



(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)



1-0050520

(51)^{2021.01} B09B 3/00; C01B 25/238; C01G 11/00; (13) B
C22B 7/00; C01G 21/00; C22B 3/16;
C22B 3/44; C01B 25/234; C01G 13/00

(21) 1-2022-05588

(22) 16/06/2021

(86) PCT/EP2021/066179 16/06/2021

(87) WO2021/255065 23/12/2021

(30) 20180341.8 16/06/2020 EP; 20195118.3 08/09/2020 EP

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/04/2023 421A

(73) YARA INTERNATIONAL ASA (NO)

Drammensveien 131, 0277 Oslo NORWAY

(72) KITA, Patrycja (PL); JØRGENSEN, Tom Rames (NO); VOJNOVIC, Tanja (NO);
BØYESEN, Katrine Lie (NO).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH LOẠI BỎ CÁC KIM LOẠI NẶNG RA KHỎI HỖN HỢP CHỨA
AXIT PHOSPHORIC

(21) 1-2022-05588

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp được cải thiện để loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric trong nước, nhờ sử dụng tác nhân làm kết tủa kim loại nặng thiophospho hữu cơ cho hỗn hợp này, trong đó phản ứng giữa các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, và tác nhân làm kết tủa thiophospho hữu cơ được thực hiện với độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích. Có lợi là, polyme ion, cụ thể là copolyme poly(met)acrylamit cation và/hoặc anion có thể được sử dụng để thúc đẩy sự kết tủa kim loại nặng và/hoặc để tạo thuận lợi cho việc loại bỏ phần kết tủa ra khỏi hỗn hợp. Đặc biệt hơn là, hỗn hợp chứa axit phosphoric thu được bởi sự phân huỷ bởi axit của đá phosphat, tốt hơn là bởi axit nitric, axit sulfuric, hoặc tổ hợp của chúng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan tới lĩnh vực loại bỏ các ion kim loại nặng, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở cadimi, ra khỏi các hỗn hợp axit được sản xuất theo phương pháp ướt. Cụ thể hơn là, sáng chế đề cập đến việc loại bỏ các ion kim loại nặng, như cadimi, ra khỏi các dòng xử lý chứa axit phosphoric.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kim loại nặng như cadimi, đồng, niken, chì, kẽm và thủy ngân được xem là không thể chấp nhận được nếu lớn hơn một mức độ nhất định, tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể, vì độc tính của chúng và do đó chúng phải được loại bỏ hoàn toàn hoặc mức độ của chúng phải được làm giảm một cách đáng kể. Nhiều quy trình loại bỏ chúng đã và đang được phát triển trong nhiều năm qua.

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, đá phosphat khai thác từ các mỏ phosphat thường chứa các tạp chất kim loại nặng, như cadimi, đồng, asen, hoặc thủy ngân. Ví dụ, cadimi thường có mặt với mức nằm trong khoảng từ 0,15 đến 507mg/kg đá phosphat có hàm lượng phospho (P_2O_5) trung bình khoảng 30% khối lượng (Swe Swe Mar & Masanori Okazaki, Microchemical Journal 104 (17-21), tháng 9/2012). Trừ khi các kim loại nặng đã được loại bỏ ra khỏi đá phosphat trước khi hoặc trong quá trình phân hủy nó bằng axit, như trước khi hoặc trong quy trình nitro-phosphat, các sản phẩm trên cơ sở phosphat thu được và các phân bón sẽ chứa cadimi và các kim loại nặng khác. Một số dạng của các kim loại nặng, như cadimi, có thể bị hấp thụ bởi các thực vật và, do vậy, sẽ có mặt trong thực phẩm. Ví dụ, cadimi có thể gây thương tổn cho phổi, thận và xương. Do đó, việc cần thiết là phải hạn chế mức độ của các kim loại nặng, như cadimi, trong các phân bón. Liên minh châu Âu (European Union) hiện đang xem xét việc giới hạn mức 60mg cadimi trên một kilogam phospho (được biểu thị dưới dạng P_2O_5). Tuy nhiên, Phần Lan đang áp dụng một giới hạn thậm chí còn thấp hơn như 21,5mg

cadimi trên một kilogam P_2O_5 . Mức tạp chất kim loại nặng do đó cần phải được làm giảm một cách đáng kể.

Việc làm kết tủa các kim loại nặng, như cadimi, trong quy trình nitro-phosphat hoặc trong các quy trình khác bao gồm việc phân hủy đá phosphat, đã từng được công bố.

