh bể muối bao gồm các bước cho bể muối tiếp xúc với muối phosphat với lượng nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,10 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 % trọng lượng và ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 với nên có thể trao đổi ion. Khi quy trình trao đổi ion bắt đầu, các cation lithi khuếch tán từ nên có thể trao đổi ion và được hòa tan trong bể muối. Các cation lithi khuếch tán từ nên có thể trao đổi ion với tốc độ lớn hơn hoặc bằng $1,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $8,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$. Muối phosphat làm kết tủa chọn lọc các cation lithi được khuếch tán từ bể muối, đồng thời giữ nồng độ của các cation lithi được hòa tan trong bể muối nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 % trọng lượng lithi.

Trong các phương án, các phương pháp tái sinh bể muối bao gồm bước gia nhiệt bể muối chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 đến nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 360°C và nhỏ hơn hoặc bằng 430°C . Ít nhất một phần của nên có thể trao đổi ion thứ nhất chứa lithi được cho tiếp xúc với bể muối, và các cation lithi khuếch tán từ nên có thể trao đổi ion và hòa tan trong bể muối. Ứng suất nén của nên có thể trao đổi ion thứ nhất được đo sau khi nên có thể trao đổi ion thứ nhất được cho tiếp xúc với bể muối. Ít nhất một phần

của các nền có thể trao đổi ion tiếp theo chứa lithi được cho tiếp xúc với bể muối, và các cation lithi lại khuếch tán từ các nền có thể trao đổi ion tiếp theo và hòa tan trong bể muối. Các ứng suất nén tiếp theo của các nền có thể trao đổi ion tiếp theo được đo sau khi chúng được cho tiếp xúc với bể muối, và muối phosphat được bổ sung vào bể muối khi ứng suất nén của một nền có thể trao đổi ion tiếp theo nằm trong khoảng từ 10 MPa đến 70 MPa nhỏ hơn ứng suất nén của nền có thể trao đổi ion thứ nhất. Các cation lithi được hòa tan được làm kết tủa chọn lọc từ bể muối, sao cho nồng độ của lithi được hòa tan trong bể muối lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng lithi và nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 % trọng lượng lithi.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1A mô tả dưới dạng biểu đồ bể muối trong quy trình trao đổi ion trước khi ngộ độc lithi theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 1B mô tả dưới dạng biểu đồ bể muối trong quy trình trao đổi ion sau khi ngộ độc lithi;

FIG. 2A mô tả dưới dạng biểu đồ bể muối trước khi tái sinh bể muối bị ngộ độc lithi;

FIG. 2B mô tả dưới dạng biểu đồ bể muối sau khi tái sinh bể muối bị ngộ độc lithi theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 3A mô tả dưới dạng biểu đồ bể muối trong khi tái sinh theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 3B mô tả dưới dạng biểu đồ bể muối trong khi tái sinh theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 4 mô tả dưới dạng biểu đồ nền có thể trao đổi ion trong khi tái sinh bể muối theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 5A mô tả dưới dạng biểu đồ nền có thể trao đổi ion trong đó tinh thể phosphat đã được tạo thành trên bề mặt;

FIG. 5B mô tả dưới dạng biểu đồ phản ứng xảy ra giữa tinh thể phosphat và nền có thể trao đổi ion;

FIG. 6 mô tả dưới dạng biểu đồ nền có thể trao đổi ion có khuyết tật bề mặt;

FIG. 7 mô tả dưới dạng biểu đồ bột, viên, và viên nang của muối phosphat theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 8 là biểu đồ đường viền của ứng suất nén (CS) của các nền có thể trao đổi ion ở các nồng độ liều lượng khác nhau của LiNO_3 và dinatri phosphat (DSP) theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 9 là đồ thị của ứng suất nén của các vật phẩm thủy tinh sau khi mỗi vật phẩm được chạy trong bể muối chứa trinatri phosphat với lượng 1 % trọng lượng và bể chứa axit silixic với lượng 0,5% trọng lượng theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 10 là đồ thị của ứng suất nén của các vật phẩm thủy tinh sau khi mỗi vật phẩm được chạy trong bể muối chứa trinatri phosphat với lượng 1 % trọng lượng tiếp đó là tái sinh bể muối với việc bổ sung trinatri phosphat với lượng 2 % trọng lượng theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 11 là đồ thị của ứng suất nén của các vật phẩm thủy tinh sau khi mỗi vật phẩm được chạy trong bể muối chứa trinatri phosphat với lượng 1 % trọng lượng so với ứng suất nén của các vật phẩm thủy tinh sau khi mỗi vật phẩm được chạy trong bể muối chứa dinatri phosphat với lượng 2,5 % trọng lượng và axit silixic với lượng 0,5 % trọng lượng theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 12 là đồ thị của nồng độ của LiNO_3 có mặt trong hai bể muối trong đó một bể chứa trinatri phosphat và bể kia chứa dinatri phosphat theo các phương án được bộc lộ và mô tả ở đây;

FIG. 13 là đồ thị của profil bề mặt của nền có thể trao đổi ion có khuyết tật bề mặt, khi được đo bằng cách sử dụng hệ thống đo lường hình ảnh ba chiều và hệ thống đo lường bề mặt Zygo;

FIG. 14 là đồ thị thứ hai của profil bề mặt của nền có thể trao đổi ion không có khuyết tật, khi được đo bằng cách sử dụng hệ thống đo lường hình ảnh ba chiều và hệ thống đo lường bề mặt Zygo, theo các phương án được thể hiện và mô tả ở đây;

FIG. 15 là đồ thị của phép phân tích nhiễu xạ tia X ở nhiệt độ cao của bể muối nóng chảy chứa KNO_3 , NaNO_3 , và lượng nhỏ lithi natri phosphat theo các phương án được thể hiện và mô tả ở đây;

FIG. 16 là đồ thị của tốc độ hiệu quả của bột, viên, và viên nang muối phosphat theo các phương án được thể hiện và mô tả ở đây; và

FIG. 17 là đồ thị của độ pH của bể muối sau khi bổ sung các lượng khác nhau của trinitrat phosphat vào bể muối theo các phương án được thể hiện và mô tả ở đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án được mô tả ở đây đề cập đến các phương pháp tái sinh các bể muối ngọc độc lithi được sử dụng trong các quy trình trao đổi ion để gia cường thủy tinh và các nền thủy tinh-gốm chứa lithi trong khi ngăn chặn hoặc làm giảm sự hình thành các khuyết tật bề mặt. Các phương án bao gồm bước tạo ra bể muối chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 và nền có thể trao đổi ion chứa các cation lithi, cho ít nhất một phần của nền có thể trao đổi ion tiếp xúc với bể muối để làm cho các cation lithi trong bể muối khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion và vào trong bể muối, và làm kết tủa chọn lọc các cation lithi được hòa tan từ bể muối bằng muối phosphat.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “bể trao đổi ion,” “bể muối,” và “bể muối nóng chảy,” là các thuật ngữ tương đương, trừ khi được quy định theo cách khác, và chỉ dụng dịch hoặc môi trường được sử dụng để thực hiện quy trình trao đổi ion với nền thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm, trong đó các cation bên trong bề mặt của nền thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm được thay thế hoặc trao đổi với các cation mà có mặt trong bể muối. Cần hiểu rằng trong một số phương án bể muối chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 , có thể được hóa lỏng bằng nhiệt hoặc theo cách khác được gia nhiệt ngoài pha về cơ bản là rắn.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “nền” và “vật phẩm” là các thuật ngữ tương đương, trừ khi được quy định theo cách khác, chỉ thủy tinh hoặc vật liệu thủy tinh-gốm có hình dạng hoặc dạng bất kỳ bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, các tấm, các lọ, và các vật phẩm thủy tinh ba chiều.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “cation” và “ion” được xem là các thuật ngữ tương đương, trừ khi được quy định theo cách khác. Các thuật ngữ “cation” và “ion” cũng có thể chỉ một hoặc nhiều cation. Trong khi các cation và các muối kali và natri được sử dụng trong các phương án, cần hiểu rằng tất cả các phương án của sáng chế không bị giới hạn ở các loại này. Phạm vi của sáng chế cũng bao gồm các muối và các ion kim loại khác, cụ thể là các cation và các muối của các kim loại kiềm, cũng như các muối và các ion của các kim loại hóa trị một khác.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “một cách chọn lọc” và “chọn lọc” được sử dụng để chỉ ái lực đối với sản phẩm hoặc cơ chế phản ứng được xúc tiến, sao cho sản phẩm hoặc cơ chế phản ứng cụ thể xảy ra đối với các sản phẩm hoặc các phản ứng tiềm năng khác.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “khả năng khuếch tán” chỉ tốc độ dòng mol của một loại do sự khuếch tán phân tử hoặc gradien nồng độ của loại cụ thể.

Như được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “dạng hạt” hoặc “được tạo hạt” chỉ chế phẩm chứa các mảnh hoặc hạt có thể phân biệt với các thành phần riêng rẽ.

Như được sử dụng ở đây, các dạng số ít “một” (“a,” “an” và “the”) bao gồm cả các dạng số nhiều trừ khi ngữ cảnh đó quy định rõ ràng theo cách khác. Do đó, ví dụ, viện dẫn đến “một” thành phần bao gồm các khía cạnh có hai hoặc nhiều thành phần này, trừ khi ngữ cảnh đó quy định rõ ràng theo cách khác.

Dưới đây, các phương án cụ thể sẽ được mô tả ở đây có tham khảo đến các hình vẽ. Phần mô tả dưới đây về các phương án chỉ có tính chất minh họa và không có ý định giới hạn việc áp dụng hoặc sử dụng của sáng chế theo cách nào. Hơn nữa, cần hiểu rằng các số tham chiếu giống nhau biểu thị các bộ phận tương ứng hoặc liên quan trên các hình vẽ khác nhau.

Các hình vẽ FIG. 1A và FIG. 1B mô tả dưới dạng biểu đồ bề muối 100 trong quy trình trao đổi ion trước khi và sau khi ngộ độc lithi. Bề muối 100 chứa các cation kim loại kiềm lớn hơn 120, mà sẽ được trao đổi với các cation kim loại kiềm nhỏ hơn, được mô tả là các cation lithi 130, có mặt trong nền có thể trao đổi ion 105. Khi các cation kim loại kiềm nhỏ hơn trong nền có thể trao đổi ion 105 được trao đổi với các cation kiềm lớn hơn có mặt trong bề muối 100, lớp ứng suất nén được tạo ra trong bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105. Lớp ứng suất nén này có thể ức chế cả sự hình thành vết nứt và lan truyền vết nứt.

Trong một số phương án, bề muối 100 có thể chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 . Trong một số phương án, bề muối 100 có thể chứa tổ hợp của KNO_3 và NaNO_3 . Tổ hợp của KNO_3 và NaNO_3 có thể được chọn trên cơ sở ứng dụng mong muốn. KNO_3 —khi so với NaNO_3 —chứa cation kim loại kiềm lớn hơn (tức là, K^+ so với Na^+) mà sẽ dễ dàng trao đổi hơn với các cation kim loại kiềm lớn hơn trong nền thủy tinh, như Na^+ . Tương tự như vậy, NaNO_3 —khi so với KNO_3 —chứa cation kim loại kiềm nhỏ hơn (tức là, Na^+ so với K^+) mà dễ dàng trao đổi hơn với các cation kim loại kiềm nhỏ hơn trong nền thủy tinh. Do đó, trong một số phương án, các nồng độ của KNO_3 và NaNO_3 trong bề muối có thể được làm cân bằng trên cơ sở chế phẩm của nền có thể trao đổi ion 105 để tạo ra quy trình trao đổi ion mà làm tăng cả CS và DOL trong nền có thể trao đổi ion 105. Ví dụ, bề muối 100 có thể chứa nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 40 %mol và nhỏ hơn hoặc bằng 95 %mol KNO_3 , và từ lớn hơn hoặc bằng 5 %mol và nhỏ hơn hoặc bằng 60 %mol NaNO_3 . Trong một số phương án, bề muối 100 có thể chứa nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 45 %mol đến nhỏ hơn hoặc bằng 50 %mol KNO_3 , và từ lớn hơn hoặc bằng 50 %mol đến nhỏ hơn hoặc bằng 55 %mol NaNO_3 . Trong một số phương án, bề muối 100 có thể chứa nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 75 %mol KNO_3 đến nhỏ hơn hoặc bằng 95 %mol KNO_3 và từ lớn hơn hoặc bằng 5 %mol NaNO_3 đến nhỏ hơn hoặc bằng 25 %mol NaNO_3 . Trong một số phương án, bề muối 100 có thể chứa lớn hơn hoặc bằng 45 %mol KNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 67 %mol KNO_3 , và lớn hơn hoặc bằng 33 %mol NaNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 55 %mol NaNO_3 .

Trong một số phương án, quy trình trao đổi ion có thể được xúc tiến bằng cách gia nhiệt bề muối 100. Nếu nhiệt độ bề muối 100 tăng lên quá nhiều, có thể khó kiểm soát một cách thích hợp quy trình trao đổi ion và DOL có thể tăng lên quá nhanh mà không

thu được CS tốt. Do đó, theo một số phương án, bể muối 100 có thể được gia nhiệt đến nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 360°C và nhỏ hơn hoặc bằng 430°C . Trong một số phương án, bể muối 100 có thể được gia nhiệt đến nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 360°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 390°C , hoặc lớn hơn hoặc bằng 375°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 385°C , hoặc lớn hơn hoặc bằng 378°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 383°C , hoặc lớn hơn hoặc bằng 410°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 430°C . Theo cách khác, bể muối 100 có thể được gia nhiệt đến nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 400°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 430°C , hoặc lớn hơn hoặc bằng 425°C đến nhỏ hơn hoặc bằng 435°C . Bể muối 100 có thể được gia nhiệt đến nhiệt độ 380°C hoặc đến nhiệt độ 420°C .

Trong một số phương án, trước, trong, hoặc sau quy trình trao đổi ion, bể muối 100 có thể có độ pH nằm trong khoảng từ nhỏ hơn hoặc bằng 10 đến lớn hơn hoặc bằng 6, khi được đo bằng cách hòa tan 5 % trọng lượng muối nóng chảy trong dung dịch nước và đo độ pH ở nhiệt độ phòng (nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 25°C , ví dụ như 21°C). Trong một số phương án, bể muối 100 có thể là bazơ hoặc kiềm, có nghĩa là bể muối có thể có độ pH lớn hơn 7 ở 25°C . Trong một số phương án, bể muối 100 có thể có độ pH nằm trong khoảng từ nhỏ hơn hoặc bằng 10 đến lớn hơn hoặc bằng 7,5 hoặc từ nhỏ hơn hoặc bằng 10 và lớn hơn hoặc bằng 8, hoặc từ nhỏ hơn hoặc bằng 10 và lớn hơn hoặc bằng 9, khi được đo bằng cách hòa tan 5 % trọng lượng muối nóng chảy trong dung dịch nước và đo độ pH ở nhiệt độ phòng.

Mặc dù các hình vẽ FIG. 1A và FIG. 1B thể hiện nền có thể trao đổi ion 105 được ngâm hoàn toàn trong bể muối 100, cần hiểu rằng trong các phương án, chỉ một phần của nền có thể trao đổi ion 105 được cho tiếp xúc với bể muối 100. Nền có thể trao đổi ion 105 có thể được cho tiếp xúc với muối nóng chảy bằng việc ngâm trong bể muối 100, hoặc bằng cách phun, nhúng, hoặc các phương pháp tương tự khác nhằm cho nền có thể trao đổi ion 105 tiếp xúc với bể muối 100. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được nhúng ngập hoàn toàn trong bể muối 100 hoặc chỉ một phần của nền có thể trao đổi ion 105 có thể được nhúng ngập trong bể muối 100. Nền có thể trao đổi ion 105 có thể được cho tiếp xúc với bể muối 100 nhiều lần, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, nhúng nền có thể trao đổi ion 105 vào trong bể muối 100.

Ít nhất một phần của nền có thể trao đổi ion 105 có thể được cho tiếp xúc với bể muối 100 trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 giờ. Ít nhất một

phần của nền có thể trao đổi ion 105 có thể được cho tiếp xúc với bể muối 100 trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 48 giờ, hoặc từ 1 phút đến 24 giờ, hoặc từ 10 phút đến 24 giờ, hoặc từ 10 phút đến 2 giờ. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được cho tiếp xúc với bể muối 100 trong thời gian khoảng từ 5 giờ đến 40 giờ, hoặc từ 5 giờ đến 20 giờ, hoặc trong khoảng thời gian từ 8 giờ đến 24 giờ. Trong một số phương án, ít nhất một phần của nền có thể trao đổi ion 105 có thể được cho tiếp xúc với bể muối 100 trong một khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 10 phút đến 1 giờ, hoặc 10 phút đến 30 phút, hoặc từ 1 giờ đến 3 giờ.

Trong các phương án, nền có thể trao đổi ion 105 là nền hoặc vật phẩm thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm. Trong một số phương án, nền thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm có thể chứa thủy tinh nhôm silicat kiềm hoặc nhôm bosilicat kiềm. Ví dụ, theo một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được tạo thành từ chế phẩm thủy tinh chứa lớn hơn hoặc bằng 50 %mol SiO_2 và nhỏ hơn hoặc bằng 80 %mol SiO_2 , lớn hơn hoặc bằng 0 %mol B_2O_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol B_2O_3 , lớn hơn hoặc bằng 5 %mol Al_2O_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 30 %mol Al_2O_3 , lớn hơn hoặc bằng 2 %mol Li_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 25 %mol Li_2O , lớn hơn hoặc bằng 0 %mol Na_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 15 %mol Na_2O , MgO với lượng lớn hơn hoặc bằng 0 %mol và MgO với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol, ZnO với lượng lớn hơn hoặc bằng 0 %mol và ZnO nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol, lớn hơn hoặc bằng 0 %mol SnO_2 và nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol SnO_2 , và lớn hơn hoặc bằng 0 %mol P_2O_5 và nhỏ hơn hoặc bằng 10 %mol P_2O_5 . Theo cách khác, nền có thể trao đổi ion có thể chứa lớn hơn hoặc bằng 60 %mol SiO_2 và nhỏ hơn hoặc bằng 75 %mol SiO_2 , lớn hơn hoặc bằng 0 %mol B_2O_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 3 %mol B_2O_3 , lớn hơn hoặc bằng 10 %mol Al_2O_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 25 %mol Al_2O_3 , lớn hơn hoặc bằng 2 %mol Li_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 15 %mol Li_2O , lớn hơn hoặc bằng 0 %mol Na_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 12 %mol Na_2O , MgO với lượng lớn hơn hoặc bằng 0 %mol và MgO với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol, ZnO với lượng lớn hơn hoặc bằng 0 %mol và ZnO nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol, lớn hơn hoặc bằng 0 %mol SnO_2 và nhỏ hơn hoặc bằng 1 %mol SnO_2 , và lớn hơn hoặc bằng 0 %mol P_2O_5 và nhỏ hơn hoặc bằng 5 %mol P_2O_5 . Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể không chứa B_2O_3 , P_2O_5 , MgO , ZnO , SnO_2 , hoặc các tổ hợp của chúng. Cần hiểu rằng chế phẩm thủy tinh nêu trên là một phương án của chế phẩm thủy tinh mà có thể được sử dụng trong quy trình trao đổi ion

và các chế phẩm thủy tinh chứa lithi khác để sử dụng với các phương pháp được mô tả ở đây cũng được dự tính và có thể sử dụng.

Như đã nêu, trong các phương án, nền có thể trao đổi ion 105 chứa các cation lithi 130. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể chứa lớn hơn hoặc bằng 2,0 %mol Li_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 25 %mol Li_2O . Trong các phương án khác, nền có thể trao đổi ion 105 có thể chứa nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 2,0 %mol Li_2O đến nhỏ hơn hoặc bằng 15 %mol Li_2O , hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 2,0 %mol Li_2O đến nhỏ hơn hoặc bằng 10 %mol Li_2O , hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 2,5 %mol Li_2O đến nhỏ hơn hoặc bằng 10 %mol Li_2O . Trong các phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể chứa nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 5,0 %mol Li_2O đến nhỏ hơn hoặc bằng 15 %mol Li_2O , hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 5,0 %mol Li_2O đến nhỏ hơn hoặc bằng 10 %mol Li_2O , hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 5,0 %mol Li_2O đến nhỏ hơn hoặc bằng 8 %mol Li_2O .