US 4,378,340 mô tả phương pháp loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi sản phẩm phân hủy bằng axit của đá phosphat bởi việc trung hòa một phần các axit trước khi kết tủa các kim loại nặng dưới dạng các sulphua. Tuy nhiên, quá trình kết tủa kim loại nặng (cadimi) dưới dạng hợp chất sulphua thuận lợi khi ở độ pH cao, sẽ khiến làm tổn hao phospho tới mức không thể chấp nhận được, do ở độ pH cao, cả sulphua kim loại nặng lẫn canxi phosphat đều kết tủa.

US 4,986,970 mô tả phương pháp loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, chủ yếu là ra khỏi nước cái đã được tạo ra bởi quy trình Odda (quy trình nitrophosphat), bằng cách sử dụng các muối kim loại của axit dithiocarbonic-O-este, còn được gọi là các xantat, ở độ pH nằm trong khoảng từ 1,4 đến 2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5 đến 40°C.

US2004/0179984A1 mô tả quy trình và các hỗn hợp để loại bỏ các ion kim loại nặng, như các ion cadimi, đồng, chì, niken, asen, mangan, kẽm, và thủy ngân ra khỏi quy trình sản xuất axit phosphoric theo phương pháp ướt. Quy trình này bao gồm các bước xử lý axit phosphoric trước hoặc sau khi lọc thạch cao bằng axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc amoniac của nó), axit điorgano-dithiophosphoric thứ nhất (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc amoniac của nó) và tùy ý là axit điorgano-dithiophosphoric thứ hai (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc amoniac của nó), kết tủa các kim loại như cadimi, đồng, chì, niken, asen, mangan, kẽm và thủy ngân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 85°C và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 80°C, và tách phần lọc bằng cách lọc hoặc tuyển nổi. Theo giải pháp kỹ thuật này, các ví dụ chỉ bao gồm các hợp chất có hiệu quả trong axit phosphoric, đặc biệt là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C.

EP0091043 mô tả việc sử dụng các tác nhân loại bỏ kim loại nặng tương tự như đã mô tả trong US20040179984 để loại bỏ cadimi bởi quá trình làm kết tủa ra khỏi quy trình Odda. Theo EP0091043, việc kết tủa Cd được thực hiện với độ pH của nước cái nằm trong khoảng 0,5-1,5 (của hỗn hợp chưa được pha loãng) với khoảng pH mong muốn là 0,6-1,2.

WO2019071108 mô tả việc sử dụng đồng thời các hợp chất thiophospho hữu cơ và các chất hoạt động bề mặt, như các hợp chất sulfosuxinat và các polyetylenglycol este để loại bỏ các ion kim loại nặng ra khỏi các dung dịch nước chứa axit phosphoric, cụ thể là trong các giai đoạn khác nhau của quy trình sản xuất axit phosphoric theo phương pháp ướt.

Tuy nhiên, cho dù có rất nhiều giải pháp kỹ thuật khác nhau đã được đưa ra, song việc loại bỏ các kim loại nặng, như cadimi, ra khỏi sản phẩm phân hủy đá phosphat bởi axit đặc, như axit nitric, vẫn còn có nhiều vấn đề cần được giải quyết do các trạng thái oxy hóa và có tính axit rất cao trong sản phẩm phân hủy đá phosphat hoặc trong nước cái, và sự có mặt của canxi, mà có thể ảnh hưởng tới cả sự kết tủa kim loại nặng. Ví dụ, trong quá trình trung hòa sản phẩm phân hủy đá phosphat hoặc nước cái, các kim loại nặng, như cadimi, sẽ kết tủa cùng với các canxi phosphat. Thực tế là, với giá trị pH lớn hơn 4 hoặc 5, việc các loại phosphat khác nhau cũng kết tủa, dẫn đến việc tổn hao không mong muốn của phospho có giá trị. Ngoài ra, sự nhiễm bẩn kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, vẫn là mối lo ngại tới sức khỏe cộng đồng. Trong bối cảnh như vậy, như đã nêu trên, các cơ quan quản lý vẫn tiếp tục áp đặt các giới hạn thấp ở mức có thể chấp nhận được đối với các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi. Do đó, vẫn cần đến các phương pháp được cải thiện để loại bỏ một cách có hiệu quả các kim loại nặng, như cadimi, ra khỏi các hỗn hợp chứa axit phosphoric. Đặc biệt là, vẫn cần có các phương pháp được cải thiện để loại bỏ một cách có hiệu quả các kim loại nặng, như cadimi, đồng thời vẫn duy trì phospho trong dung dịch và giảm thiểu mức tổn hao phospho do sự kết tủa.

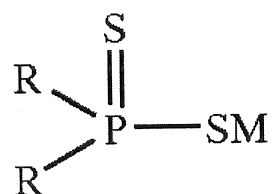
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp được cải thiện để loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric trong nước, nhằm giải quyết các vấn đề của các giải pháp kỹ thuật đã nêu. Các phương pháp được cải thiện theo sáng chế đưa ra các điều kiện kết tủa kim loại nặng (Cd) với hiệu suất kết tủa kim loại nặng (Cd) cao đồng thời vẫn duy trì phospho trong dung dịch.

Theo một khía cạnh của sáng chế, phương pháp loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric được đề xuất, bao gồm các bước:

(a) cấp hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan, như cadimi;

(b) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng là axit đithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó, có công thức 1



Công thức 1

trong đó R là nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó nhóm hydrocarbon chứa 3 tới 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac; và

(c) tách phần kết tủa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric; trong đó bước kết tủa (b) được thực hiện với độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích). Có lợi là, ở các giá trị độ pH này, sự kết tủa kim loại nặng và hiệu quả chiết tách là rất cao và mức thất thoát phospho do sự kết tủa của các hợp chất chứa phospho là rất hạn chế.

Theo một phương án của sáng chế, R trong công thức 1 được chọn từ nhóm bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và

2,4,4-trimethylpentyl, cụ thể là trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng là natri diisobutylđithiophosphinat. Có lợi là, các tác nhân làm kết tủa có công thức 1 có hiệu quả chiết tách cadimi tốt và ít có hại hơn so với các sulphua vô cơ và xantat. Đặc biệt là, việc sử dụng các tác nhân làm kết tủa có công thức 1 dẫn đến sự phát thải H_2S (nếu có), COS hoặc CS_2 ít hơn so với các sulphua vô cơ và xantat.

Theo một phương án của sáng chế, bước (a) còn bao gồm các bước:

(i) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan tới độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, nhờ đó thu được hỗn hợp axit phosphoric đã trung hòa chứa phần bùn;

(ii) tuỳ ý, bổ sung chất keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp của bước (i);

(iii) tách phần bùn ra khỏi hỗn hợp của bước (i) hoặc (ii).

Có lợi là, việc loại bỏ phần bùn trước bước b) dẫn đến việc bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp axit với lượng thấp của các hạt và/hoặc bùn,

nhờ vậy tạo điều kiện thuận lợi cho sự kết tủa kim loại nặng và thu được phần kết tủa kim loại nặng cô đặc hơn.

Theo một phương án của sáng chế, việc điều chỉnh độ pH được thực hiện bằng cách bổ sung amoniac vào.

Theo một phương án của sáng chế, bước (b) bao gồm các bước:

(b1) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric; và

(b2) bổ sung chất keo tụ thứ hai vào hỗn hợp đã thu được ở bước (b1), nhờ đó thu được khối kết tụ chứa phần kết tủa kim loại nặng.

Đặc biệt hơn là, các chất keo tụ thứ nhất và/hoặc thứ hai là polyme anion, polyme cation, hoặc hỗn hợp của chúng. Có lợi là, chất keo tụ thúc đẩy sự hình thành các khối kết tụ của các phần kết tủa kim loại nặng, nhờ vậy tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách các phần kết tủa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric.

Theo một phương án của sáng chế, trong bước (b), chất hoạt động bề mặt anion polyme, chất hoạt động bề mặt cation polyme, hoặc hỗn hợp của chúng được bổ sung ở dạng kết hợp với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a). Có lợi là, chất hoạt động bề mặt polyme ion thúc đẩy sự kết tủa của kim loại nặng nhờ tác nhân làm kết tủa kim loại nặng.

Đặc biệt là, chất hoạt động bề mặt polyme ion hoặc chất keo tụ là copolyme (met)acrylamit ion. Đặc biệt hơn là, chất hoạt động bề mặt polyme ion hoặc chất keo tụ là:

- copolyme cation của (met)acrylamit, như copolyme cation của (met)acrylamit và monome đã clo-metyl hoá,
- copolyme anion (met)acrylamit và axit (met)acrylic, hoặc
- hỗn hợp của chúng.

Theo các phương án nhất định của sáng chế, một trong hai hoặc cả hai chất hoạt động bề mặt hoặc chất keo tụ được bổ sung với liều lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 30g/m³ hỗn hợp axit, cụ thể là với liều lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 20g/m³ hỗn hợp axit.