Lượng lithi có mặt trong nền có thể trao đổi ion 105 có thể cho phép quy trình trao đổi ion diễn ra ở tốc độ nhanh hơn khi so với các quy trình trao đổi ion của các nền có thể trao đổi ion khác mà không chứa lithi. Trong một số phương án, lithi có thể khuếch tán dễ dàng từ nền thủy tinh hoặc thủy tinh-gốm và đi vào trong bề muối 100 hơn các cation kim loại kiềm khác. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể khuếch tán các cation lithi 130 từ nền này với tốc độ lớn hơn hoặc bằng 1,000 micromet vuông mỗi giờ ($\mu\text{m}^2/\text{giờ}$). Nền có thể trao đổi ion 105 có thể khuếch tán các cation lithi 130 từ nền này với tốc độ lớn hơn hoặc bằng 1,500 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$, lớn hơn hoặc bằng 1,800 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$, lớn hơn hoặc bằng 2,000 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$, lớn hơn hoặc bằng 2,200 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$, hoặc lớn hơn hoặc bằng 2,500 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$. Trong mỗi phương án trong số các phương án nêu trên, nền có thể trao đổi ion 105 có thể khuếch tán các cation lithi 130 với tốc độ nhỏ hơn hoặc bằng 8,000 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$, như nhỏ hơn hoặc bằng 6,000 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$ hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 4,000 $\mu\text{m}^2/\text{giờ}$. Mặc dù tốc độ khuếch tán đã được mô tả ở đây là sử dụng lithi, cần hiểu rằng tốc độ khuếch tán của cation kim loại kiềm bất kỳ có thể được điều chỉnh.

Tốc độ khuếch tán nhanh của các cation lithi 130 từ nền có thể trao đổi ion 105 vào trong bề muối 100 có thể cho phép sự trao đổi ion giữa nền có thể trao đổi ion 105 và bề muối 100 dài hơn và do đó là sâu hơn. Tốc độ khuếch tán của các cation lithi 130 trong quy trình trao đổi ion có thể chi phối tốc độ tại đó nền có thể trao đổi ion 105 được gia cường (bằng cách làm tăng CS và DOL) và nhìn chung làm giảm thời gian của quy trình

trao đổi ion và/hoặc sự tiếp xúc với bể muối 100 để đạt được CS và/hoặc DOL cụ thể. Do vậy, trong một số phương án, có thể mong muốn tốc độ khuếch tán cation lithi 130 cao để làm giảm thời gian cần thiết cho quy trình trao đổi. Tuy nhiên, trong một số phương án, có thể mong muốn tốc độ khuếch tán cation lithi 130 thấp để làm giảm hoặc ngăn chặn sự hình thành các khuyết tật bề mặt trên nền có thể trao đổi ion 105, do sự có mặt của các ion tăng lên trong bể muối 100 do tốc độ khuếch tán nhanh có thể có xu hướng lan truyền sự hình thành các tinh thể phosphat, mà điều này có thể tạo ra các khuyết tật bề mặt nhiều hơn, các khuyết tật bề mặt rõ hơn, hoặc cả hai.

Ví dụ, theo một phương án, các phương pháp làm giảm hoặc ngăn sự hình thành các tinh thể phosphat, các khuyết tật bề mặt, hoặc cả hai, có thể bao gồm việc sử dụng nền có thể trao đổi ion 105 với tốc độ khuếch tán ion thấp. Sự hình thành các tinh thể phosphat thường xảy ra ở cuối của quy trình trao đổi ion sau khi nồng độ của các cation lithi 130 có mặt trong bể muối 100 đã được tiêu tán. Các nền có thể trao đổi ion 105 với các tốc độ khuếch tán thấp, như tốc độ nhỏ hơn hoặc bằng $8,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ có thể làm cho sự trao đổi ion chậm hơn, nông hơn, điều này có thể làm giảm hoặc ngăn chặn sự hình thành tinh thể phosphat 247. Do vậy, trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể có tốc độ khuếch tán nhỏ hơn hoặc bằng $8,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ để ngăn sự hình thành các tinh thể phosphat 247 và có thể lớn hơn hoặc bằng $1,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ để cho phép nền có thể trao đổi ion 105 được gia cường một cách thích hợp trong quy trình trao đổi ion. Tốc độ khuếch tán có thể nằm trong khoảng từ $1,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ đến $6,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$, hoặc từ $2,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ đến $6,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$, hoặc từ $3,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ đến $5,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$. Trong một số phương án, tốc độ khuếch tán là $8,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ thì có thể đạt được độ sâu của lớp trao đổi ion là $400 \mu\text{m}$ trong 5 giờ, mà trong một số phương án, có thể là thời gian ngắn nhất cần thiết để đạt được sự gia cường thích hợp trong phản ứng trao đổi ion. Trong một số phương án, tốc độ khuếch tán là $1,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ thì có thể đạt được độ sâu của lớp trao đổi ion là $400 \mu\text{m}$ trong 40 giờ, mà trong một số phương án, là thời gian dài nhất cần thiết cho sự gia cường thích hợp trong phản ứng trao đổi ion.

Tốc độ khuếch tán có thể được đo dựa trên phương trình nêu dưới đây:

$$\text{Tốc độ khuếch tán } \left(\frac{\mu\text{m}^2}{\text{giờ}} \right) = \text{Độ sâu của lớp } (\mu\text{m}) \times \frac{\text{độ sâu của lớp } (\mu\text{m})}{\text{thời gian trôi qua } (\text{giờ}) \times 3,92}$$

Phương trình 1

Như đã nêu trên, lithi có thể khuếch tán dễ dàng từ nền có thể trao đổi ion 105 hơn các kim loại kiềm khác. Trong một số phương án, natri có thể khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion 105 với tốc độ nằm trong khoảng từ $100 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ đến $800 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$, hoặc từ $100 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ đến $600 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$, hoặc từ $200 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ đến $500 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, tốc độ khuếch tán của các cation lithi 130, các cation natri, hoặc cả hai, có thể được kiểm soát để ngăn ngộ độc và để làm giảm sự hình thành tinh thể muối trong bể muối 100. Trong một số phương án, nồng độ của các cation lithi 130, các cation natri, hoặc cả hai quá cao thì có thể làm cho muối nóng chảy sạch 101 bị ngộ độc hoặc tạo ra các tinh thể phosphat không mong muốn, mà điều này có thể gây ra các khuyết tật về chức năng và/hoặc thẩm mỹ.

Tiếp tục tham khảo FIG. 1A, nền có thể trao đổi ion 105 được ngâm trong bể muối 100 được mô tả dưới dạng biểu đồ. Trên FIG. 1A, bể muối 100 là bể muối nóng chảy chứa KNO_3 và NaNO_3 , như được mô tả trên đây. Bể muối 100 có muối nóng chảy sạch 101 và bao gồm các cation kim loại kiềm lớn hơn 120. Muối được coi là “sạch” khi bể muối 100 chưa bị ngộ độc bởi các cation kim loại kiềm nhỏ hơn, như các cation lithi 130, mà có thể khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion 105 và vào trong bể muối 100 để làm ngộ độc muối nóng chảy sạch 101. Trong một số phương án, các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 có thể chứa kali, natri, hoặc các tổ hợp của chúng, mà có thể được phân ly từ KNO_3 và NaNO_3 có mặt trong bể muối 100.

Trong một số phương án, các muối phosphat như trinati phosphat có thể được bổ sung vào bể muối 100 để làm kết tủa các cation lithi 130 dư khi các cation lithi 130 trao đổi ra khỏi nền có thể trao đổi ion 105. Muối phosphat có thể có mặt trong bể muối 100 trước khi nền có thể trao đổi ion 105 được cho tiếp xúc với bể muối 100 hoặc muối phosphat có thể được bổ sung vào bể nóng chảy sau khi ít nhất một nền có thể trao đổi ion 105 đã tiếp xúc với bể muối nóng chảy 100, hoặc, trong một số phương án là cả hai. Muối phosphat có thể làm kết tủa các cation lithi 130 để ngăn muối nóng chảy sạch 101 không bị ngộ độc do có nồng độ lithi quá cao. Tuy nhiên, sau khi các cation lithi 130 kết tủa, phosphat dư có mặt trong bể muối 100 có thể tạo ra các tinh thể muối, các tinh thể này có thể dính vào bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105. Các tinh thể phosphat có thể tương tác với nền có thể trao đổi ion 105, làm cho các cation kali, ưu tiên là có thể được chọn bởi các anion phosphat, khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion 105, trong khi các

cation natri khuếch tán vào trong nền có thể trao đổi ion. Nồng độ của các cation natri tăng lên trong nền có thể trao đổi ion 105 có thể tạo ra lỗm trong nền có thể trao đổi ion 105 gây ra bởi sự chênh lệch thế tích giữa các cation các cation natri và kali.

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, trong một số phương án, các khuyết tật bề mặt, như các vết lõm và các phần nhô ra, có thể gây ra bởi các tinh thể liên kết với nền có thể trao đổi ion 105 sau xử lý trao đổi ion. Các khuyết tật bề mặt này có thể quan sát bằng mắt thường có sử dụng hoặc không sử dụng các kính phóng to (như kính hiển vi) hoặc quy trình kiểm tra ánh sáng màu xanh lá cây. Các tinh thể có thể liên kết với nền có thể trao đổi ion 105 và lưu lại trên nền có thể trao đổi ion 105 sau khi được loại khỏi bề muối 100. Khi muối còn dư từ bề muối 100 ngụy đi trên nền có thể trao đổi ion 105, các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 có mặt trong các tinh thể có thể trao đổi với các kim loại kiềm nhỏ hơn như các cation lithi 130 có mặt trong nền có thể trao đổi ion 105. Khi các kim loại kiềm trao đổi, ứng suất cục bộ có thể được tạo thành trong nền có thể trao đổi ion 105, tạo ra chênh lệch kích thước trong bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105. Khi các tinh thể được loại khỏi nền có thể trao đổi ion 105 (như bằng cách rửa nền có thể trao đổi ion 105 bằng nước), các vết lõm nhỏ có thể giữ lại trong bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105 gây ra bởi sự trao đổi của các cation từ tinh thể vào trong nền. Nếu bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105 mỏng, như độ dày nhỏ hơn hoặc bằng 100 μm , khi các tinh thể được loại khỏi nền có thể trao đổi ion 105, các khoảng trống để lại bởi các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 có thể bị ép qua bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105 để tạo thành các phần nhô ra trên bề mặt đối diện của nền có thể trao đổi ion 105.

FIG. 1B mô tả dưới dạng biểu đồ muối nóng chảy bị ngộ độc 102. Bề muối 100 được coi như đã bị “ngộ độc,” khi các cation lithi 130 đã khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion 105 vào trong bề muối 100 sao cho muối nóng chảy bị ngộ độc 102 chứa các cation lithi 130 với nồng độ tăng lên. Các cation lithi 130 có mặt trong bề muối 100 có nồng độ lớn hơn 2 % trọng lượng sẽ làm giảm CS và DOL của nền có thể trao đổi ion 105 khi so với nền có thể trao đổi ion 105 trong bề muối 100 có nồng độ của các cation lithi nhỏ hơn hoặc bằng 2 % trọng lượng, như muối nóng chảy sạch 101, vì việc tăng các cation lithi 130 trong muối nóng chảy làm chậm quy trình trao đổi ion. Cụ thể hơn, bề muối có thể bị ngộ độc bởi các cation lithi theo thời gian làm cho các đặc tính trao đổi ion của bề giảm sút theo thời gian và các đặc tính độ bền (bao gồm CS và DOL) của các

nền có thể trao đổi ion được xử lý trong bể muối thay đổi, tạo ra các thuộc tính sản phẩm không nhất quán trong thời gian vận hành sản xuất.

Bây giờ tham khảo phương án được thể hiện trên FIG. 2A, bể muối 200 với muối nóng chảy bị ngộ độc 202 chứa nhiều hơn 2 % trọng lượng các cation lithi 230 trong muối nóng chảy bị ngộ độc 202. Bể muối 200 chứa các cation kim loại 220 tương tự như bể muối 100 và các cation kim loại kiềm lớn hơn 120, như được mô tả trên đây với sự tham khảo các hình vẽ FIG.1A và FIG.1B. Trên FIG. 2A, muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 200 để tái sinh muối nóng chảy bị ngộ độc 202. Như đã nêu, muối phosphat 240 có thể được bổ sung trước khi hoặc sau khi nền có thể trao đổi ion 205 được cho tiếp xúc với bể muối 200. Muối phosphat 240 chứa cation và anion mà tan trong bể muối và phân ly để tạo ra các anion PO_4^{3-} và các cation (bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, các ion natri hoặc kali). Các anion PO_4^{3-} hòa tan có mặt trong bể muối 200 phản ứng với và làm kết tủa chọn lọc các cation lithi hòa tan 230, ưu tiên phản ứng với các cation lithi 230 trong các phản ứng tiềm năng khác, như phản ứng với các cation natri hoặc các cation kali trong bể muối 200. Phản ứng kết tủa chọn lọc tạo ra Li_3PO_4 và Li_2NaPO_4 và LiNa_2PO_4 không tan, và tạo ra các cation bổ sung (bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các cation natri và kali) trong bể muối 200, điều này hỗ trợ thêm quy trình trao đổi ion giữa nền có thể trao đổi ion 205 và bể muối 200.

Để hoàn thành việc kết tủa chọn lọc các cation lithi 230, trong một số phương án, muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 200 để cho bể muối chứa lớn hơn hoặc bằng 0,10 % trọng lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 % trọng lượng muối phosphat 240. Trong các phương án, bể muối 100 có thể chứa muối phosphat 240 với lượng nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,50 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 % trọng lượng, từ lớn hơn hoặc bằng 0,50 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 1,0 % trọng lượng, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 0,10 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 % trọng lượng. Trong các phương án khác, bể muối 200 có thể chứa muối phosphat 240 với lượng nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,10 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 1,0 % trọng lượng, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 1,0 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 5,0 % trọng lượng.

Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể chứa Na_3PO_4 , K_3PO_4 , Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$,

hoặc các tổ hợp của chúng. Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể chứa Na_3PO_4 , hoặc có thể chứa K_3PO_4 , hoặc có thể chứa tổ hợp của Na_3PO_4 và K_3PO_4 . Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể chứa trinati phosphat khan (Na_3PO_4), chất này có thể chứa nước với lượng 10% hoặc nhỏ hơn và có thể có độ tinh khiết hóa học ít nhất 97% hoặc cao hơn. Trinati phosphat có thể sẵn có trên thị trường dưới dạng trinati orthophosphat khan do Shifang Zhixin Chemical Co. Ltd., tại China sản xuất, hoặc Prayon Inc., tại Mỹ (Augusta, GA) sản xuất. Trong một số phương án, nồng độ của phosphat trong bể muối 200 có thể lớn hơn hoặc bằng 50 phần triệu (ppm) phosphat và nhỏ hơn hoặc bằng 1,000 ppm phosphat. Nồng độ của phosphat trong bể muối 200 có thể nằm trong khoảng từ 500 ppm đến 1,000 ppm phosphat hoặc 250 ppm đến 750 ppm phosphat.

FIG. 2B thể hiện phương án của bể muối 200 với muối nóng chảy được tái sinh 211. Cụ thể là, bể muối 200 đã được tái sinh bằng cách bổ sung muối phosphat 240 kết quả là làm kết tủa các cation lithi 230 ra khỏi bể muối 200 dưới dạng lithi phosphat (Li_3PO_4) không tan 250. Do đó, nồng độ của các cation lithi 230 được hòa tan trong bể muối 200 không lớn hơn 2 % trọng lượng trong muối nóng chảy được tái sinh 211. Có nghĩa là, muối phosphat 240 đã làm kết tủa chọn lọc các cation lithi 230 để tạo ra lithi phosphat không tan 250, làm giảm các cation lithi 230 được hòa tan trong bể muối 200 đến nhỏ hơn 2 % trọng lượng. Việc phân ly các cation kim loại kiềm (như natri hoặc kali) từ muối phosphat 240 theo hướng ưu tiên sự hình thành muối lithi phosphat 250 cũng tạo ra bể muối 200 với nhiều cation kim loại được hòa tan 220 hơn các cation này sau đó được trao đổi vào nên có thể trao đổi ion 205. Muối nóng chảy được tái sinh 211 được phân biệt với muối nóng chảy sạch 101 của FIG. 1A, ở chỗ muối nóng chảy sạch 101 không có các cation lithi 130 có mặt trong bể muối 100, trong khi đó muối nóng chảy được tái sinh 211 có thể có các cation lithi 230 với lượng bằng hoặc lớn hơn 0 % trọng lượng nhưng nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 % trọng lượng có mặt trong bể muối 200. Các cation lithi 230 có mặt trong bể muối 200 có thể phản ứng với các anion nitrat NO_3^- có mặt trong bể muối 200 để tạo ra lithi nitrat. Trong một số phương án, nồng độ của lithi nitrat trong bể muối 200 có thể lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2 % trọng lượng. Trong một số phương án, nồng độ lithi nitrat có thể nhỏ hơn 1,5 % trọng lượng hoặc nhỏ hơn 1 % trọng lượng, như nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 % trọng lượng hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 1 % trọng lượng trong bể muối

200. Trong một số phương án, nồng độ lithi nitrat trong bể muối 100 có thể lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,5 % trọng lượng, lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 % trọng lượng, hoặc lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 0,05 % trọng lượng. Theo cách khác, nồng độ lithi nitrat trong bể muối 200 có thể nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,5 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 2 % trọng lượng, hoặc từ lớn hơn hoặc bằng 0,1 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 % trọng lượng.

Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 sao cho nồng độ của muối phosphat 240 nhỏ hơn hoặc bằng nồng độ của các cation lithi 130 có mặt trong bể muối 200. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, trong một số phương án, các muối phosphat dư 240 có thể tạo ra các tinh thể trên bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105. Các tinh thể này có thể lan truyền các khuyết tật trên bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105, mà điều này có thể không mong muốn. Bằng cách duy trì nồng độ của muối phosphat 240 bằng hoặc nhỏ hơn nồng độ của các cation lithi 130, có thể làm giảm hoặc ngăn chặn việc tạo ra các khuyết tật bề mặt. Điều này sẽ được thảo luận tiếp dưới đây với sự tham khảo các hình vẽ từ FIG. 4 đến FIG. 6.

Trong các phương án, bể muối 200 có thể được sử dụng trong ít nhất 300 giờ trước khi muối nóng chảy được tái sinh 211 cần được thay. Trong các phương án khác, bể muối 200 có thể được sử dụng trong ít nhất 100 giờ, 150 giờ, 175 giờ, 200 giờ, 250 giờ, hoặc 400 giờ trước khi muối nóng chảy được tái sinh 211 cần được thay.

Như được thể hiện trong các phương án được mô tả bởi các hình vẽ FIG. 2A và FIG. 2B, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào “đỉnh” bể muối 200 mà không có nền có thể trao đổi ion 205 có mặt trong bể. Ví dụ, trong các phương án, bể muối bị ngộ độc có thể được tạo đỉnh giữa các chu trình trao đổi ion. “Việc tạo đỉnh” bể muối 200 chỉ việc bổ sung muối phosphat vào bể muối bị ngộ độc. Trong các phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung với các lượng nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng 0,10 % trọng lượng đến nhỏ hơn hoặc bằng 10,0 % trọng lượng. Trong một số phương án, bể muối 200 có thể được tạo đỉnh trước khi nền có thể trao đổi ion 250 được cho tiếp xúc với bể muối 200, hoặc sau khi nền có thể trao đổi ion được cho tiếp xúc với bể muối 200, hoặc cả hai. Ví dụ, trong một số phương án, bể muối 200 chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 được gia nhiệt và được cho tiếp xúc với nền có thể trao đổi ion 205.

Ứng suất nén của nền có thể trao đổi ion thứ nhất 205 có thể được đo thông qua các kỹ thuật bất kỳ đã biết trong lĩnh vực công nghiệp này. Khi quy trình trao đổi ion bắt đầu, các cation lithi 130 có thể bắt đầu khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion 205, gây ngộ độc bể muối 200. Khi bể muối 200 tăng các cation lithi gây ngộ độc 130, ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion tiếp theo 205 được tạo ra bằng cách cho nền tiếp xúc với bể bị ngộ độc có thể bắt đầu để làm giảm khi so với ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion được tạo ra bằng cách cho các nền tiếp xúc với bể không bị ngộ độc. Khi mà các nền có thể trao đổi ion được xử lý tiếp theo 205 được tạo ra bằng cách cho nền tiếp xúc với bể muối bị ngộ độc 200 có ứng suất nén thấp hơn giá trị nhất định so với các nền có thể trao đổi ion được xử lý bằng cách cho tiếp xúc với bể không bị ngộ độc, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể này. Trong một số phương án, các nền có thể trao đổi ion 205 được loại khỏi bể muối 200, bể muối 200 có thể được tạo đỉnh với các muối phosphat 240 để làm giảm bớt các cation lithi gây ngộ độc 130 bằng cách làm kết tủa chọn lọc lithi trong bể này thành cặn, cặn này sau đó có thể được loại khỏi bể này.