Theo một phương án của sáng chế, các bước kết tủa và/hoặc keo tụ được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C.

Theo một phương án của sáng chế, hỗn hợp chứa axit phosphoric là sản phẩm phân huỷ bởi axit của đá phosphat, tốt hơn là bởi axit nitric, axit sulfuric và/hoặc hỗn hợp của chúng. Đặc biệt hơn là, hỗn hợp chứa axit phosphoric là hỗn hợp axit trong nước chứa 25 tới 33% khối lượng axit phosphoric, 6-21% khối lượng axit nitric, 3,5 tới 5% khối lượng canxi và các kim loại nặng đã hoà tan, như cadimi, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp này.

Theo một phương án của sáng chế, các kim loại nặng được chọn từ cadimi, đồng, niken, thủy ngân, kẽm, asen, mangan và/hoặc chì; tốt hơn là kim loại nặng là cadimi.

Mô tả chi tiết các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện một phương án cụ thể của phương pháp theo sáng chế, bao gồm lần lượt các bước trung hòa hỗn hợp axit phosphoric tới độ pH nằm

trong khoảng 1,6-2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, bổ sung tác nhân làm kết tủa, và tách phần kết tủa ra khỏi nước lọc/phần bên trên.

Fig.2 là sơ đồ thể hiện một phương án cụ thể của phương pháp theo sáng chế, bao gồm lần lượt các bước trung hòa hỗn hợp axit phosphoric tới độ pH nằm trong khoảng 1,6-2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, bổ sung chất keo tụ thứ nhất và loại bỏ phần bùn, bổ sung tác nhân làm kết tủa, và tách phần kết tủa ra khỏi nước lọc/phần bên trên.

Fig.3 là sơ đồ thể hiện một phương án cụ thể của phương pháp theo sáng chế, bao gồm lần lượt các bước trung hòa hỗn hợp axit phosphoric tới độ pH nằm trong khoảng 1,6-2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, bổ sung chất keo tụ thứ nhất, loại bỏ phần bùn, bổ sung tác nhân làm kết tủa, bổ sung chất keo tụ thứ hai và tách phần kết tủa ra khỏi nước lọc/phần bên trên.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trước khi hệ thống và phương pháp theo sáng chế được mô tả, cần phải hiểu rằng sáng chế này không chỉ được giới hạn ở các hệ thống và các phương pháp cụ thể hoặc các tổ hợp được mô tả, do các hệ thống và các phương pháp và các tổ hợp như vậy tất nhiên là có thể khác nhau. Cũng cần hiểu rằng các thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả không nhằm mục đích giới hạn, bởi vì phạm vi của sáng chế sẽ được xác định bởi phần yêu cầu bảo hộ.

Như được sử dụng ở đây, các dạng số ít bao gồm cả các tham chiếu số ít và số nhiều, trừ khi được quy định khác.

Thuật ngữ “bao gồm”, “gồm” và “chứa” khi được sử dụng trong bản mô tả là bao gồm hoặc được kết thúc mở và không loại trừ thêm, các thành phần, yếu tố hoặc các bước của phương pháp bổ sung không được trích dẫn. Các thuật ngữ “bao gồm”, “gồm” và “chứa” khi để chỉ các thành phần, yếu tố hoặc các bước của phương pháp được không được trích dẫn còn bao gồm các phương án mà “chứa” các các thành phần, yếu tố hoặc các bước của phương pháp được không được trích dẫn nêu trên.

Việc đọc thuộc phạm vi số theo điểm cuối bao gồm tất cả các số và phân số được đặt trong phạm vi tương ứng, cũng như các điểm cuối được đọc.

Thuật ngữ “khoảng” khi được sử dụng trong bản mô tả được dùng để chỉ một giá trị có thể đo được, chẳng hạn như tham số, lượng, thời lượng tạm thời và các yếu tố tương tự khác, có nghĩa là bao gồm các biến đổi từ $\pm 10\%$ hoặc ít hơn, tốt nhất là $\pm 5\%$ hoặc ít hơn, tốt hơn là $\pm 1\%$ hoặc ít hơn, và tốt nhất là $\pm 0,1\%$ hoặc ít hơn và từ giá trị được chỉ định này, trong trường hợp các biến đổi đó phù hợp để thực hiện trong bản mô tả sáng chế. Cần phải hiểu rằng giá trị mà công cụ sửa đổi “khoảng” đề cập đến cũng chính là cụ thể và tốt nhất là được mô tả.