Trong một số phương án, ít nhất một nền có thể trao đổi ion 205 có thể được loại khỏi bể muối 200 khi ứng suất nén của nền có thể trao đổi ion tiếp theo 205 được tạo ra bằng cách cho nền tiếp xúc với bể muối bị ngộ độc được đo là nằm trong khoảng từ 40 đến 70 MPa thấp hơn ứng suất nén của nền có thể trao đổi ion thứ nhất 205 được tạo ra ban đầu bằng cách cho nền tiếp xúc với bể muối không bị ngộ độc 200 trước khi ngộ độc lithi. Trong một số phương án, muối phosphat có thể được bổ sung vào bể khi ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion tiếp theo đo được là nằm trong khoảng từ 50 đến 70 MPa thấp hơn ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion 205 được tạo ra ban đầu bằng các bể muối không ngộ độc 200, hoặc từ 50 đến 60 MPa, hoặc từ 40 đến 60 MPa thấp hơn ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion 205 được tạo ra ban đầu bằng các bể muối không ngộ độc 200. Tương tự, nếu bể muối 200 ban đầu chứa muối phosphat 240 trước khi nền có thể trao đổi ion 205 được cho tiếp xúc với bể muối 200, muối phosphat thứ hai có thể được bổ sung vào bể muối khi ứng suất nén của nền có thể trao đổi ion 205 đang được xử lý trong bể muối 200 chứa các cation lithi được khuếch tán 130 nằm trong khoảng từ 40 đến 70 MPa nhỏ hơn ứng suất nén của nền được xử lý trong bể muối mà không chứa các cation lithi được khuếch tán. Trong một số phương án, muối phosphat có thể được bổ sung khi ứng suất nén nằm trong khoảng từ 50 đến 70 MPa thấp hơn ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion 205 được tạo ra ban đầu bằng các bể muối không

ngộ độc 200, hoặc từ 50 đến 60 MPa, hoặc từ 40 đến 60 MPa thấp hơn ứng suất nén của các nền có thể trao đổi ion 205 được tạo ra ban đầu bằng các bể muối không ngộ độc 200. Trong các phương án này, muối phosphat thứ hai có thể có chế phẩm giống nhau hoặc chế phẩm khác nhau khi muối phosphat ban đầu chứa trong bể muối.

Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 khi CS của nền có thể trao đổi ion 205 được xử lý trong bể muối bị ngộ độc 200 chứa các cation lithi được khuếch tán 130 (dưới đây được đề cập là “CS thứ hai”) nằm trong khoảng từ 10 MPa đến 70 MPa thấp hơn CS của nền được trao đổi ion tương tự trong bể muối không bị ngộ độc 200 trước khi khuếch tán các cation lithi 130 (dưới đây được đề cập là “CS thứ hai”). Các cation lithi 130 có thể được làm kết tủa chọn lọc từ bể muối 200 khi nền có thể trao đổi ion 205 có ứng suất nén nằm trong khoảng từ 10 MPa đến 70 MPa nhỏ hơn ứng suất nén của nền có thể trao đổi ion tương tự 205 được xử lý trong bể muối 200 mà không chứa các cation lithi được khuếch tán. Để làm kết tủa các cation lithi 130, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 khi CS thứ hai trung bình nằm trong khoảng từ xấp xỉ 50 đến 60 MPa, hoặc từ 30 đến 40 MPa, hoặc từ 45 đến 55 MPa thấp hơn CS thứ nhất của nền có thể trao đổi ion 205. Trong các phương án khác, muối phosphat 240 có thể được bổ sung khi CS thứ hai trung bình nằm trong khoảng từ xấp xỉ 20 đến 30 MPa, hoặc từ 30 đến 50 MPa, hoặc từ 40 đến 45 MPa, hoặc từ 45 đến 50 MPa thấp hơn CS thứ nhất.

Trong một số phương án, muối phosphat 240, như TSP, có thể được bổ sung vào bể muối 200 cho đến khi CS thứ hai nằm trong khoảng từ 10 đến 20 MPa của CS thứ nhất của nền có thể trao đổi ion không bị ngộ độc 205. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, bằng cách không bổ sung đủ TSP để đưa CS trở lại về mức ban đầu trong nền có thể trao đổi ion không bị ngộ độc 205 có thể hỗ trợ việc làm giảm hoặc ngăn sự hình thành các tinh thể phosphat 247. Trong một số phương án, các muối phosphat 240 có thể được bổ sung cho đến khi CS thứ hai nằm trong khoảng từ 15 đến 25 MPa của CS ban đầu của nền có thể trao đổi ion 205, hoặc cho đến khi CS nằm trong khoảng từ 5 đến 10 MPa, hoặc nằm trong khoảng từ 15 đến 20 MPa, hoặc nằm trong khoảng từ 10 đến 15 MPa, hoặc nằm trong khoảng từ 15 đến 25 MPa của CS thứ nhất của nền có thể trao đổi ion không bị ngộ độc 205. Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 để duy trì CS nằm trong khoảng từ 10 đến 50 MPa thấp hơn CS

thứ nhất của nền có thể trao đổi ion 205. Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 100 để duy trì CS thứ hai nằm trong khoảng từ 10 đến 40 MPa, hoặc từ 20 đến 50 MPa, hoặc từ 20 đến 40 MPa, hoặc từ 15 đến 45 MPa, hoặc từ 5 đến 40 MPa thấp hơn CS thứ nhất của nền có thể trao đổi ion không bị ngộ độc 205.

Lượng của các muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 100 có thể phụ thuộc vào nhiều yếu tố, bao gồm nền có thể trao đổi ion 105 và kích thước của bể muối 100. Trong một số phương án, việc bổ sung TSP với lượng 0,5 % trọng lượng có thể coi như bằng với mức độ khôi phục CS xấp xỉ 30 MPa. Do vậy, trong một số phương án, để bể muối 100 mà chứa xấp xỉ 1400 kg muối, 0,5 % trọng lượng của 1400 kg sẽ tương ứng với 7 kg TSP cần khôi phục CS của nền có thể trao đổi ion 105 bằng việc tăng CS lên khoảng 30 MPa.

Trong một số phương án, trước khi, trong khi, và/hoặc sau khi bổ sung muối phosphat 240, bể muối 100 có thể được kiểm tra về chất lượng trực quan. Nếu bể muối 200 vẫn vẫn đục, như từ khi bổ sung muối phosphat 240, nó có thể làm biến màu nền có thể trao đổi ion 205 và trong một số phương án, có thể tạo ra độ mờ trên nền có thể trao đổi ion 205. Các nền có thể trao đổi ion mờ hoặc bị biến màu 205 có thể không thích hợp để sử dụng trong các ứng dụng công nghiệp cụ thể. Trong một số phương án, bể muối 200 có thể được kiểm tra về chất lượng trực quan trước khi nền được trao đổi ion 205 được cho tiếp xúc với bể muối 200 để ngăn mờ và/hoặc biến màu.

Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 trong pha về cơ bản là rắn trước khi nền có thể trao đổi ion 205 được bổ sung vào bể muối 200. Ví dụ, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 dưới dạng bột, viên, viên nang, hoặc ở dạng hạt. Trong một số phương án, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 dưới dạng bột để tái sinh nhanh chóng bể muối 200 do tỷ lệ bề mặt-so với-thể tích của bột cao. Trong các phương án khác, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 200 dưới dạng viên nang để chìm nhanh chóng xuống đáy của bể muối 200. Các ưu điểm và các nhược điểm của việc bổ sung muối phosphat 240 ở dạng bột, viên, và viên nang sẽ được thảo luận tiếp dưới đây với sự tham khảo các hình vẽ. FIG.7 và FIG.16.

Sau khi muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 200, muối phosphat 240 có thể lắng trong bể muối 200. Một số muối phosphat 240 có thể hòa tan về cơ bản trong pha lỏng trong bể muối 200, điều này có thể cho phép xảy ra sự phân tầng giữa các cation lithi 230 và muối phosphat được hóa lỏng 240. Trong một số phương án, bể muối 200 có thể chứa cả muối phosphat lỏng 240 mà có thể phân ly thành các anion PO_4^{3-} và các cation, và muối phosphat rắn 240, mà có thể được lắng xuống đáy của bể muối 200 trước khi nền có thể trao đổi ion 205 được cho tiếp xúc với bể muối 200, sao cho để ngăn các khuyết tật không tạo ra trong nền có thể trao đổi ion 205. Trong một số phương án, muối phosphat được phân ly 240 có thể phân tầng và làm kết tủa chọn lọc các cation lithi 230. Trong các phương án, khi lithi phosphat 250 được làm kết tủa chọn lọc từ bể muối 200, muối phosphat 240 có thể chuyển trạng thái từ pha về cơ bản là rắn tại đáy của bể muối 200 thành pha về cơ bản là lỏng, phân ly thành các anion PO_4^{3-} và các cation để cho phép kết tủa chọn lọc tiếp tục với các cation lithi 230. Do đó, cần hiểu rằng pha lỏng của muối phosphat 240 có thể phản ứng với các cation lithi 230 trong pha lỏng để tạo ra lithi phosphat không tan (tức là, rắn) 250 mà có thể kết tủa từ bể muối 200.

Một số phương án còn bao gồm bước tạo ra lithi phosphat không tan 250 từ phản ứng kết tủa chọn lọc, như được thảo luận trên đây, và bước loại bỏ lithi phosphat không tan 250 từ bể muối 200. Trong một số phương án, các lithi phosphat 250 có thể lắng xuống đáy của bể muối 200, nơi mà lithi phosphat 250 có thể được làm sạch hoặc được loại bỏ bằng dụng cụ lọc, hoặc rây hoặc thiết bị lọc, hoặc được loại bỏ thông qua các phương tiện khác. Theo cách khác, lithi phosphat không tan 250 có thể giữ lại ở dưới đáy của bể muối 200.

Bây giờ tham khảo các hình vẽ FIG. 3A và FIG. 3B, bể muối 300 được mô tả dưới dạng biểu đồ trong khi tái sinh. FIG. 3A mô tả bể muối 300 với muối nóng chảy sạch 301 chứa muối phosphat 340 ngoài ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 . Nền có thể trao đổi ion 305 chứa các cation lithi 330 mà sẽ khuếch tán ra khỏi nền có thể trao đổi ion 305 và vào trong bể muối 300. Như được thể hiện trên FIG. 3B, do các muối phosphat 340 có mặt trong muối nóng chảy sạch 301, khi các cation lithi 330 khuếch tán từ nền có thể trao đổi ion 305, các cation lithi 330 sẽ được kết tủa chọn lọc bằng muối phosphat 340 để tạo ra lithi phosphat không tan 350 mà chìm xuống đáy của bể muối 300. Muối phosphat 340 làm kết tủa chọn lọc các cation lithi 330 đến nồng độ nhỏ hơn 2 % trọng lượng trong bể

muối 300, và muối nóng chảy sạch 301 của FIG. 3A trở thành muối nóng chảy được tái sinh 311 khi nồng độ cation lithi 330 lớn hơn hoặc bằng 0 % trọng lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 2 % trọng lượng các cation lithi 330.

Như được thể hiện trên các hình vẽ FIG. 3A và FIG. 3B, trong một số phương án, bể muối 300 không cần được tạo đỉnh, như được thảo luận trên đây. Trong một số phương án, muối phosphat 340 có thể được bổ sung vào bể muối 300 để tạo ra lithi phosphat 350 khi nồng độ cation lithi 330 tăng trong quy trình trao đổi ion. Điều này cho phép quy trình trao đổi ion xảy ra ở tốc độ nhanh hơn. Hơn nữa, nó cho phép muối nóng chảy được tái sinh 311 phải thay với tần suất thấp hơn.

Bây giờ tham khảo FIG. 4, hình vẽ dưới dạng biểu đồ của nền có thể trao đổi ion 105 trong bể muối 100 được mô tả. Khi muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 100, các cation lithi 130 có mặt trong bể muối 100 được kết tủa chọn lọc để tạo ra các lithi phosphat 250. Trong một số phương án, các lithi phosphat 250 có thể là lithi phosphat được trộn 242, như lithi natri phosphat, Li_2NaPO_4 hoặc LiNa_2PO_4 , hoặc các tổ hợp của chúng. Tốt hơn là, các cation lithi 130 liên kết với muối phosphat 240 qua các cation kim loại kiềm khác có mặt trong bể muối (như các cation kim loại 220). Tuy nhiên, khi nồng độ cation lithi 130 giảm bớt trong bể này, muối phosphat 240 có thể bắt đầu phản ứng với các cation kim loại kiềm khác có mặt trong bể muối, như các cation kim loại kiềm trung bình 140. Trong một số phương án, các cation kim loại kiềm trung bình 140 có thể lớn hơn các cation lithi 130 nhưng nhỏ hơn các cation kim loại kiềm lớn hơn 120. Các cation kim loại kiềm trung bình 140 có thể là Na^+ , K^+ , hoặc các kim loại kiềm khác như Rb^+ , Cs^+ , hoặc Fr^+ .

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, khi các cation lithi 130 được kết tủa ra khỏi bể muối 100, muối phosphat còn lại 240 có mặt trong bể muối 100 có thể được hút vào các cation kim loại kiềm trung bình 140 để tạo ra các muối phosphat kiềm 246. Các muối phosphat kiềm 246 có thể chứa trinatri phosphat ("TSP," Na_3PO_4) hoặc trikali phosphat (K_3PO_4). Các muối phosphat kiềm 246 có thể là chế phẩm giống nhau hoặc có thể là chế phẩm khác so với các muối phosphat được bổ sung ban đầu 240. Trong một số phương án, các muối phosphat kiềm 246 có thể không kết tủa xuống đáy của bể muối 100 như các lithi phosphat 250 và các muối phosphat kiềm 246. Đúng hơn là, trong một số phương án, thay vào đó các muối phosphat kiềm 246 có thể lưu lại trong bể muối 100.

Bây giờ tham khảo FIG. 5A, trong một số phương án, các muối phosphat kiềm 246 tạo thành các tinh thể phosphat 247, mà có thể gắn vào bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105, như được mô tả bởi mũi tên 249. Các tinh thể phosphat 247 có thể tích tụ để tạo ra “cặn” trong bể muối 100. Cặn này có thể là huyền phù đặc dạng lỏng chứa các tinh thể phosphat 247 và các chất gây ô nhiễm bề khác. Muối này có thể được phân tích định kỳ để xác định lượng và hàm lượng của cặn trong bể muối 100. Trong một số phương án, cặn có thể được loại khỏi bể muối 100 bằng phương pháp vật lý hoặc hóa học. Ví dụ, cặn có thể vật lý được hút khỏi bể này, hoặc cặn có thể được lọc khỏi bể này. Trong một số phương án, sự hình thành cặn có thể tỷ lệ với lượng muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 200. Ví dụ, trong một số phương án, 1 kg TSP có thể tạo ra khoảng 0,8 kg cặn. Sự không nhất quán về trọng lượng này có thể do sự trao đổi natri trong TSP đối với các cation lithi 130 mà có thể kết tủa để tạo ra Li_2NaPO_4 , LiNa_2PO_4 , Li_3PO_4 , hoặc các tổ hợp của chúng. Trong một số phương án, tốc độ mà ở đó muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 200 có thể tỷ lệ với tốc độ mà ở đó cặn có thể được loại khỏi bể muối 200.

Khi loại bỏ cặn, có thể cần thiết bổ sung muối bổ sung vào bể muối 100 để duy trì tỷ lệ muối thích hợp trong bể này. Trong một số phương án, muối có thể được bổ sung để khôi phục tỷ lệ của các muối trong bể muối 100 về tỷ lệ muối ban đầu. Ví dụ, nếu bể muối ban đầu chứa 49 %mol NaNO_3 và 51 %mol KNO_3 , và khi loại bỏ cặn một số muối bị mất khỏi bể mà tỷ lệ của muối bây giờ là 43 %mol NaNO_3 và 57 %mol KNO_3 , NaNO_3 có thể được bổ sung vào bể muối để làm tăng hàm lượng của NaNO_3 thêm 6 %mol. Điều này có thể tránh cho nồng độ muối không bị ảnh hưởng bởi quy trình trao đổi ion của nền có thể trao đổi ion 205, mà có thể gây ra các thay đổi không mong muốn về các tính chất của nền.

Vẫn tham khảo Fig. 5A, các cation kim loại kiềm trung bình 140 (như các cation natri) có mặt trong các muối phosphat kiềm 246 có thể bắt đầu trải qua quá trình trao đổi ion với nền có thể trao đổi ion 105 với các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 (như các cation kali) và các cation lithi còn lại bất kỳ 130 có mặt trong nền có thể trao đổi ion 105. Các cation kim loại kiềm trung bình 140 trong các tinh thể phosphat 247 có thể trao đổi vào trong bề mặt của nền, trong khi các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 và các cation lithi còn lại bất kỳ 130 có thể trao đổi ra khỏi nền và vào trong các tinh thể phosphat 247.

Trong khi các cation lithi 130 có thể tạo ra lithi phosphat không tan, Li_3PO_4 , hoặc lithi natri phosphat không tan, Li_2NaPO_4 , hoặc lithi dinatri phosphat không tan, LiNa_2PO_4 , và kết tủa, các cation kim loại kiềm lớn 120 có thể tạo ra các muối phosphat, (như trikali phosphat, K_3PO_4) mà giữ lại dưới dạng tinh thể phosphat 247.

Trên FIG. 5B, khi nền có thể trao đổi ion 105 được loại khỏi bề mặt muối 100, các tinh thể được loại khỏi nền có thể trao đổi ion 105, được mô tả bởi mũi tên 280. Các tinh thể có thể được loại bỏ 280 bằng cách rửa nền có thể trao đổi ion 105 bằng nước, như nước khử ion, hoặc bằng phương pháp thích hợp đã biết bất kỳ. Các tinh thể phosphat 247 bây giờ có thể chứa các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 và các cation lithi 130 được liên kết với các muối phosphat 240 để tạo ra, ví dụ, lithi natri phosphat Li_2NaPO_4 hoặc lithi dinatri phosphat LiNa_2PO_4 hoặc kali natri phosphat K_2NaPO_4 trong các tinh thể phosphat 247. Khi các tinh thể phosphat 247 được loại bỏ, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được lấy ra với bề mặt lõm ở đó các tinh thể phosphat 247 trước đây lưu trữ trên nền có thể trao đổi ion 105.

Như được thảo luận trước đây, khi các kim loại kiềm trao đổi giữa nền có thể trao đổi ion 105 và các tinh thể phosphat 247, sự chênh lệch về kích thước thể tích giữa các cation kim loại kiềm lớn hơn 120, các cation kim loại kiềm trung bình 140, và các cation lithi 130 có thể tạo ra ứng suất cục bộ trong nền có thể trao đổi ion 105. Ứng suất cục bộ có thể tạo ra sự chênh lệch kích thước trong bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105 và có thể tạo ra khuyết tật bề mặt với việc để lại lõm từ khoảng trống thể tích trước đây bị chiếm giữ bởi cation có kích thước lớn hơn. Lý tưởng là, quá trình trao đổi ion tạo ra lớp ứng suất nén đồng nhất trong nền có thể trao đổi ion 105 mà không có các vùng của các khu vực ứng suất cục bộ tập trung cao. Các vùng ứng suất cục bộ tập trung cao có thể tạo ra các khuyết tật trong nền có thể trao đổi ion 105, bao gồm các vết lõm và các phần nhô ra trong bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105.

Như được thể hiện trên FIG. 6, việc loại bỏ các tinh thể phosphat 247 có thể lộ ra các khuyết tật bề mặt 440 trên bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105, tạo ra nền được trao đổi ion khuyết tật 108, mà có thể không mong muốn. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, trong bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105, khoảng trống từ các kim loại kiềm lớn hơn (như các cation kim loại kiềm lớn hơn 120) có thể không được điền đầy hoàn toàn bằng các kim loại kiềm nhỏ hơn (như các cation kim loại kiềm trung

binh 140), và khi các tinh thể phosphat 247 được loại khỏi nền có thể trao đổi ion 105 các vết lõm nhỏ trong bề mặt của nền được trao đổi ion khuyết tật 108 có thể được tạo thành. Trong một số phương án, vết lõm bị tạo ra trong một bề mặt của nền có thể tạo ra phần nhô ra trên bề mặt đối diện của nền. Việc này có thể xảy ra đặc biệt là trong các nền mỏng, như các nền có độ dày nhỏ hơn hoặc bằng 100 μm , hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 150 μm , hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 75 μm , hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 50 μm .

Trong một số phương án, khuyết tật bề mặt 440 có thể là lõm hoặc phần nhô ra có chiều cao hoặc độ sâu lớn hơn hoặc bằng ít nhất 1,2 nm và chiều rộng hoặc chiều dài lớn hơn hoặc bằng ít nhất 0,005 mm. Khuyết tật bề mặt 440 có thể có chiều cao hoặc độ sâu nằm trong khoảng từ 1 nm đến 200 nm, hoặc từ 1 nm đến 100 nm, hoặc từ 1 nm đến 10 nm. Trong một số phương án, khuyết tật bề mặt 440 có thể có chiều cao hoặc độ sâu nằm trong khoảng từ 10 nm đến 50 nm, hoặc từ 100 nm đến 50 nm, hoặc từ 100 nm đến 200 nm. Khuyết tật bề mặt 440 có thể có chiều rộng hoặc chiều dài nằm trong khoảng từ 0,1 μm đến 5 μm , hoặc từ 0,1 μm đến 50 μm , hoặc từ 0,1 μm đến 0,5 mm. Trong một số phương án, khuyết tật bề mặt 440 có thể có chiều rộng hoặc chiều dài nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 mm, hoặc từ 0,05 đến 0,1 mm, hoặc từ 0,05 đến 0,5 mm, hoặc từ 0,001 đến 0,5 mm. Trong một số phương án, các khuyết tật bề mặt 440 có thể nhìn thấy bằng mắt thường không cần hỗ trợ phương tiện nhìn. Trong các phương án khác, các khuyết tật bề mặt 440 có thể chỉ nhìn thấy khi được đặt dưới ánh sáng màu xanh lá cây hoặc sử dụng kính hiển vi hoặc các kính phóng to khác.

Nhiều phương thức có thể được sử dụng để ngăn chặn hoặc làm giảm sự hình thành các khuyết tật bề mặt 440, các tinh thể phosphat 247, hoặc cả hai. Trong một số phương án, như đã nêu trên đây, có thể mong muốn làm hạn chế nồng độ của các muối phosphat 240 được bổ sung vào bể muối 100 sao cho nồng độ của các cation lithi 130 lớn hơn hoặc bằng nồng độ của muối phosphat 240 có mặt trong bể muối 100. Vì muối phosphat 240 sẽ ưu tiên hút các cation lithi 130, mà có thể làm kết tủa ra khỏi bể dưới dạng các lithi phosphat rắn 250, bằng cách hạn chế nồng độ của muối phosphat 240 có mặt trong bể đến nhỏ hơn hoặc bằng nồng độ của các cation lithi 130, các tinh thể phosphat 247 có thể không tạo thành, bằng cách đó ngăn các khuyết tật bề mặt 440. Trong khi phần nhỏ của muối phosphat 240 có thể vẫn phản ứng với các cation kim loại kiềm lớn hơn 120 và các cation kim loại kiềm trung bình 140 để tạo ra các tinh thể phosphat 247, lượng giảm đi

của các tinh thể phosphat có thể được rửa dễ dàng từ nền có thể trao đổi ion 105 mà không gây ra khuyết tật bề mặt có thể nhìn thấy, hoặc trong một số phương án, các khuyết tật bề mặt bất kỳ 440.

Phương án khác để làm giảm hoặc ngăn các tinh thể phosphat 247, các khuyết tật bề mặt 440, hoặc cả hai, bao gồm làm giảm lượng thời gian trong đó nền có thể trao đổi ion 105 tiếp xúc với muối phosphat 240. Ví dụ, sự hình thành các tinh thể phosphat 247, các khuyết tật bề mặt 440, hoặc cả hai, có thể được giảm đi hoặc được loại bỏ bằng cách hạn chế lượng thời gian trong đó nền có thể trao đổi ion 105 có mặt trong bể muối 100. Điều này có thể ngăn chặn sự hình thành các tinh thể phosphat 247 trong bể muối 100, hoặc có thể làm giảm nồng độ của các tinh thể phosphat 247 trong bể muối 100, cả hai việc này có thể làm giảm khả năng xảy ra việc các tinh thể phosphat 247 gắn trên bề mặt của nền có thể trao đổi ion 105.

Tương tự như vậy, sự hình thành các tinh thể phosphat 247, các khuyết tật bề mặt 440, hoặc cả hai, có thể được giảm đi hoặc được loại bỏ bằng cách làm nguội nhanh nền có thể trao đổi ion 105 khi được loại khỏi bể muối 100. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được làm nguội từ nhiệt độ bể muối 100 đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong thời gian nhỏ hơn 5 phút. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được làm nguội đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong thời gian nhỏ hơn 3 phút, hoặc nhỏ hơn 2 phút, hoặc nhỏ hơn 1 phút, hoặc nhỏ hơn 1 phút và 30 giây, hoặc nhỏ hơn 30 giây, hoặc nhỏ hơn 10 giây. Không có ý định bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, nếu nền có thể trao đổi ion 105 được làm nguội xuống đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong thời gian lớn hơn 5 phút, các tinh thể phosphat 247 có thể có khả năng kết tụ hoặc theo cách khác phát triển kích thước lớn hơn, điều này có thể làm lan truyền các khuyết tật bề mặt 440 nhiều hơn, các khuyết tật bề mặt dễ nhìn thấy hơn 440, hoặc cả hai. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được làm nguội từ nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 380°C đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 30 giây đến 3 phút, hoặc từ 30 giây đến 1 phút và 30 giây. Trong một số phương án, nền có thể trao đổi ion 105 có thể được làm nguội đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 phút đến 3 phút, hoặc từ 1 phút và 30 giây đến 3 phút, hoặc từ 45 giây đến 2 phút hoặc từ 2 phút đến 3 phút.

Ngoài ra, các tinh thể phosphat 247 có xu hướng tinh thể hóa ở các nhiệt độ thấp do độ tan của chúng thấp. Trong một số phương án, sự hình thành các tinh thể phosphat 247, các khuyết tật bề mặt 440, hoặc cả hai có thể được làm giảm hoặc được ngăn chặn bằng cách sử dụng bể muối 100 có nhiệt độ ít nhất 380°C, như ít nhất 400°C, 420°C, hoặc 450°C. Nhiệt độ bể muối 100 có thể phụ thuộc vào chế phẩm của nền có thể trao đổi ion 105.

Như đã nêu trên đây, phương pháp đưa muối phosphat 240 đến bể muối 100 có thể ảnh hưởng đến các phản ứng giữa các cation lithi 130 và muối phosphat 240, do đó tác động đến sự hình thành các tinh thể phosphat 247 hoặc sự thiếu của nó. Như được thể hiện trên FIG. 7, muối phosphat 240 có thể được bổ sung vào bể muối 100 dưới dạng bột 810, dạng viên 830, hoặc dạng viên nang 850. Như được sử dụng ở đây, “bột” chỉ các hạt khô mịn được tạo ra bằng cách nghiền, tán, hoặc phân rã chất rắn. Như được sử dụng ở đây, “viên” chỉ khối bột định hình được nén. Như được sử dụng ở đây, “viên nang” chỉ dạng vật chất, như bột, mà về cơ bản được bao và bọc bằng vỏ bao hoặc màng.

Thông thường, các chất dạng bột có thể được ưu tiên do tỷ lệ bề mặt-so với-thể tích cao điều này cho phép bột 810 phản ứng nhanh và hiệu quả với các chất phản ứng khác, như các cation lithi 130. Tuy nhiên, việc bổ sung bột 810 vào bể muối 100 có thể gây ra bể vẫn đục trong đó bột đã bị phân tầng do các hạt nhỏ riêng rẽ, khi bột có thể có xu hướng tạo ra bụi trong khi phân phối mà cần phải được kiểm soát trong khi dùng. Trong một số phương án, bể muối 100 bị vẫn đục có thể không thích hợp cho quy trình trao đổi ion, do nó có thể lan truyền các khuyết tật khác nhau trong nền có thể trao đổi ion 105. Bể muối 100 có thể giữ vẫn đục trong khoảng thời gian dài, như 6 giờ, 8 giờ, 10 giờ, một ngày hoặc ba ngày hoặc nhiều hơn, kéo dài quy trình và tăng thời gian và chi phí cần thiết cho xử lý nền có thể trao đổi ion 105. Thông thường, với các lý do này, viên 830 có thể được ưu tiên dùng, vì viên 830 có thể chìm xuống đáy của bể muối 100 mà không phân tầng và tạo ra vẫn đục trong bể muối 100. Tuy nhiên, viên 830 có thể không phản ứng nhanh với các cation lithi 130 do diện tích bề mặt của viên bị giảm đi so với bột 810.

Do vậy, trong một số phương án, viên nang 850 có thể được sử dụng để đưa muối phosphat 240 đến bể muối 100. Trong một số phương án, viên nang 850 có thể chứa các muối phosphat dạng bột 240 được bao bằng hỗn hợp muối. Trong một số phương án, hỗn hợp muối có thể chứa NaNO_3 , KNO_3 , hoặc cả hai. Khi đưa vào bể muối 100, viên nang

850 có thể chìm xuống đáy của bể muối 100 nơi mà muối được bao có thể hòa tan, giải phóng muối phosphat dạng bột bên trong 240 để phản ứng nhanh với các cation lithi 130 mà không phân tầng và gây ra vẩn đục bể muối 100.

Để điều chế viên nang 850, trong một số phương án, muối phosphat có thể được trộn với muối được bao. Các muối được trộn có thể trải qua gia nhiệt ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy của muối được bao sao cho muối được bao bắt đầu nóng chảy. Hỗn hợp muối được gia nhiệt có thể được làm nguội để tạo ra muối được bao phosphat, được đề cập là viên nang 850.

Tương tự, trong một số phương án, dạng hạt TSP có thể được sử dụng. Dạng hạt TSP có thể không tạo ra nhiều bụi trong khi phân phối và mặt khác có thể tránh cho bể không bị vẩn đục. TSP được tạo hạt có thể có cấu trúc thô mà lắng nhanh xuống bể này, và trong một số phương án, dạng hạt TSP có thể hòa tan dễ hơn bột được bao dựa trên kích thước và diện tích bề mặt của các hạt thô. Tuy nhiên, dạng hạt TSP có thể hấp thụ hơi ẩm nhanh hơn TSP được bao trong khi lưu kho.

Trong một số phương án, muối phosphat có thể là natri phosphat, như trinatri phosphat hoặc dinatri phosphat. Muối được bao có thể là muối nitrat, như kali nitrat hoặc natri nitrat. Muối được bao có thể được sử dụng ở dạng tinh thể, viên, hoặc dạng hạt mịn. Trong một số phương án, muối được bao có thể có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn muối phosphat, sao cho khi gia nhiệt muối được bao chảy ra và nóng chảy quanh muối phosphat về cơ bản là không nóng chảy để tạo ra viên nang 850. Trong một số phương án, muối nóng chảy có thể được làm nguội đến nhiệt độ phòng (21°C) hoặc có thể được làm nguội ở nhiệt độ đủ để tạo ra viên nang 850. Ví dụ, muối nóng chảy có thể được làm nguội đến nhiệt độ bất kỳ thấp hơn nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của muối được bao. Như được thể hiện dưới đây với sự tham khảo FIG. 17, trong một số phương án, viên nang 850 có thể phản ứng với các cation lithi 130 ở tốc độ gần như tốc độ của bột 810.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây minh họa một hoặc nhiều phương án của sáng chế như đã được thảo luận trên đây. Việc mô tả các phương án chỉ có tính chất minh họa và không có ý định giới hạn việc áp dụng hoặc sử dụng của các phương án theo cách nào.

Ví dụ 1 — Muối nóng chảy natri nitrat bị ngộ độc lithi.

Muối nóng chảy natri nitrat (NaNO_3) chứa lithi nitrat (LiNO_3) với lượng 0,32 % trọng lượng được đặc trưng bởi phổ phát xạ quang học plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-OES). Bổ sung natri phosphat (Na_3PO_4) với lượng 1 % trọng lượng vào muối này để làm kết tủa các cation lithi ở 380°C . Muối nóng chảy được xử lý được lấy làm mẫu và được đặc trưng bởi ICP-OES. Các kết quả thể hiện rằng các cation lithi được loại thành công khỏi muối nóng chảy (pha lỏng). Nồng độ của LiNO_3 thấp hơn giới hạn phát hiện của ICP-OES ($< 0,005$ % trọng lượng).

Ví dụ 2 — Muối nóng chảy natri nitrat và kali nitrat bị ngộ độc lithi.

Muối nóng chảy gồm 49 % trọng lượng natri nitrat (NaNO_3) và 51 % trọng lượng kali nitrat (KNO_3) chứa 0,02 % trọng lượng lithi nitrat (LiNO_3) được đặc trưng bởi ICP-OES. Bổ sung trinatri phosphat với lượng 1 % trọng lượng (TSP, Na_3PO_4) vào muối này để làm kết tủa các cation lithi ở 380°C . Muối nóng chảy được xử lý được lấy làm mẫu và được đặc trưng bởi ICP-OES. Các kết quả thể hiện rằng các cation lithi được loại thành công khỏi muối nóng chảy (pha lỏng). Nồng độ của LiNO_3 thấp hơn giới hạn phát hiện của ICP-OES ($< 0,005$ % trọng lượng).

Ví dụ 3 — Muối nóng chảy natri nitrat và kali nitrat bị ngộ độc lithi.

Các hỗn hợp gồm natri nitrat (NaNO_3) với lượng 49 % trọng lượng và kali nitrat (KNO_3) với lượng 51 % trọng lượng chứa lithi nitrat (LiNO_3) với lượng 0,5-1,0 % trọng lượng và dinatri phosphat với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 2,5 % trọng lượng (DSP, Na_2HPO_4) được làm nóng chảy ở 380°C trong 12 giờ. Sau đó, nền thủy tinh (độ dày 0,8 mm, thủy tinh chứa lithi) được gia cường (được trao đổi ion) trong các bể này trong 3 giờ và 45 phút ở 380°C . Các thủy tinh được gia cường được làm sạch và ứng suất nén (CS) được đo bằng FSM (xem bảng 1 dưới đây). Các nồng độ lithi (đối với LiNO_3) của mẫu muối nóng chảy được phân tích bằng ICP-OES (xem bảng 1 dưới đây).

Các kết quả thể hiện rằng các cation lithi có thể bị phân tách hiệu quả bằng việc bổ sung phosphat (trong trường hợp này, DSP). Các dữ liệu ICP biểu thị rằng các nồng độ cation lithi có thể được làm giảm một cách đáng kể trong vòng 12 giờ ở 380°C . Sử dụng các bể này để trao đổi ion, CS được khôi phục một phần hoặc hoàn toàn bằng việc bổ

sung DSP. Việc sử dụng quá liều lượng DSP giúp cho quá trình phân tầng nhanh hơn (xem FIG. 8).

FIG. 8 là biểu đồ đường viền của ứng suất nén (CS) của các nền thủy tinh được trao đổi ion ở các nồng độ liều lượng khác nhau của LiNO_3 và dinatri phosphat (DSP), như được thảo luận chi tiết trong ví dụ 3. FIG. 8 mô tả năm nền thủy tinh được trao đổi ion có các ứng suất nén bề mặt khác nhau do các điều kiện trao đổi ion khác nhau (tức là, nồng độ của DSP và muối lithi nitrat trong bể này). Năm thủy tinh trao đổi ion có các ứng suất nén 445,0 megapascal (MPa), 455,0 MPa, 465,0 MPa, 475,0 MPa, và 485,0 MPa. Biểu đồ đường viền này thể hiện các nồng độ liều lượng của LiNO_3 theo % trọng lượng so với nồng độ của dinatri phosphat (DSP) theo % trọng lượng. Như có thể thấy từ FIG. 8, ứng suất nén của các nền được trao đổi ion nhìn chung giảm khi hàm lượng LiNO_3 tăng lên.

Bảng 1: Sự phân tầng của các cation lithi bằng DSP

Các điều kiện	LiNO_3 được bổ sung (% trọng lượng)	DSP được bổ sung (% trọng lượng)	LiNO_3 tan trong bể sau 12 giờ (% trọng lượng)	CS trung bình của thủy tinh được gia cường (MPa)
1	0	0,5	0	495
2	0	0	0	490
3	0,5	0	0,43	450
4	0,5	0,5	0,3	465
5	0,5	0,5	0,22	465
6	1	0,5	0,72	440
7	0,5	2,5	0,05	487
8	1	2,5	0,13	470

Trong tất cả các điều kiện, nồng độ của KNO_3 và NaNO_3 lần lượt là 51 % trọng lượng, và 49 % trọng lượng.

Ví dụ 4 — Tái sinh bể trinatri phosphat

Để xác định hiệu quả của trinatri phosphat (TSP, Na_3PO_4) trong việc làm kết tủa lithi để tái sinh bể muối, TSP với lượng 1 % trọng lượng được nạp trước trong bể muối nóng chảy 3 kg chứa NaNO_3 với lượng 49 % trọng lượng và KNO_3 với lượng 51 % trọng

lượng. Bể muối được giữ ở nhiệt độ 380°C và 25 mẫu thủy tinh ví dụ 1, chế phẩm thủy tinh theo các phương án được mô tả ở đây (chế phẩm được mô tả dưới đây trong bảng 2), được bổ sung vào bể này. Các miếng thủy tinh là các tấm thủy tinh có kích thước 50 mm x 50 mm x 0,8 mm, được đặt vào trong bể muối trong 3 giờ và 45 phút. Quy trình trao đổi ion được lặp lại 15 lần vận hành. Với mục đích so sánh, bể muối thứ hai chứa 16 kg của NaNO_3 với lượng 49 % trọng lượng và KNO_3 với lượng 51 % trọng lượng với axit silixic ($\text{Si}(\text{OH})_4$) với lượng 0,5 % trọng lượng được để nóng chảy để tái tạo bể trao đổi ion thương mại chuẩn. Bể muối thứ hai được giữ ở nhiệt độ 380°C và 120 mẫu thủy tinh ví dụ 1 được bổ sung vào bể và được trao đổi ion trong 3 giờ và 45 phút. Quy trình trao đổi ion được lặp lại 6 lần vận hành. Ứng suất nén (CS) của các mẫu thủy tinh được xác định sau mỗi lần vận hành khi đo mức độ ngộ độc của bể muối. Có nghĩa là, mong đợi rằng ứng suất nén của mẫu này sẽ giảm đi với mỗi lần vận hành liên tiếp do sự tăng nồng độ của lithi trong bể này là kết quả của việc trao đổi ion.

FIG. 9 thể hiện ứng suất nén của các mẫu thủy tinh sau mỗi lần vận hành của ví dụ 4 đối với bể chứa TSP với lượng 1 % trọng lượng và bể chứa axit silixic với lượng 0,5 % trọng lượng. Như được thể hiện trên FIG. 9, bể này chứa TSP với lượng 1 % trọng lượng nhìn chung thu được các ứng suất nén cao hơn so với bể chứa axit silixic với lượng 0,5 % trọng lượng. Các dữ liệu này cũng biểu thị rằng sự giảm ứng suất nén trong bể chứa axit silixic với lượng 0,5 % trọng lượng rõ rệt hơn (tức là, đường cong CS có độ dốc dốc hơn) khi số lần vận hành tăng lên so với bể chứa TSP với lượng 1 % trọng lượng. Trong khi không muốn ràng buộc bởi lý thuyết, tin rằng xu hướng này là kết quả của việc ngộ độc lithi trong bể chứa axit silixic với lượng 0,5 % trọng lượng trong khi bể chứa TSP với lượng 1 % trọng lượng ít nhất một phần giảm các tác động của việc ngộ độc lithi.

Ngoài ra, để xác định hiệu quả của việc tái sinh bể muối chứa TSP với lượng 1 % trọng lượng, TSP bổ sung với lượng 2 % trọng lượng được bổ sung vào bể muối chứa TSP sau khi vận hành 15 lần. “Đỉnh” này TSP tái sinh bể muối bằng cách làm kết tủa các cation lithi gây ngộ độc. Như được thể hiện trên FIG. 10, sau khi vận hành 15 lần, TSP bổ sung với lượng 2 % trọng lượng được bổ sung vào bể muối, ứng suất nén của các mẫu thủy tinh tăng lên nằm trong khoảng từ 460 MPa đến 500 MPa. Điều này chứng tỏ rằng, sau khi tái sinh, bể muối có thể tạo ra các miếng thủy tinh có các ứng suất nén tương tự

như các miếng thủy tinh trong bể muối sạch ban đầu mà chưa bị ngộ độc (tức là, như được thể hiện trên FIG. 9).