Mặc dù các thuật ngữ “một hoặc nhiều” hoặc “ít nhất một”, như một hoặc nhiều hoặc ít nhất một thành viên của một nhóm các thành viên, đều rõ ràng trong từng trường hợp, song điều cũng cần làm rõ thêm là, thuật ngữ này bao gồm các tham chiếu tới thành viên bất kỳ trong số các thành viên, hoặc tổ hợp bất kỳ của hai hoặc nhiều thành viên, ví dụ như số lượng thành viên ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 hoặc ≥ 7 v.v. của các thành viên này, và tối đa là toàn bộ các thành viên.

Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuật ngữ được sử dụng trong Bản mô tả sáng chế, bao gồm các thuật ngữ khoa học và kỹ thuật, có ý nghĩa như thường được hiểu bởi người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Bằng các hướng dẫn, các định nghĩa thêm cho các thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả được đưa vào để đánh giá cao hơn giải pháp kỹ thuật của sáng chế.

Trong phần mô tả dưới đây, các khía cạnh khác nhau của sáng chế được mô tả một cách chi tiết. Mỗi khía cạnh được xác định như vậy có thể được kết hợp với khía cạnh hoặc các khía cạnh bất kỳ trừ khi có quy định khác được chỉ rõ. Đặc biệt là, dấu hiệu bất kỳ được chỉ ra là được ưu tiên hoặc là có lợi có thể được kết hợp với dấu hiệu khác bất kỳ được chỉ ra là được ưu tiên hoặc là có lợi.

Trong toàn bộ bản mô tả sáng chế, khi đề cập đến “phương án” tức là đề cập đến một dấu hiệu, cấu trúc hoặc đặc tính cụ thể được mô tả liên quan đến phương án được bao gồm trong ít nhất một phương án của sáng chế. Do đó, sự xuất hiện của các thuật ngữ “theo một phương án” ở nhiều nơi trong toàn bộ bản mô tả là không nhất thiết phải đề cập đến cùng một phương án, nhưng cũng là có thể. Hơn nữa, các dấu hiệu, cấu trúc hoặc đặc tính cụ thể có thể được kết hợp theo cách phù hợp bất kỳ, như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật

này đã biết, trong một hoặc nhiều phương án. Hơn nữa, trong khi một số phương án được mô tả ở đây bao gồm một số nhưng không bao gồm các dấu hiệu khác trong các phương án khác, sự kết hợp các dấu hiệu của các phương án khác nhau có nghĩa là nằm trong phạm vi của sáng chế và tạo thành các phương án khác nhau, như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, trong Yêu cầu bảo hộ sau đây, bất kỳ phương án được yêu cầu nào cũng có thể được sử dụng theo cách kết hợp bất kỳ.

Trong bản mô tả sáng chế, sự tham chiếu đến các hình vẽ kèm theo cấu thành một phần của nó và trong đó các hình vẽ được thể hiện bằng cách minh họa về các phương án cụ thể mà sáng chế có thể được thực hiện. Cần phải hiểu rằng các phương án khác có thể được sử dụng và các thay đổi về cấu trúc hoặc logic có thể được thực hiện mà không vượt quá phạm vi của sáng chế. Do đó, sự mô tả chi tiết sau đây không được hiểu theo nghĩa giới hạn, và phạm vi của sáng chế được xác định bởi yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong bản mô tả sáng chế, nồng độ của các thành phần có trong hỗn hợp, khi được biểu thị dưới dạng phần trăm, được tính theo khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp, trừ khi có quy định khác.

Trong bản mô tả sáng chế, trừ khi có quy định khác, các giá trị độ pH được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng nước. Nói một cách khác, giá trị độ pH được đo sau khi trộn một thể tích mẫu chưa pha loãng với 13 thể tích nước.

Trong bản mô tả sáng chế, trừ khi có quy định khác, thuật ngữ “polyme ion” khi được dùng liên quan tới chất keo tụ hoặc chất hoạt động bề mặt theo sáng chế, là để chỉ các đại phân tử bao gồm nhiều đơn vị ion hoặc mang nhiều điện tích. Cụ thể hơn là, thuật ngữ “polyme ion” khi được dùng liên quan tới chất keo tụ hoặc chất hoạt động bề mặt theo sáng chế được sử dụng đồng nghĩa với thuật ngữ “chất đa điện phân”, tức là các polyme, cụ thể là polycation hoặc polyanion, có các đơn vị lặp lại của chúng mang nhóm điện ly. Trong bản mô tả sáng chế, các poly(met)acrylamit ion, như các poly(met)acrylamit cation hoặc anion được đặc biệt ưu tiên.