Việc tái sinh bể bằng cách bổ sung TSP tạo ra các mẫu thủy tinh có các ứng suất nén lớn hơn 440 MPa sau 30 lần vận hành trong cùng bể muối. Trong các quy trình trao đổi ion trước đây (tức là, không có tái sinh), bể muối cần được thay chỉ sau 7-8 lần vận hành hoặc mẻ. Bằng cách tăng thời gian và lượng của mẻ của thủy tinh mà có thể được trao đổi ion trước khi bể muối nóng chảy phải được làm nguội, làm sạch, thay và được gia nhiệt lại, cải tiến được hiệu suất sản xuất và giảm được các chi phí sản xuất.

Bảng 2: Chế phẩm của thủy tinh ví dụ 1

Thủy tinh ví dụ 1	%mol oxit
SiO ₂	63,46
Al ₂ O ₃	15,71
B ₂ O ₃	0
Li ₂ O	6,37
Na ₂ O	10,69
MgO	0,06
ZnO	1,15
P ₂ O ₅	2,45
SnO ₂	0,04

Ví dụ 5 — Nạp trước trinatri phosphat

Để xác định lượng TSP có thể được nạp trước vào trong bể muối để ngăn ngộ độc lithi, ba bể muối được làm ngộ độc chủ động bằng LiNO₃, như được thể hiện trong bảng 3 dưới đây. Trong bể muối thứ nhất, được đánh dấu “thùng 1,” LiNO₃ với lượng 1,56 % trọng lượng được sử dụng để làm ngộ độc chủ động bể 3 kg chứa NaNO₃ với lượng 49% và KNO₃ với lượng 51%. Bể được giữ ở nhiệt độ 380°C. TSP với lượng 2,5 % trọng lượng được bổ sung vào bể đã được làm ngộ độc. Khi các cấu tử đã lắng trong bể này, 25 miếng thủy tinh theo thủy tinh ví dụ 1 được bổ sung. Các miếng thủy tinh được trao đổi ion trong 3 giờ và 45 phút. Ứng suất nén trong thủy tinh được đo sau khi trao đổi ion

và được xác định là 466,7 MPa, một giá trị chấp nhận được đối với việc sản xuất thương mại.

Tương tự, trong bể muối thứ hai, được đánh dấu “thùng 2,” LiNO_3 với lượng 6,25 % trọng lượng được sử dụng để làm ngộ độc chủ động bể 3 kg chứa NaNO_3 với lượng 49% và KNO_3 với lượng 51%. Bể này được giữ ở nhiệt độ 380°C . TSP với lượng 10 % trọng lượng được bổ sung vào bể đã được làm ngộ độc. Khi các cấu tử đã lắng trong bể này, 25 miếng thủy tinh theo thủy tinh ví dụ 1 được bổ sung vào bể và được trao đổi ion trong 3 giờ. Ứng suất nén của thủy tinh được đo sau khi trao đổi ion được xác định là 464,7 MPa mà không có vẩn đục trên bề mặt thủy tinh để biểu thị các tạp chất.

Các dữ liệu trong bảng 3 chứng tỏ rằng các lượng lớn của lithi gây ngộ độc có thể được khắc phục bằng cách nạp trước TSP với lượng cho đến 10 % trọng lượng trong bể muối để ngăn ngộ độc lithi. Cụ thể hơn, các dữ liệu này chứng tỏ rằng việc ngộ độc lithi có thể được khắc phục bằng cách duy trì tỷ lệ của LiNO_3 so với TSP khi nồng độ của LiNO_3 trong bể này tăng lên mà không gây tác động ngược đến ứng suất nén lan truyền vào thủy tinh. Các dữ liệu này cũng xác nhận rằng bằng việc nạp trước TSP với lượng cho đến 10 % trọng lượng vào bể muối, thời gian tồn tại của bể muối có thể kéo dài đến ít nhất 70 lần vận hành mà không cần tái sinh.

Bảng 3: Ứng suất nén sử dụng TSP với lượng 2,5 % trọng lượng và 10 % trọng lượng

Thử nghiệm	Số miếng	Thùng/thể tích muối (kg)	TSP (g)	LiNO_3 /TSP	LiNO_3 (% trọng lượng)/	TSP (ppm)	CS (MPa)
Thùng 1 được làm ngộ độc chủ động, với 2,5% TSP, 1,56% LiNO_3	25	3	75	0,62	0,28	130	466,7
Thùng 2 được làm ngộ độc chủ động, với 10% TSP, 6,25% LiNO_3	25	3	300	0,62	0,23	<50	464,7

Ví dụ 6 — Tái sinh bể dinatri phosphat

Để xác định hiệu quả của dinatri phosphat (DSP, Na_2HPO_4) trong việc làm kết tủa lithi để tái sinh bể muối, DSP với lượng 2,5 % trọng lượng được nạp trước vào bể muối nóng chảy 3 kg chứa NaNO_3 với lượng 49 % trọng lượng và KNO_3 với lượng 51 % trọng lượng. Bể muối được giữ ở nhiệt độ 380°C và 25 mẫu thủy tinh ví dụ 1, chế phẩm thủy tinh theo các phương án được mô tả ở đây (chế phẩm được mô tả trên đây), được bổ sung vào bể này. Các miếng thủy tinh là các tấm thủy tinh có kích thước 50 mm x 50 mm x 0,8 mm, được đặt vào trong bể muối trong 3 giờ và 45 phút.

FIG. 11 thể hiện việc so sánh giữa ví dụ 4 (tái sinh TSP), ví dụ 5 (tái sinh DSP), và chỉ có axit silixic (không bổ sung phosphat). Như được thể hiện trên FIG. 11, DSP có hiệu quả thấp hơn một chút so với TSP trong việc tái sinh bể muối, nhưng có hiệu quả hơn chỉ riêng axit silixic.

TSP thể hiện khả năng tái sinh tốt hơn so với DSP trong trong các khoảng thời gian dài hơn, như được thể hiện trên FIG. 12. Cụ thể là, FIG. 12 thể hiện các kết quả của hai bể muối chứa 49% NaNO_3 và 51% KNO_3 ở 380°C . Cả hai bể muối chứa LiNO_3 với lượng 0,495 % trọng lượng được nạp trước để làm ngộ độc chủ động các bể muối này. DSP với lượng 0,37 % trọng lượng được bổ sung vào bể muối bị ngộ độc của thùng 1. TSP với lượng 0,43 % trọng lượng được bổ sung (tương ứng với tỷ lệ mol 1,1 của DSP và TSP) vào bể muối bị ngộ độc của thùng 2. % trọng lượng của LiNO_3 trong bể này được kiểm tra trong khoảng thời gian theo giờ. Trong khi DSP và TSP thể hiện các kết quả tương tự sau 5-10 giờ, sau 24 giờ, TSP thể hiện mức giảm của LiNO_3 so với DSP. Hơn nữa, sau một khoảng thời gian 5 ngày (120 giờ), thùng chứa TSP có nồng độ LiNO_3 thấp hơn so với thùng chứa DSP.

Ví dụ 7 – Các khuyết tật bề mặt

FIG. 13 mô tả đặc tính của các khuyết tật bề mặt có mặt trên nền thủy tinh sau quy trình trao đổi ion trong đó bể muối được tái sinh bằng trinatri muối phosphat (TSP). FIG. 13 là đồ thị của các phép đo Zygo, một công cụ đo hình ảnh kích thước ba chiều (3D) và đo bề mặt mô tả profil bề mặt của tấm thủy tinh. Khi quy trình trao đổi ion diễn ra, TSP bắt đầu làm kết tủa các cation lithi để tạo ra các muối lithi phosphat. Khi nồng độ lithi giảm đi, TSP dư bắt đầu phản ứng với kali có mặt trong nền thủy tinh, gây ra sự chảy của các cation natri vào trong nền thủy tinh, trong khi các tinh thể phosphat chứa K_3PO_4 được

tạo thành. Khi loại bỏ vật phẩm thủy tinh từ bể và làm nguội vật phẩm thủy tinh, nước được sử dụng để cố gắng rửa sạch các tinh thể phosphat. Khi các tinh thể phosphat lớn được loại khỏi nền thủy tinh, các khuyết tật bề mặt hiện rõ trên nền thủy tinh. Như được thể hiện trên FIG. 13, profil bề mặt của nền thủy tinh mô tả cả các vết lõm và các phần nhô ra trên bề mặt của nền thủy tinh. Ngoài ra, một số vết lõm về bản chất là khá rộng, độ sâu cho đến 2 đến 5 nm, với hầu hết các vết lõm có chiều dài vài micromet và độ sâu vài nanomet.

Ví dụ 8 – Các khuyết tật bề mặt và tốc độ làm nguội

FIG. 14 thể hiện việc đọc Zygo cho nền thủy tinh mà được làm nguội nhanh khi loại khỏi bể này. Như đã thảo luận trên đây, việc làm nguội nhanh có thể làm giảm hoặc hạn chế sự hình thành các tinh thể phosphat, và do đó, các khuyết tật bề mặt, trên nền có thể trao đổi ion. Trong ví dụ 8, vật phẩm thủy tinh được trao đổi ion trong bể 3 kg chứa 49% NaNO_3 và 51% KNO_3 . Bể được giữ ở nhiệt độ 380°C . Bổ sung TSP với lượng 10 % trọng lượng vào bể để ngăn và khắc phục ngộ độc lithi. Vật phẩm thủy tinh được loại khỏi bể và được làm nguội ngay từ nhiệt độ 380°C đến nhiệt độ nhỏ hơn 100°C trong một phút. Như được thể hiện trên FIG. 14, các khuyết tật bề mặt có chiều dài và chiều rộng nhỏ hơn rất nhiều và có rất ít các phần nhô ra.

Ví dụ 9 – Các khuyết tật bề mặt và nhiệt độ bể

FIG. 15 mô tả mẫu nhiễu xạ tia X (XRD) nhiệt độ cao tại chỗ dưới dạng hàm của nhiệt độ và cường độ cho bể muối nóng chảy chứa KNO_3 , NaNO_3 , và lượng nhỏ lithi natri phosphat. Như được thể hiện trên FIG. 15, tại các nhiệt độ bể cao hơn, như 380°C , chỉ các tinh thể mà có mặt trong bể muối nóng chảy là các muối lithi natri phosphat, Li_2NaPO_4 , mà được giữ lại ở dạng tinh thể. Ở các nhiệt độ thấp hơn, các tinh thể từ các muối khác (như KNO_3 , NaNO_3 và Li_3PO_4) là phổ biến hơn. Khi bể muối nóng chảy được gia nhiệt đến nhiệt độ 380°C và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng, nhiệt độ lớn hơn 300°C thì chỉ lithi natri phosphat giữ lại được có mặt ở trạng thái tinh thể. Ở nhiệt độ nhỏ hơn 300°C , cả khi bể được làm nguội từ 380°C và khi bể được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng, các pha tinh thể khác thoát ra từ các muối tinh thể có mặt trong bể này.

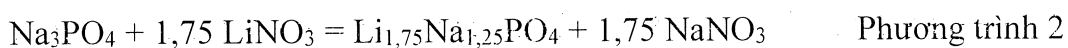
Ví dụ 10 – Thời gian phản ứng muối phosphat

FIG. 16 mô tả sự khác nhau giữa việc bổ sung muối phosphat vào bể muối nóng chảy ở dạng bột, viên, và viên nang, như được thảo luận trước đây. Trong ví dụ 10, trinatri phosphat được bổ sung vào các bể muối nóng chảy ở dạng bột, dạng viên, và dạng viên nang để thời gian xử lý là 75 giờ. Để sản xuất các viên nang, 1 kg trinatri phosphat, 2 kg KNO_3 , và 1,125 kg NaNO_3 được trộn kỹ trong thiết bị chứa bằng thép không gỉ. Hỗn hợp này được đặt trong lò và được gia nhiệt đến nhiệt độ 390°C . Nhiệt độ 390°C về cơ bản được giữ trong 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp này được loại bỏ và được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Khi được làm nguội, viên nang được tách ra khỏi thiết bị chứa bằng thép không gỉ.

Như được thể hiện trên FIG. 16, bột phosphat được bao có thể phản ứng trong bể muối nóng chảy với lithi nitrat để làm kết tủa các muối lithi phosphat ở tốc độ về cơ bản là bằng tốc độ ở dạng bột. Ngược lại, dạng viên không thể phản ứng nhanh, dẫn đến nồng độ của lithi nitrat cao hơn, có mặt và chưa phản ứng trong bể này. Viên nang không làm vẩn đục bể muối trong khi vẫn phản ứng nhanh và hiệu quả với lithi nitrat, nên viên nang là lựa chọn tốt hơn dạng bột hoặc dạng viên của trinatri phosphat, hoặc các muối phosphat được bao khác.

Ví dụ 11 – Độ pH của bể

FIG. 17 là đồ thị của độ pH của bể muối tại các lượng khác nhau của trinatri phosphat. Trong ví dụ 11, bể 3 kg chứa 49% NaNO_3 và 51% KNO_3 được gia nhiệt và được giữ ở nhiệt độ 380°C . Trinatri phosphat (TSP) được bổ sung vào bể theo phương trình dưới đây:



Độ pH được đo bằng cách hòa tan muối với lượng 5 % trọng lượng trong dung dịch nước và đo độ pH ở nhiệt độ phòng (xấp xỉ 20 đến 25°C). Trên FIG. 17 bể muối có độ pH nằm trong khoảng từ 6 đến 10 khi TSP được bổ sung vào bể này. Nếu không bổ sung TSP, bể có độ pH khoảng 7,8. Khi bổ sung TSP, độ pH của bể ban đầu giảm xuống khoảng 6,3. Khi nhiều TSP được bổ sung vào bể muối, độ pH tăng lên 7,6, sau đó lên 9,2, và tiếp đó 9,8 khi nồng độ tăng lên, như được thể hiện trên FIG. 17.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rõ rằng các cải biến và thay đổi khác nhau có thể được thực hiện đối với các phương án được mô tả mà không tách khỏi tinh thần và không nằm ngoài phạm vi của đối tượng yêu cầu bảo hộ. Do đó, dự tính rằng bản mô tả này bao gồm các cải biến và các thay đổi đối của các phương án được mô tả khác nhau với điều kiện là các cải biến và thay đổi này nằm trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo và các tương đương của chúng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tái sinh bể muối, bao gồm các bước:

cho ít nhất một phần của nền có thể trao đổi ion chứa cation lithi tiếp xúc với bể muối chứa ít nhất một trong số KNO_3 và NaNO_3 , trong đó khi cho ít nhất một phần của nền có thể trao đổi ion tiếp xúc với bể muối, nền có thể trao đổi ion khuếch tán các cation lithi từ nền có thể trao đổi ion với tốc độ bằng hoặc lớn hơn $1,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $8,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$; và

kết tủa chọn lọc, không phải trong quá trình tiếp xúc, cation lithi đã hoà tan từ bể muối bằng cách bổ sung muối phosphat với lượng bằng hoặc lớn hơn 2 % khối lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 10,0 % khối lượng,

trong đó nồng độ của cation lithi trong bể, sau khi bổ sung, bằng hoặc lớn hơn nồng độ của muối phosphat trong bể muối, và

trong đó nồng độ các cation lithi được hòa tan trong bể muối, sau khi kết tủa chọn lọc, bằng hoặc lớn hơn 0 % trọng lượng các cation lithi và nhỏ hơn hoặc bằng 2,0 % trọng lượng các cation lithi.

2. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó nền có thể trao đổi ion chứa Li_2O với lượng bằng hoặc lớn hơn 2,0 % mol và nhỏ hơn hoặc bằng 15 % mol.

3. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó nền có thể trao đổi ion chứa:

bằng hoặc lớn hơn 50 % mol SiO_2 và nhỏ hơn hoặc bằng 80 % mol SiO_2 ;

bằng hoặc lớn hơn 0 % mol B_2O_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 5 % mol B_2O_3 ;

bằng hoặc lớn hơn 5 % mol Al_2O_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 30 % mol Al_2O_3 ;

bằng hoặc lớn hơn 2 % mol Li_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 25 % mol Li_2O ;

bằng hoặc lớn hơn 0 % mol Na_2O và nhỏ hơn hoặc bằng 15 % mol Na_2O ;

bằng hoặc lớn hơn 0 % mol MgO và nhỏ hơn hoặc bằng 5 mol% MgO ;

bằng hoặc lớn hơn 0 % mol ZnO và nhỏ hơn hoặc bằng 5 % mol ZnO ;

bằng hoặc lớn hơn 0 % mol SnO_2 và nhỏ hơn hoặc bằng 5 % mol SnO_2 ; và

bằng hoặc lớn hơn 0 % mol P_2O_5 và nhỏ hơn hoặc bằng 10 % mol P_2O_5 .

4. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó bể muối có độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 10, khi được đo bằng cách hòa tan 5 % trọng lượng muối trong dung dịch nước và đo độ pH ở nhiệt độ phòng.
5. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó bể muối có độ pH kiềm lớn hơn hoặc bằng 6 và nhỏ hơn hoặc bằng 10, khi được đo bằng cách hòa tan 5 % trọng lượng muối trong dung dịch nước và đo độ pH ở nhiệt độ phòng.
6. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:
 - loại nền có thể trao đổi ion khỏi bể; và
 - làm nguội nền có thể trao đổi ion đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong thời gian nhỏ hơn hoặc bằng 3 phút.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó nền có thể trao đổi ion được làm nguội đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 100°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 30 giây đến 3 phút.
8. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó muối phosphat được chọn từ nhóm bao gồm Na_3PO_4 , K_3PO_4 , và các tổ hợp của chúng.
9. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó muối phosphat được bổ sung vào bể muối dưới dạng bột được bao.
10. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 9, trong đó bột được bao chứa KNO_3 , NaNO_3 , hoặc các tổ hợp của chúng.
11. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó muối phosphat được bổ sung vào bể ở dạng hạt.
12. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó bể muối chứa lớn hơn hoặc bằng 45 mol% KNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 67 mol% KNO_3 , và lớn hơn hoặc bằng 33 mol% NaNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 55 mol% NaNO_3 .

13. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó bể muối chứa lớn hơn hoặc bằng 75 mol% KNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 95 mol% KNO_3 , và lớn hơn hoặc bằng 5 mol% NaNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 25 mol% NaNO_3 .

14. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó, sau khi bổ sung, bể muối chứa lớn hơn hoặc bằng 2 % trọng lượng và nhỏ hơn hoặc bằng 3,0 % trọng lượng muối phosphat.

15. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó các cation lithi được hòa tan được làm kết tủa chọn lọc bằng cách cho phản ứng với muối phosphat bằng cách đó tạo ra ít nhất một trong số Li_3PO_4 không tan, Li_2NaPO_4 không tan hoặc LiNa_2PO_4 không tan.

16. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó nền có thể trao đổi ion có tốc độ khuếch tán nằm trong khoảng từ lớn hơn hoặc bằng $2,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$ và nhỏ hơn hoặc bằng $6,000 \mu\text{m}^2/\text{giờ}$.

17. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung phosphat vào bể muối khi ứng suất nén của nền được xử lý trong bể muối chứa các cation lithi được khuếch tán là nằm trong khoảng từ 10 MPa đến 70 MPa nhỏ hơn ứng suất nén của nền được xử lý trong bể muối mà không chứa các cation lithi được khuếch tán.

18. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó bể muối chứa lớn hơn hoặc bằng 40 mol% KNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 95 mol% KNO_3 , và lớn hơn hoặc bằng 5 mol% NaNO_3 và nhỏ hơn hoặc bằng 60 mol% NaNO_3 .

19. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 1, trong đó còn bao gồm bước gia nhiệt bể muối đến nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 380°C .

20. Phương pháp tái sinh bể muối theo điểm 19, trong đó còn bao gồm bước gia nhiệt bể muối đến nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 450°C .

1 / 16

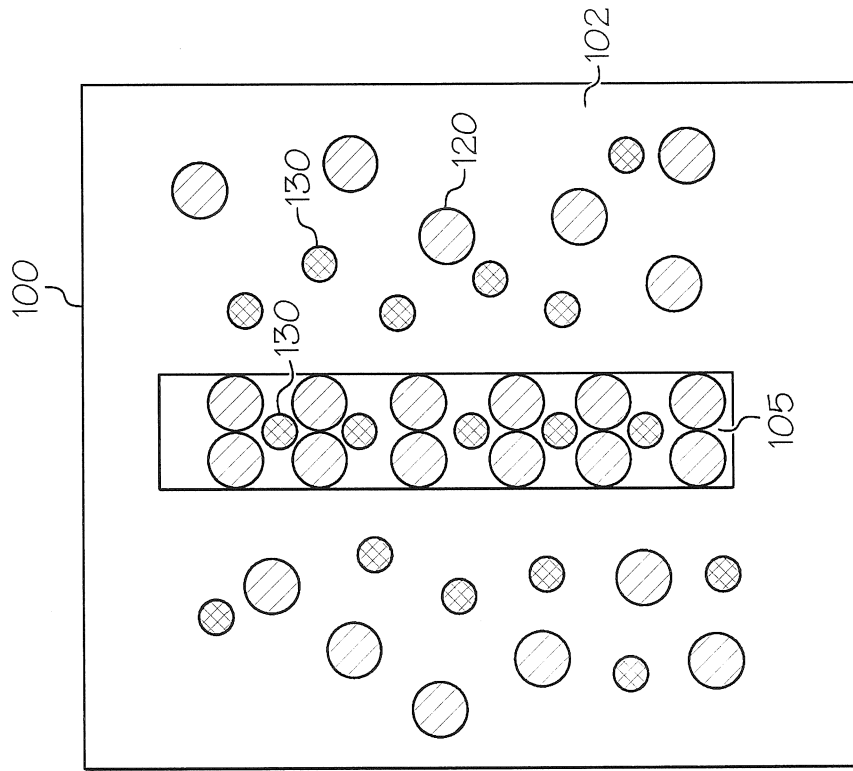


FIG. 1B

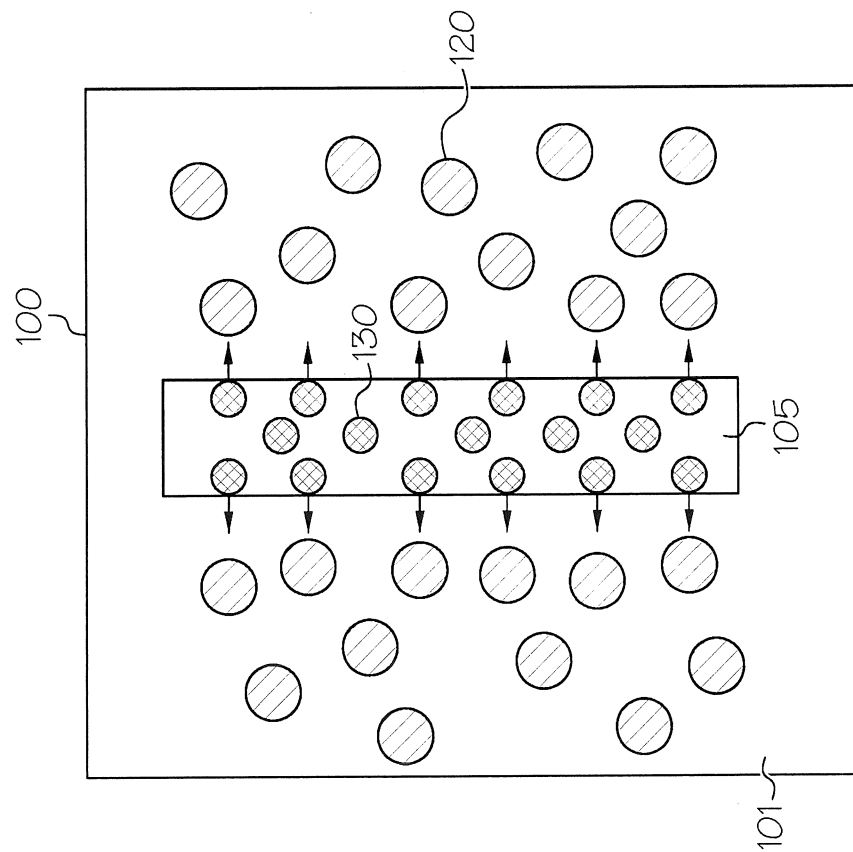


FIG. 1A

2 / 16

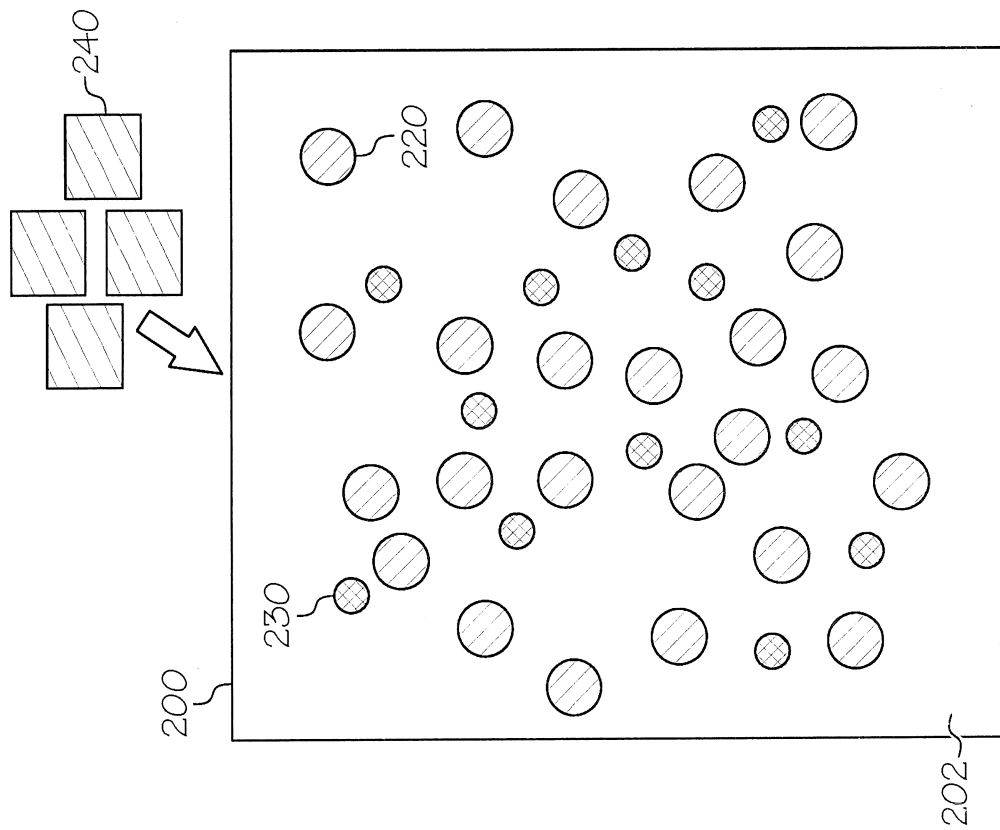


FIG. 2A

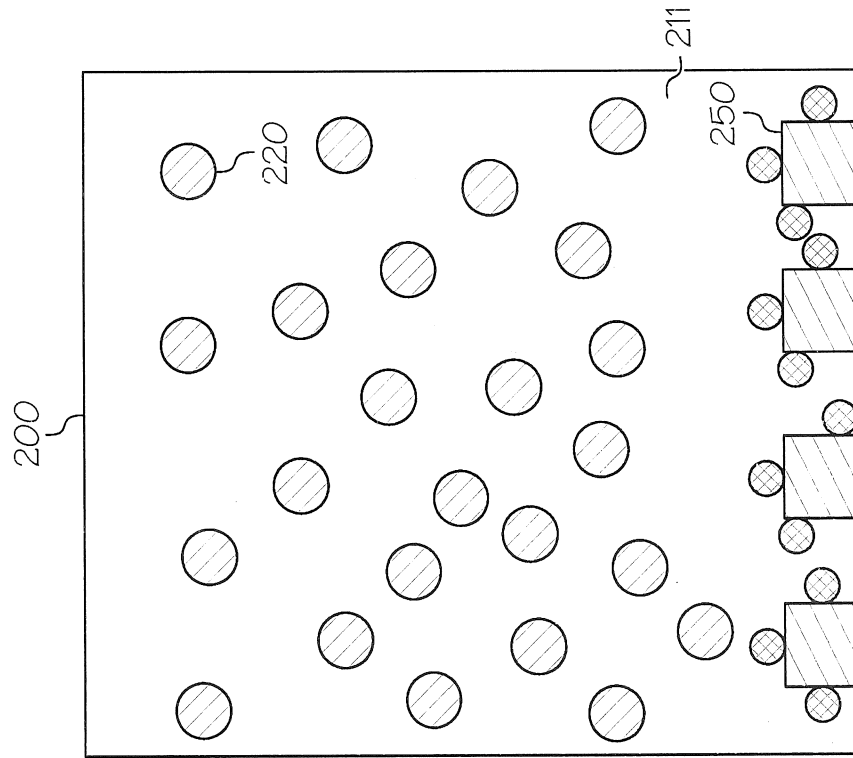


FIG. 2B

3 / 16

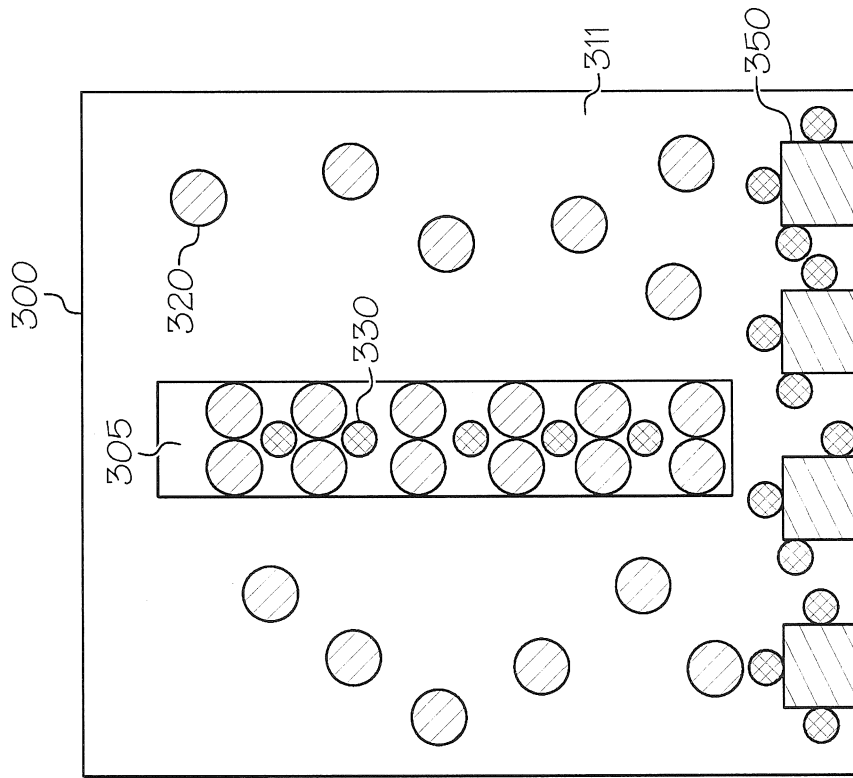


FIG. 3B

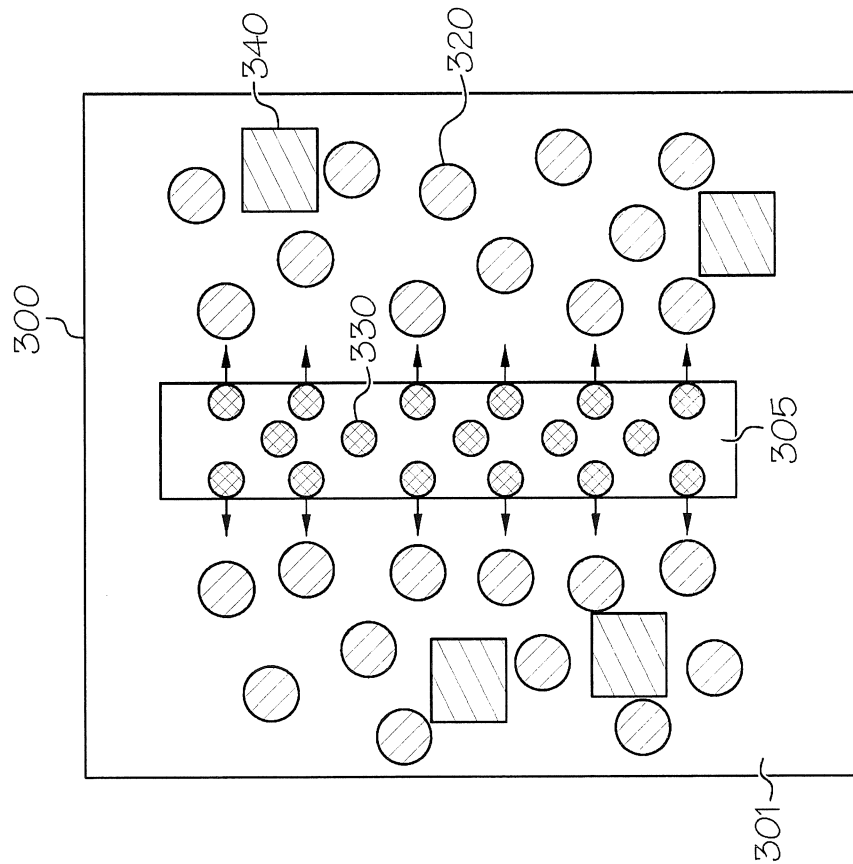


FIG. 3A

4 / 16

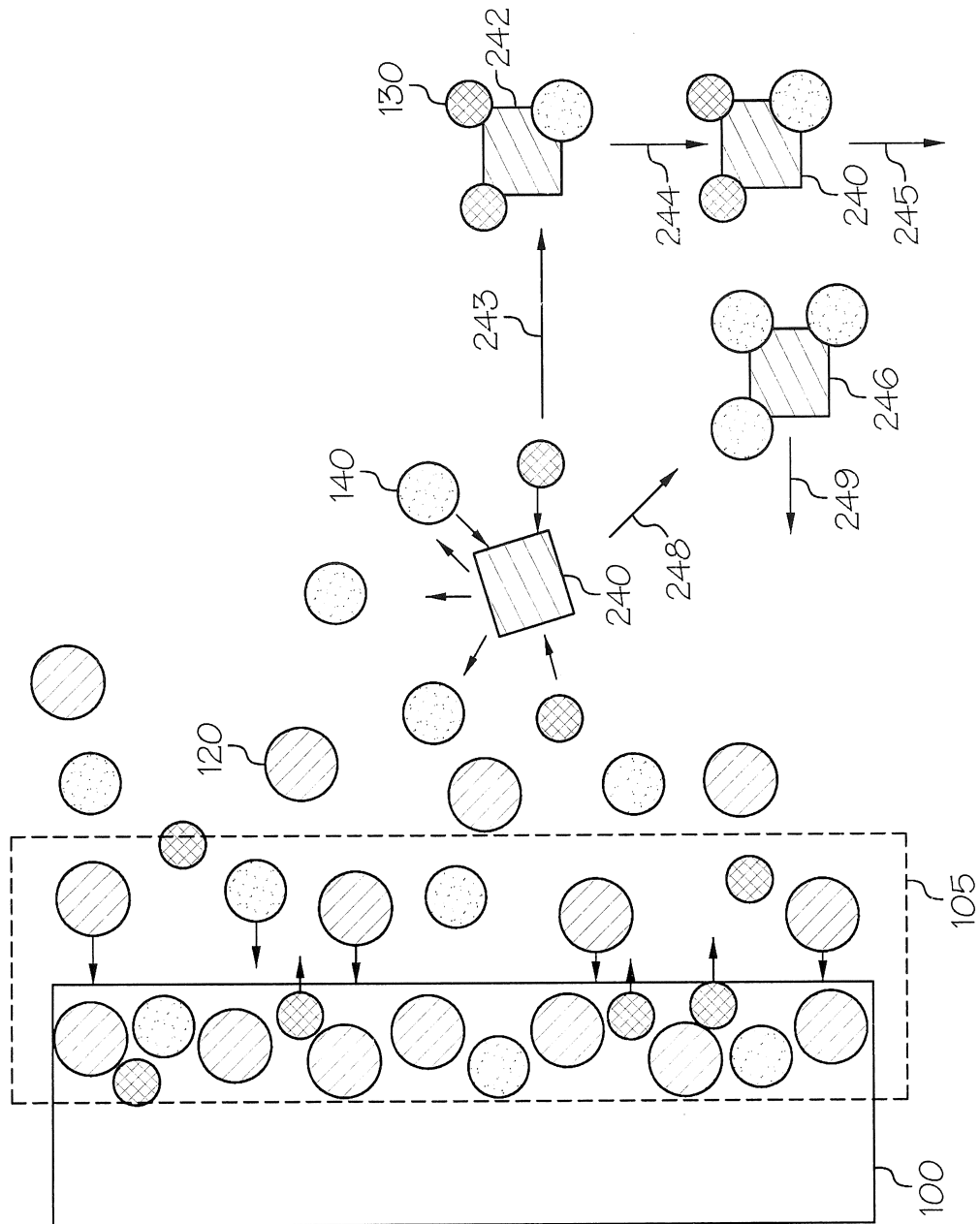


FIG. 4

5 / 16