Sáng chế đề xuất phương pháp được cải thiện để loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric trong nước, trong đó tác

nhân làm kết tủa kim loại nặng được bổ sung vào hỗn hợp chứa axit phosphoric trong nước, ở độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích. Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "kim loại nặng" được dùng để chỉ chung tới các nguyên tố thuộc bảng tuần hoàn có tỷ trọng lớn hơn 5g/cm^3 . Các kim loại nặng (hoặc các ion kim loại nặng) như vậy bao gồm, ví dụ, một hoặc nhiều kim loại trong số cadimi, đồng, niken, thủy ngân, kẽm, asen, mangan và chì. Sáng chế liên quan đặc biệt tới việc loại bỏ ít nhất là cadimi ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric. Thuật ngữ "hỗn hợp chứa axit phosphoric" có thể là dung dịch axit trong nước hoặc hỗn hợp chứa axit phosphoric không xác định, bunion phân huỷ, axit đã được lọc, và/hoặc axit đặc, như được mô tả chi tiết hơn ở dưới.

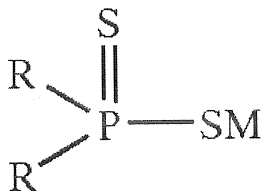
Theo một khía cạnh của sáng chế, phương pháp loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric được đề xuất, bao gồm các bước:

(a) cấp hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan, như cadimi;

(b) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng bao gồm axit đithiophospho hữu cơ, đặc biệt là axit đithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó, và

(c) tách phần kết tủa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric; trong đó bước kết tủa (b) được thực hiện với độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước). Ở các giá trị độ pH này, sự kết tủa kim loại nặng, cụ thể là sự kết tủa cadimi, nhờ sử dụng axit thiophospho hữu cơ hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó, đặc biệt là axit đithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó theo sáng chế là đặc biệt có hiệu quả. Ngoài ra, ở các điều kiện độ pH này, sự kết tủa của các muối phospho, đặc biệt là đicaxi phosphat (CaHPO_4) được giảm thiểu, nhờ vậy giảm thiểu mức tồn hao phospho và duy trì hàm lượng phospho trong hỗn hợp axit phosphoric và, do đó, trong sản phẩm cuối.

Đặc biệt là, kim loại nặng là cadimi. Theo sáng chế, tác nhân làm kết tủa kim loại nặng thiophospho hữu cơ bao gồm axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó, có công thức 1



Công thức 1

trong đó R là nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó nhóm hydrocarbon chứa 3 tới 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac. Các ví dụ được ưu tiên về các nhóm R trong axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc amoniac của nó) có công thức 1 bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các hydrocarbon chứa 3 tới 20 nguyên tử cacbon trong đó nhóm hydrocarbon là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, xycloalkyl, alkylaryl, aralkyl. Tốt hơn nữa là, các nhóm hydrocarbon thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl, và 2,4,4-trimetyl pentyl. Thậm chí tốt hơn nữa là, axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ (hoặc muối của nó) được sử dụng theo sáng chế khi tác nhân làm kết tủa là đi-isobutyl dithiophosphinat. Theo một phương án được ưu tiên, tác nhân làm kết tủa là natri đi-isobutyl dithiophosphinat.

Nói chung, tác nhân làm kết tủa kim loại nặng có thể được điều chế theo quy trình đã được mô tả trong US 4308214 và các ví dụ tương ứng bằng cách gia nhiệt 67,2 phần lưu huỳnh và 114,8 tới 284,8 phần nước tới nhiệt độ khoảng 70°C. Hỗn hợp này được bổ sung đều đặn 29,5 tới 64,5 đi-phosphin thương phẩm. Sau khi đi-phosphin đã được bổ sung, 67,5 tới 193,5 phần bổ sung của dietyl phosphin được bổ sung vào với tốc độ sao cho trong thời gian đủ để bổ sung toàn bộ dietylphosphin, 80,0 phần dung dịch 50% của natri hydroxit cũng được bổ sung với tốc độ không đổi để trung hòa axit dithiophosphinic tạo ra.

Theo các phương án nhất định, tác nhân làm kết tủa kim loại nặng được bổ sung với hàm lượng nằm trong khoảng từ 10µg đến 1mg cho 1g hỗn hợp chứa

axit phosphoric, cụ thể là từ 50 μ g đến 0,75mg cho 1g hỗn hợp chứa axit phosphoric, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,6mg hoặc từ 0,3mg đến 0,6mg cho 1g hỗn hợp chứa axit phosphoric.