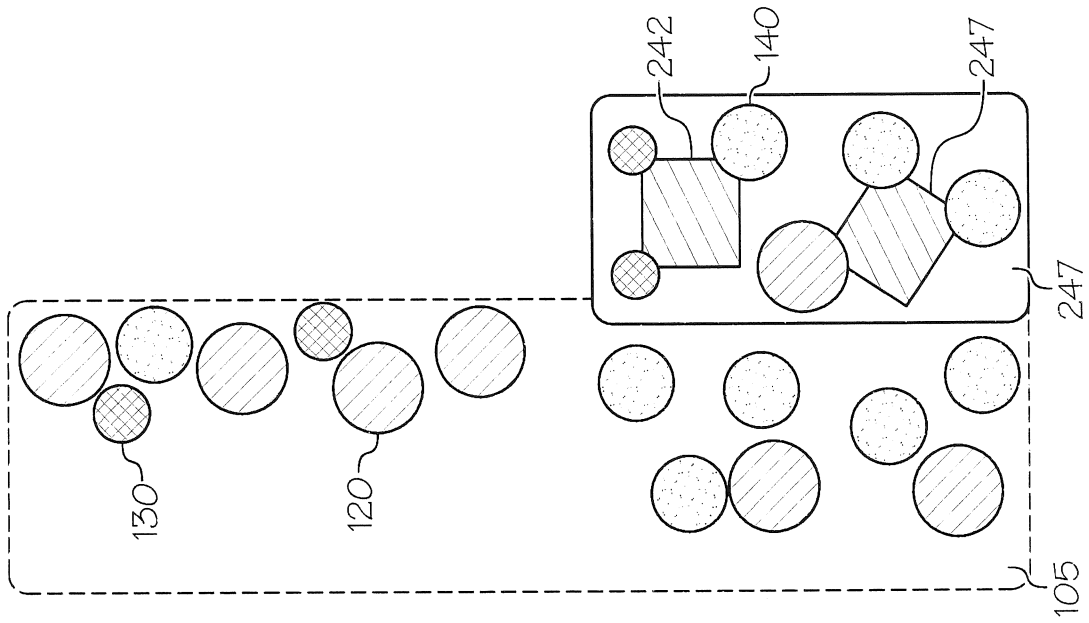


FIG. 5B

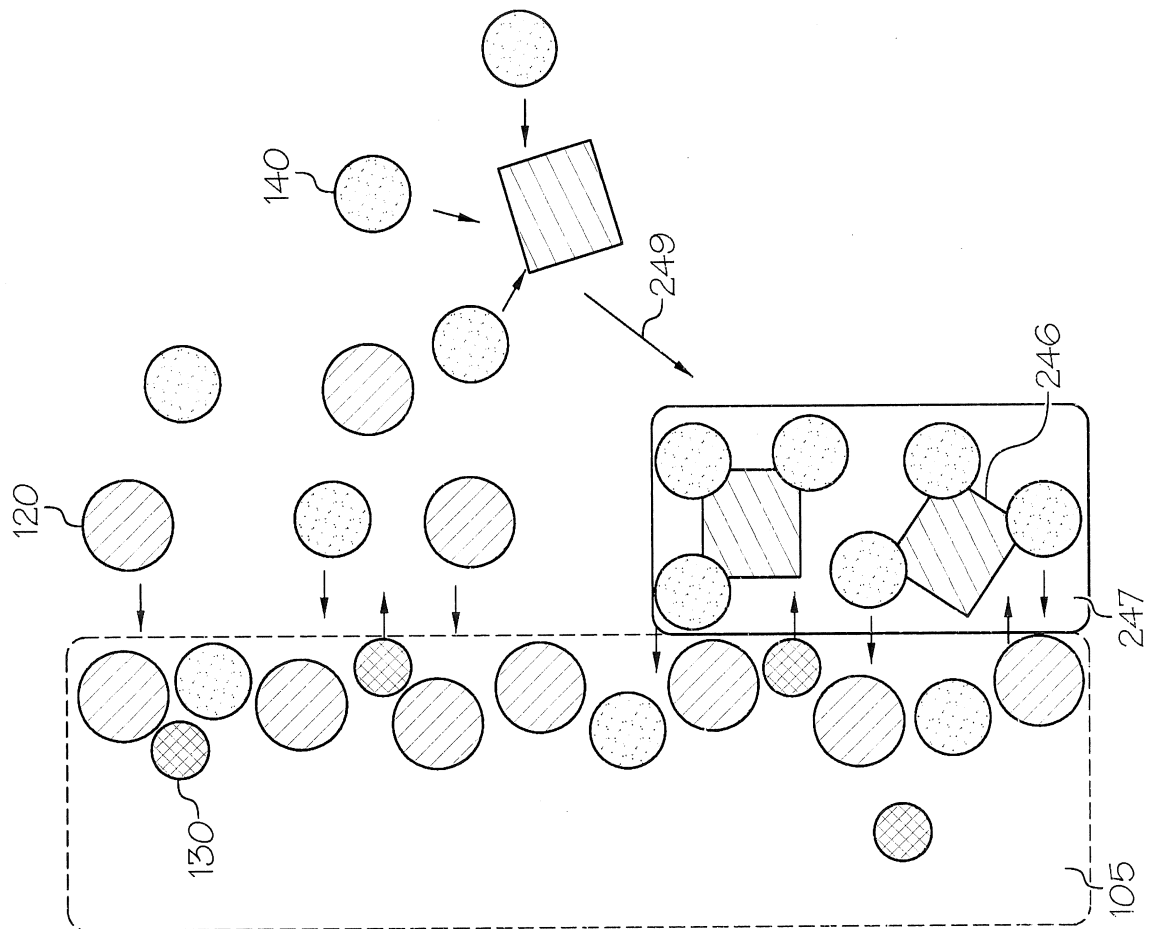


FIG. 5A

6 / 16

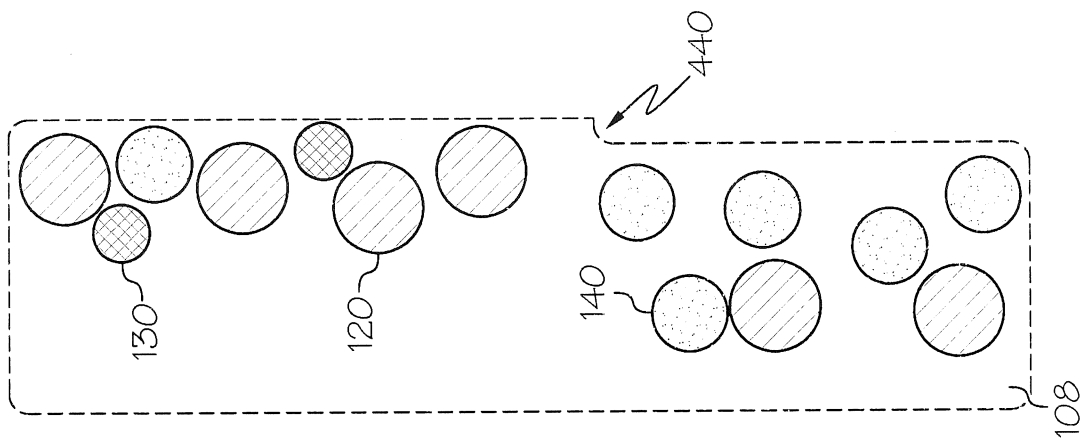


FIG. 6

7 / 16

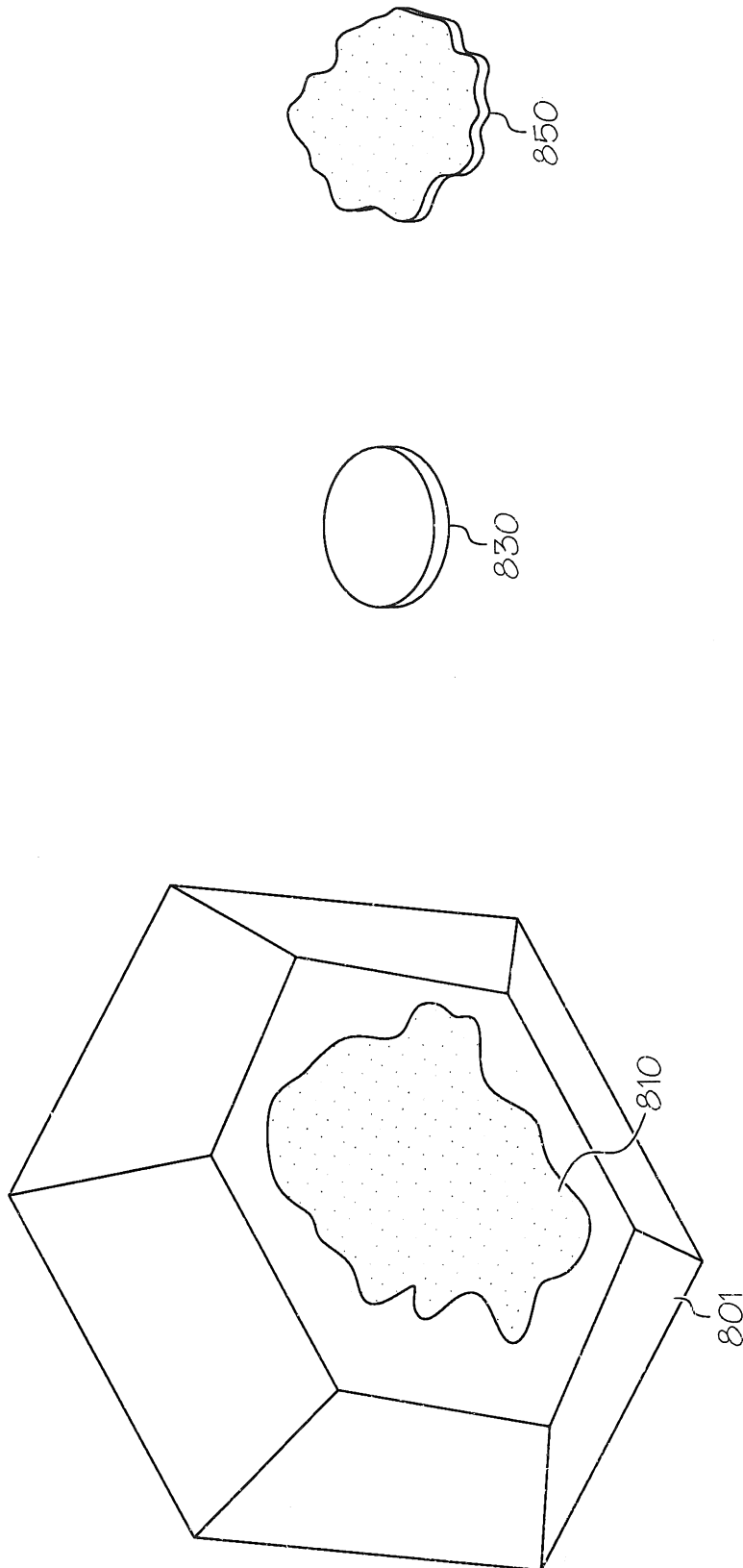


FIG. 7

8 / 16

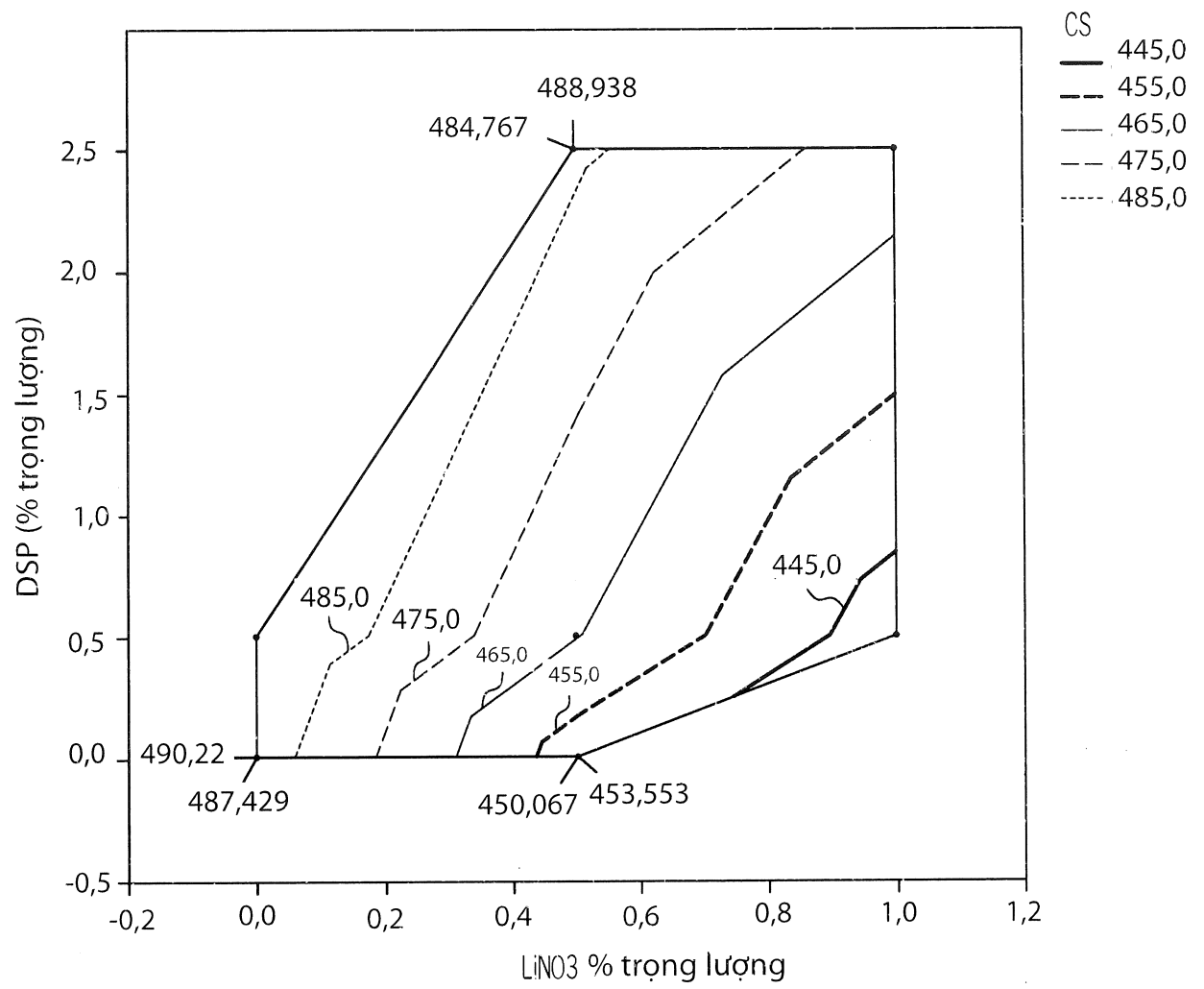


FIG. 8

9 / 16

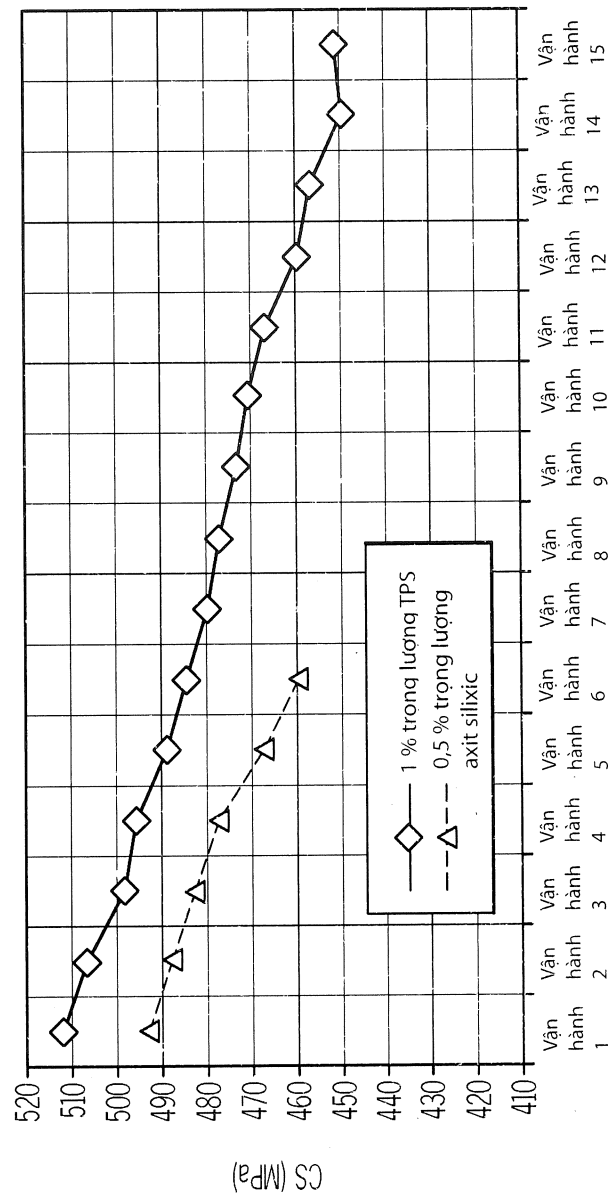


FIG. 9

10 / 16

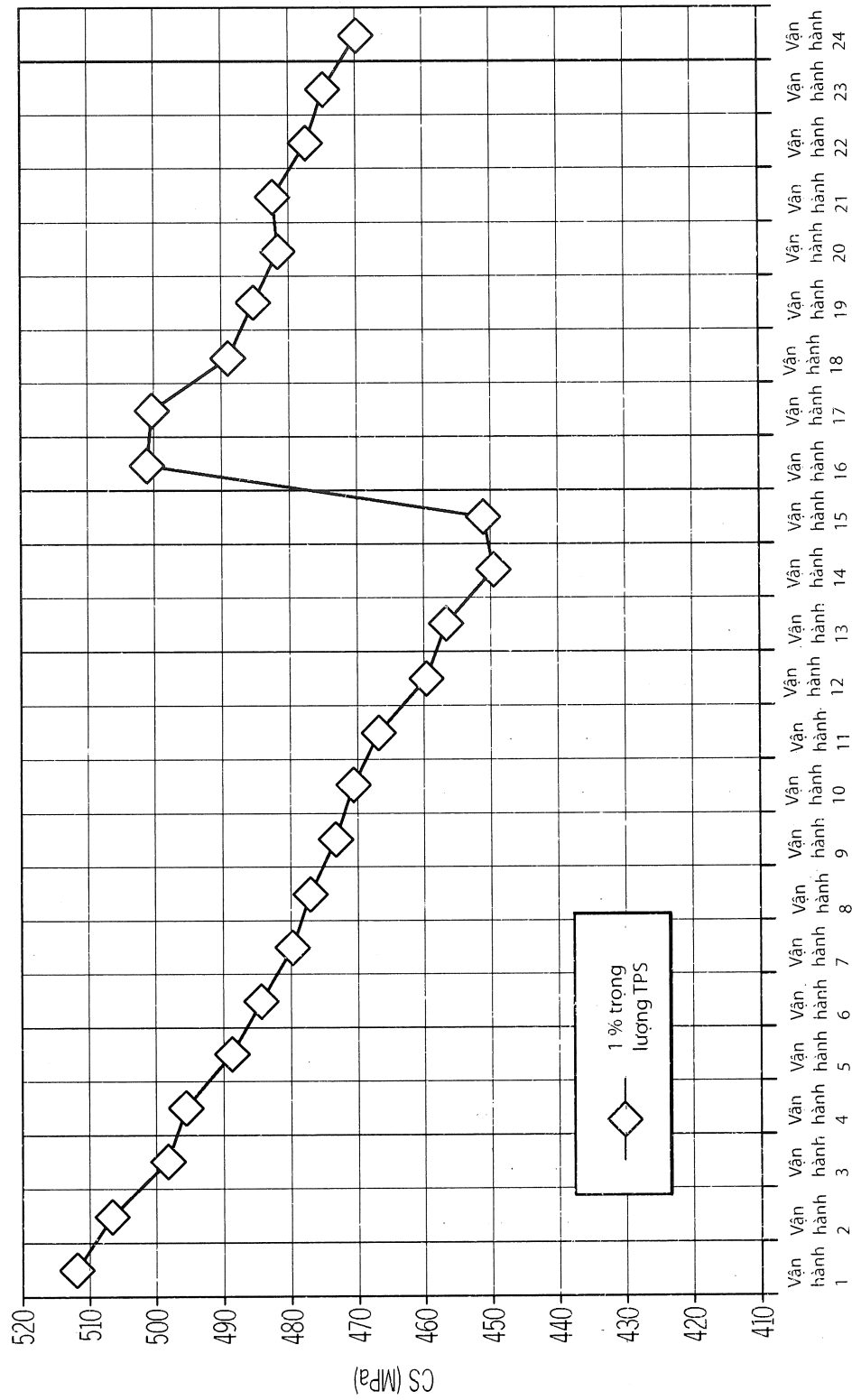


FIG.10

11 / 16

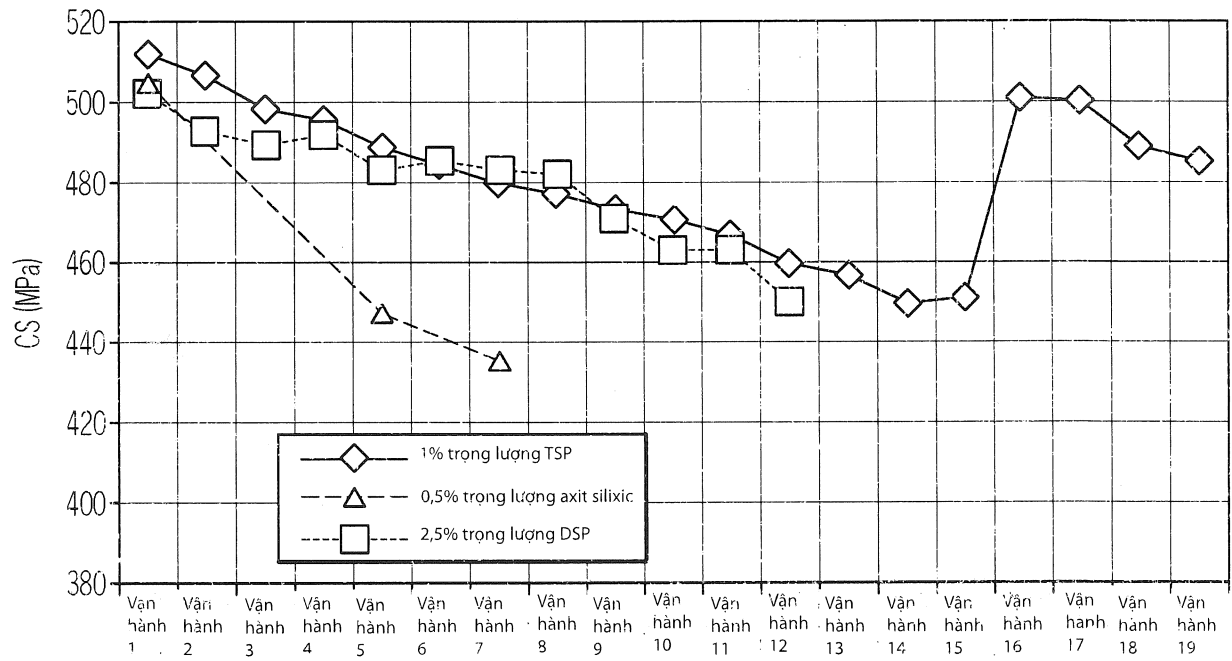


FIG. 11

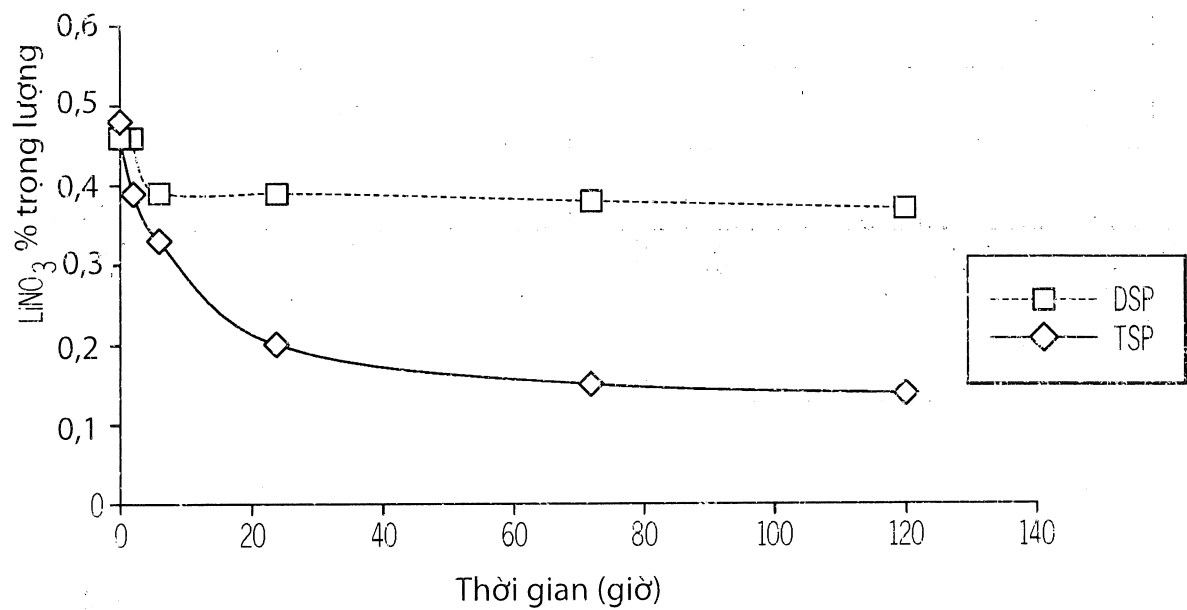


FIG. 12

12 / 16

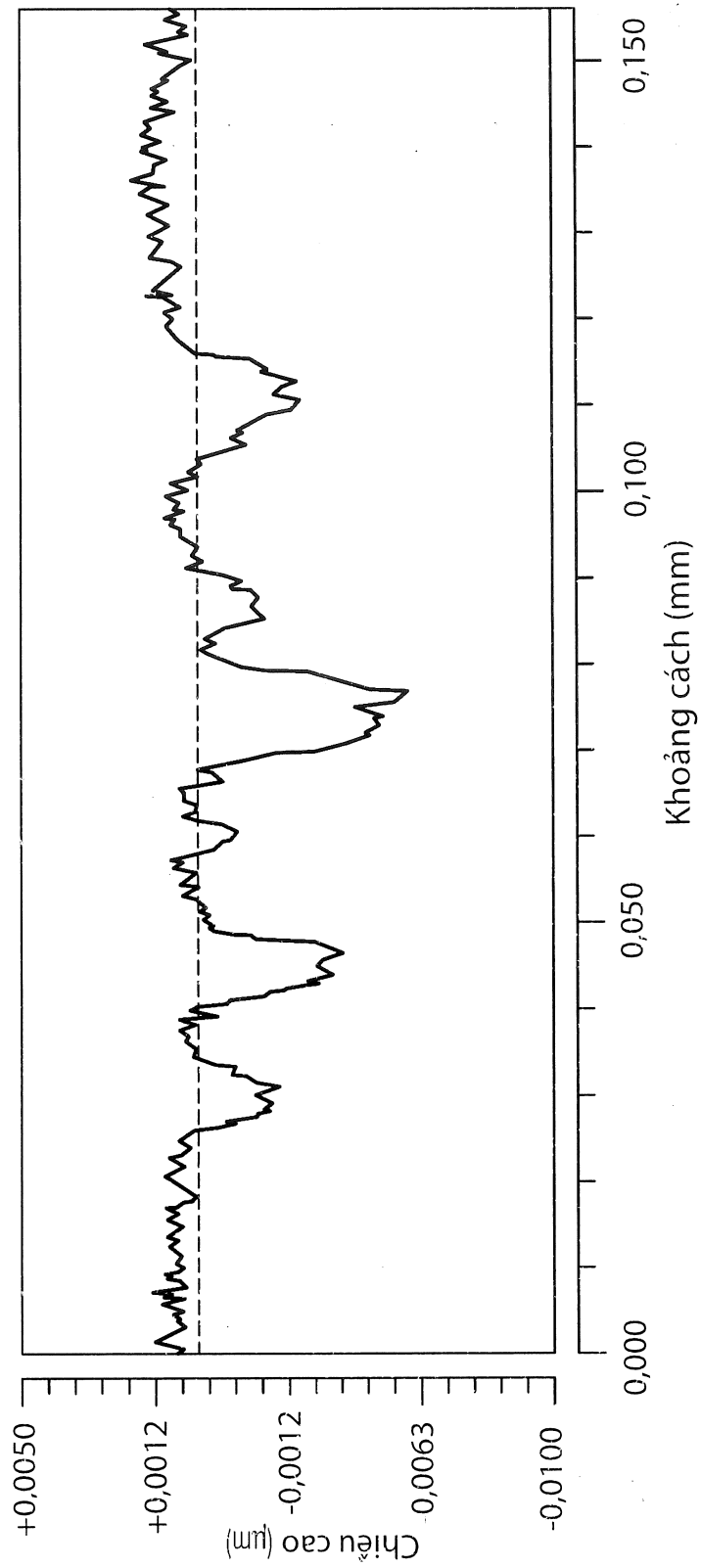


FIG. 13

13 / 16

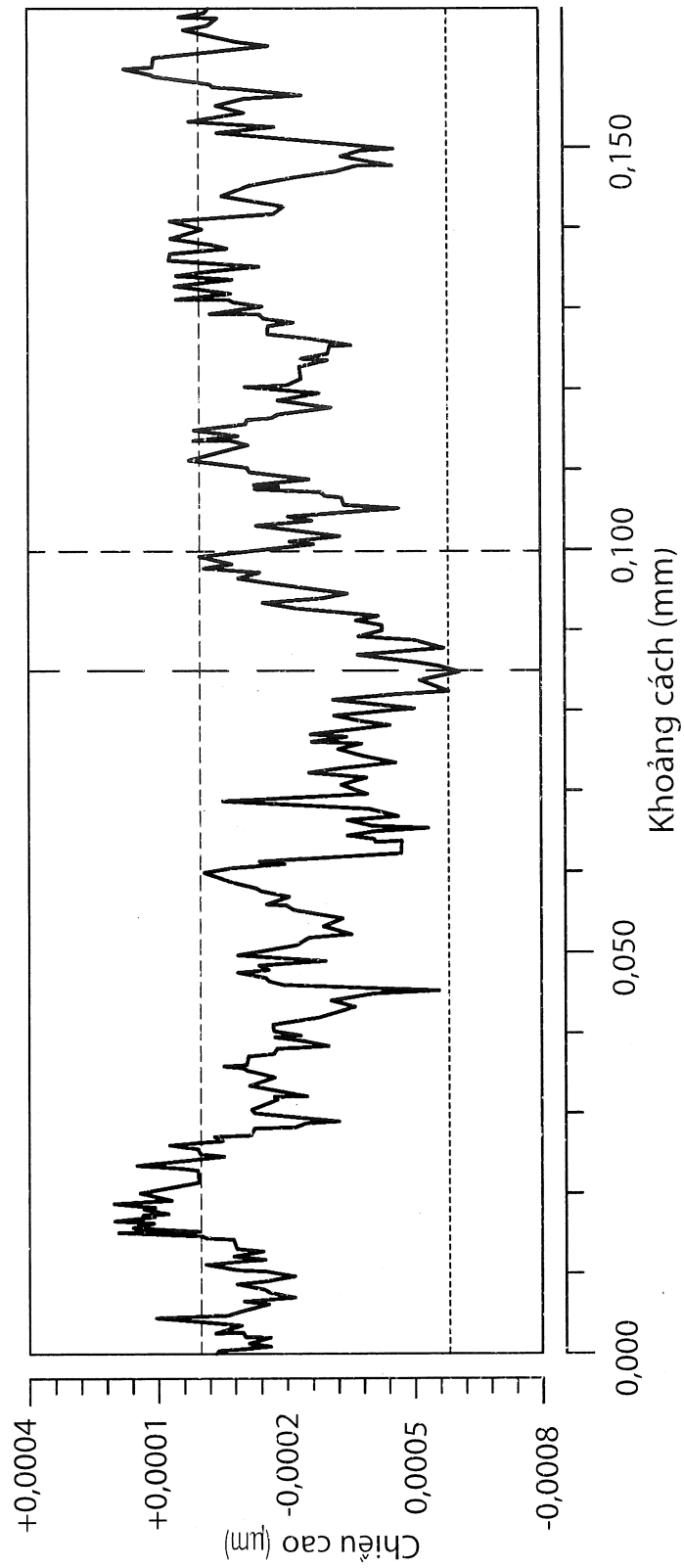
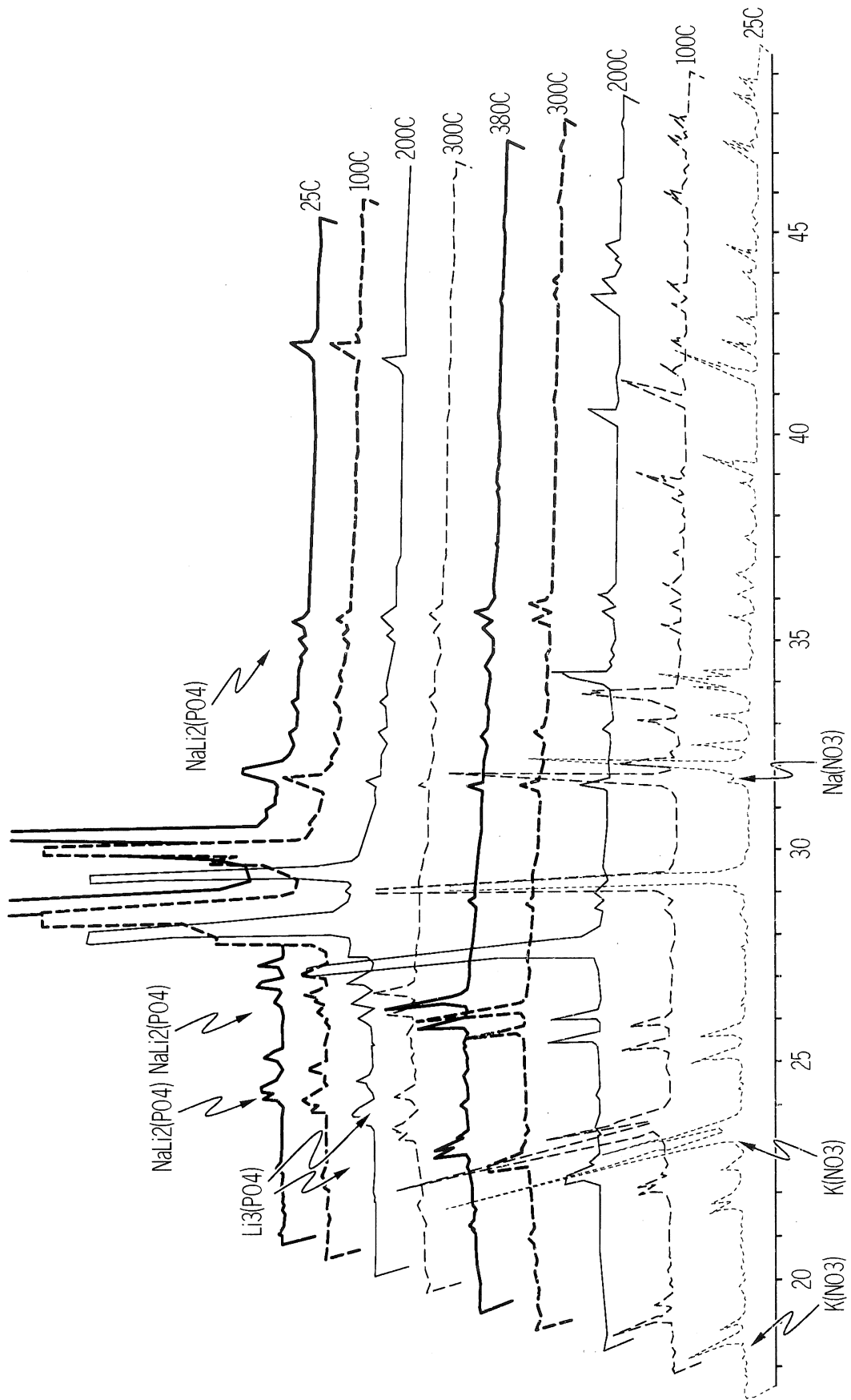


FIG. 14

14 / 16

Na(NO₃) định hướng cao

Theta (độ)

FIG. 15

15 / 16

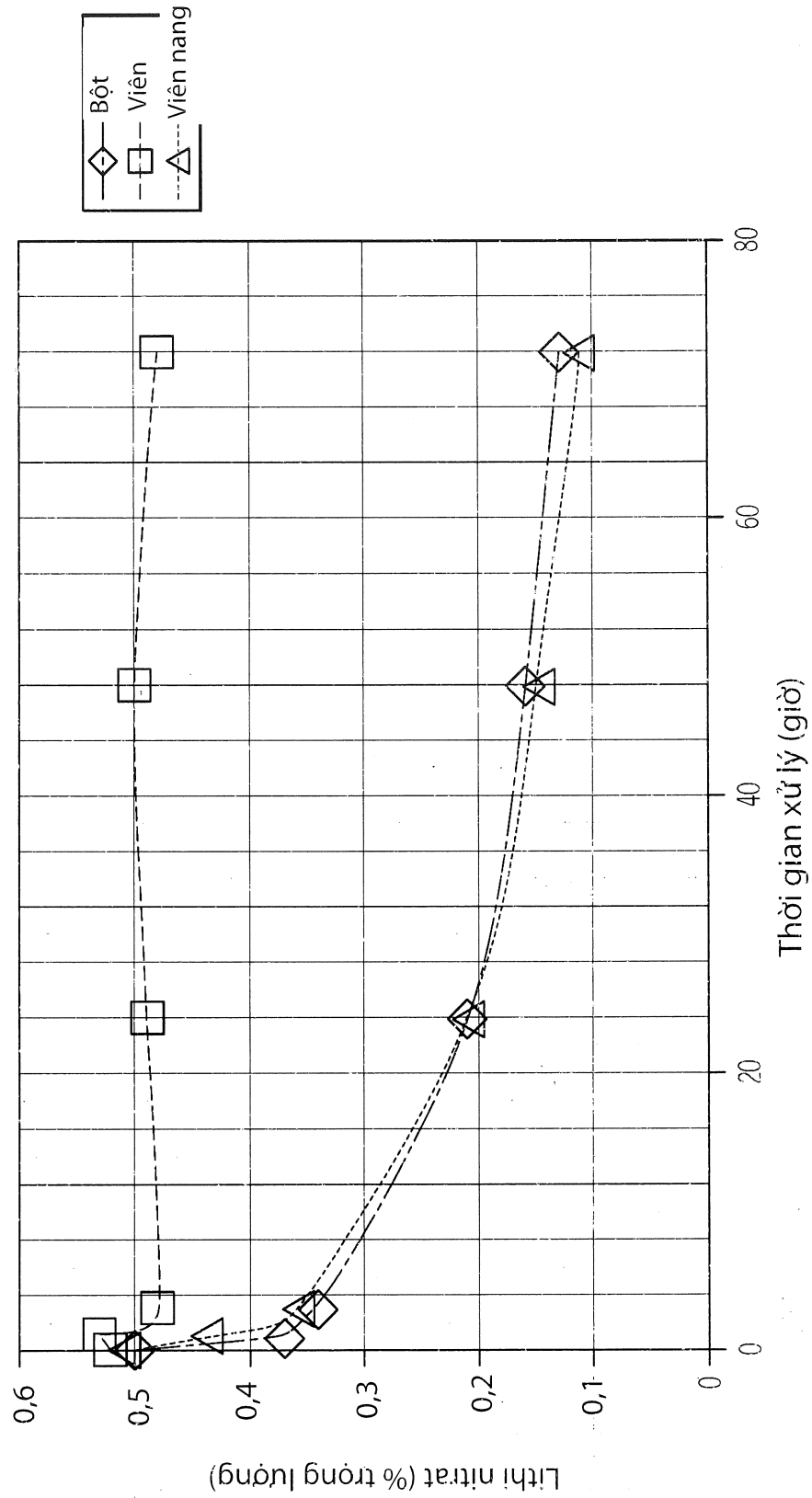


FIG. 16

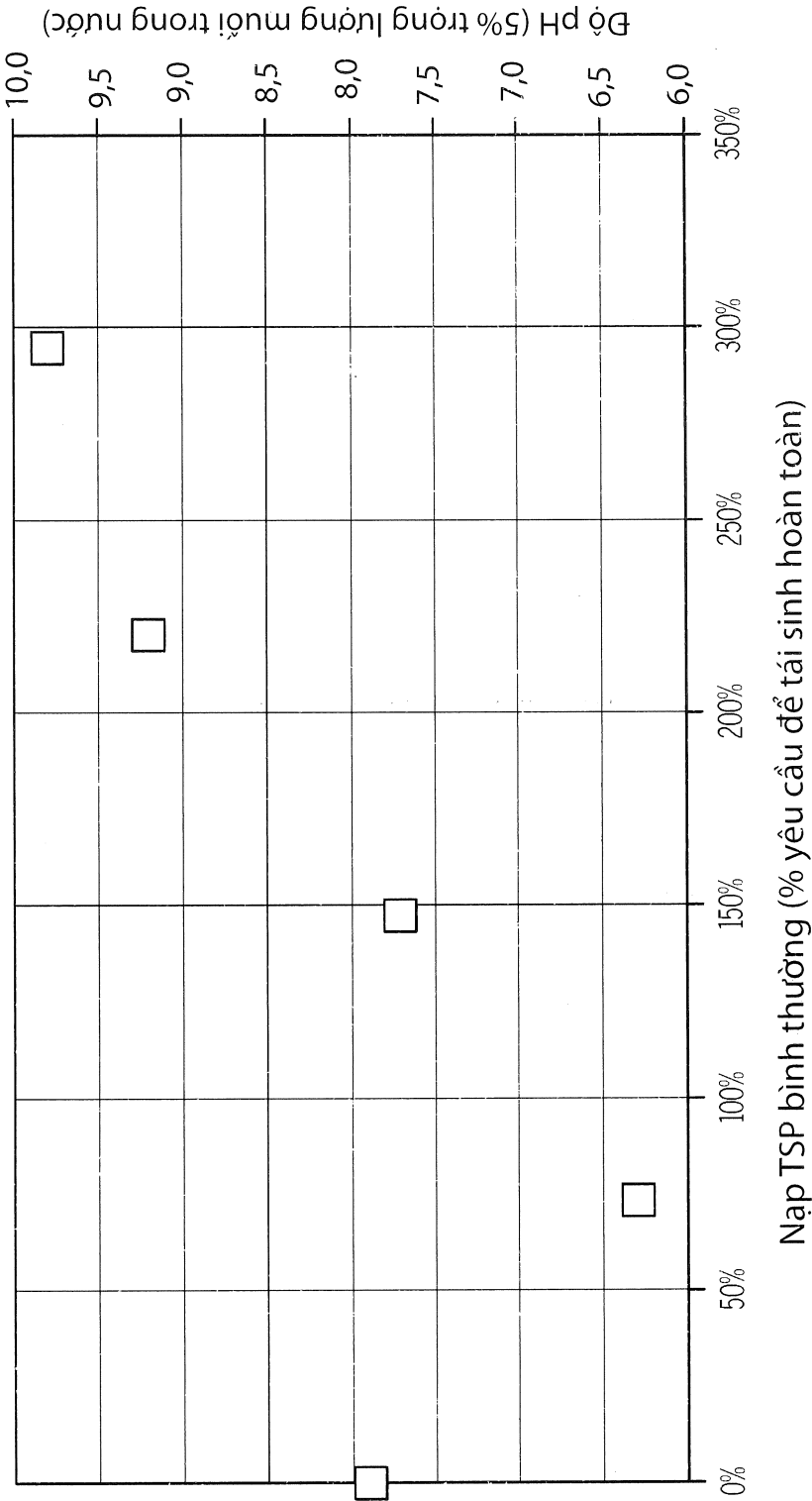


FIG. 17