Theo một phương án của sáng chế, phản ứng với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng theo sáng chế có thể được thực hiện trong 3 phút tới 1,5 giờ, trong 5 phút tới một giờ, hoặc trong 10 tới 30 phút. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rằng phản ứng với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng theo sáng chế cụ thể được thực hiện với các điều kiện trộn mạnh, đặc biệt là với tốc độ trộn nằm trong khoảng từ 500 đến 700 vòng/phút. Theo một phương án của sáng chế, phản ứng với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng theo sáng chế có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 80°C, đặc biệt là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 50°C, cụ thể hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 40°C. Do phản kết tủa kim loại nặng có thể kém bền ở nhiệt độ lớn hơn 40°C, nên có thể được mong muốn nếu thực hiện phản ứng với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng trong thời gian dưới 10 phút ở các nhiệt độ cao. Nói một cách khác, ở các nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40°C đến 50°C hoặc cao hơn, bước c) được ưu tiên thực hiện trong 3 tới 10 phút sau bước b) nhằm tránh sự thoái biến của phần kết tủa ở nhiệt độ cao. Việc thực hiện quá trình kết tủa ở nhiệt độ thấp là có lợi cho độ bền của tác nhân làm kết tủa, nhưng có thể đòi hỏi nhiều thời gian hơn để phản kết tủa tạo ra.

Theo sáng chế, hỗn hợp chứa axit phosphoric mà từ đó các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi cần được loại bỏ, có thể được tạo ra bằng cách phân huỷ đá phosphat, quặng phosphat hoặc khoáng chất phosphat bằng axit. Đá phosphat như vậy có thể chứa hàm lượng cao của các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ví dụ, từ 10 tới 300mg Cd/kg P₂O₅. Axit được sử dụng trong bước phân huỷ có thể là axit nitric, axit sulfuric hoặc tổ hợp của chúng.

Theo các phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa 1 tới 85% khối lượng axit phosphoric, cụ thể là 1 tới 60% khối lượng axit phosphoric, cụ thể hơn là 10 tới 60% khối lượng, như 20 tới 60% khối lượng axit phosphoric, cụ thể hơn nữa là 10 tới 40% khối lượng axit phosphoric, cụ thể nhất là 20 tới 35% khối lượng hoặc 25 tới 30% khối lượng axit phosphoric và các kim loại nặng

đã hoà tan, như cadimi. Hỗn hợp chứa axit phosphoric này có thể chứa 1 tới 500mg/l, đặc biệt hơn là 1 tới 250 mg/l, đặc biệt hơn là 1 tới 100 mg/l cadimi đã hoà tan.

Theo các phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric được tạo ra bằng cách phân hủy đá phosphat, quặng phosphat hoặc khoáng chất phosphat bằng axit nitric ở 65°C. Đặc biệt là, hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa 18 tới 21% khối lượng axit nitric, 25 tới 29% khối lượng axit phosphoric và các kim loại nặng đã hoà tan, như cadimi đã hòa tan. Đặc biệt hơn là, hỗn hợp chứa axit phosphoric được tạo ra bởi quy trình nitrophosphat. Đặc biệt hơn là, hỗn hợp chứa axit phosphoric là nước cái thu được trong quy trình nitrophosphat. Trong quy trình nitrophosphat, trong bước thứ nhất hoặc bước phân hủy, đá phosphat được phân hủy trong axit nitric ở nhiệt độ 65°C, thu được dịch phân hủy. Trong bước thứ hai hoặc bước kết tinh, canxi nitrat tetrahydrat được kết tinh ra khỏi chất lỏng phân huỷ thu được bùn tinh thể. Trong bước thứ ba hoặc bước tách, canxi nitrat đã kết tinh được tách bởi phương pháp lọc hoặc quay ly tâm chẳng hạn, tạo ra các tinh thể canxi nitrat tetrahydrat tách ra khỏi chất lỏng của bùn tinh thể, còn được gọi là nước cái.

Theo các phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric được tạo ra bởi quy trình axit hỗn hợp, trong đó axit nitric được sử dụng để axit hóa đá phosphat, quặng phosphat hoặc khoáng chất phosphat. Axit sulfuric thường được bổ sung vào để kết tủa canxi dưới dạng canxi sulphat (thạch cao), nó thường nằm lại trong bùn và có tác động như một chất pha loãng. Axit phosphoric có thể được bổ sung vào để điều chỉnh lượng phospho hòa tan trong nước, tùy thuộc vào loại được sản xuất.

Theo các phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric này có thể được xử lý trước trong một hoặc nhiều công đoạn, trước khi bổ sung tác nhân làm kết tủa vào, như được chỉ ra trên Fig.1, Fig.2 và Fig.3. Các công đoạn xử lý trước bao gồm việc điều chỉnh độ pH (Fig.1 - Fig.3) và/hoặc tách các phần không hòa tan (bùn) (Fig.2 và Fig.3) ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric.

Theo các phương án nhất định, việc loại bỏ phần không hòa tan (bùn) có thể bao gồm việc bổ sung chất keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp chứa axit phosphoric

đã trung hòa để tạo thuận lợi cho việc tách phần không hòa tan ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric (Fig.2 và 3).

Đặc biệt là, theo một phương án của sáng chế, bước (a) còn bao gồm các bước:

(i) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan tới độ pH nằm trong khoảng từ 1,6-2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa phân bón;

(ii) tùy ý, bổ sung chất keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp của bước (i);

(iii) tách phần phân bón ra khỏi hỗn hợp của bước (i) hoặc (ii).

Trong bản mô tả sáng chế, độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric được điều chỉnh trước khi bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào tới độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric đã trung hòa, có giá trị độ pH cao hơn so với giá trị độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric trước bước điều chỉnh độ pH (i). Theo các phương án nhất định, độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric trong nước được điều chỉnh bằng cách sử dụng khí amoniac. Có lợi là, cụ thể là khi hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa axit nitric, không có nguyên tố hóa học nào khác được đưa vào ngoài nitơ và hydro đã có trong axit nitric, do đó có thể thu được sản phẩm cuối NP rất tinh khiết

Theo sáng chế, chất keo tụ thứ nhất là hợp chất mà được bổ sung vào trước bước a-(ii). Theo các phương án nhất định, ít nhất là phần của các thành phần không hòa tan hoặc phân bón có mặt trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, cụ thể là hỗn hợp chứa axit phosphoric đã trung hòa, có thể được loại bỏ trước khi bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào. Đặc biệt hơn là, chất keo tụ thứ nhất có thể được bổ sung vào hỗn hợp chứa axit phosphoric, cụ thể là hỗn hợp chứa axit phosphoric đã trung hòa, để thúc đẩy sự kết tụ và sự kết tủa của các thành phần không hòa tan hoặc phân bón (Fig.2 và 3). Điều ngạc nhiên là, việc loại bỏ các thành phần không hòa tan hoặc phân bón trước khi bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào không ảnh hưởng đến hiệu quả kết tủa kim loại nặng của phương pháp này. Ngoài ra, việc tách phần phân bón và các thành phần không hòa tan, như

được trợ giúp bởi sự keo tụ, trước khi kết tủa kim loại nặng, đặc biệt là sự kết tủa cadimi, tạo thuận lợi cho việc chiết tách cadimi từ hỗn hợp chứa axit phosphoric. Có lợi là, theo cách này, một lượng nhỏ của tác nhân làm kết tủa kim loại nặng theo sáng chế có thể được bổ sung vào hỗn hợp chứa axit phosphoric và các phần kết tủa chứa kim loại nặng thu được có nồng độ cao của các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi.

Chất keo tụ thứ nhất có thể là chất keo tụ bất kỳ thích hợp cho việc kết tụ và keo tụ phân bùn.

Việc tách bùn có thể được thực hiện bởi phương pháp tách tiêu chuẩn bất kỳ như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các phương pháp lọc, quay ly tâm, lắng, tuyển nổi hoặc lắng gạn. Theo các phương án nhất định, việc tách phân bùn hoặc không hòa tan đã kết tủa do việc bổ sung chất keo tụ thứ nhất được thực hiện bằng cách quay ly tâm. Theo các phương án cụ thể, phân bùn hoặc không hòa tan đã kết tủa được đưa vào bước cô đặc sơ bộ trước khi quay ly tâm, trong đó ít nhất là phần chất lỏng được tách ra khỏi phân bùn đã kết tủa. Ví dụ, bước cô đặc sơ bộ như vậy có thể là bước gạn lắng, trong đó các khối kết tụ dạng bùn được để lắng, sao cho chất lỏng có thể được tách, như bằng cách lắng gạn, trước khi quay ly tâm. Có lợi là, theo cách đó, lượng hỗn hợp để quay ly tâm, cụ thể là lượng chất lỏng, giảm và bước quay ly tâm sẽ hiệu quả hơn, do việc tách rắn/lỏng trong quá trình quay ly tâm đạt hiệu quả dễ dàng hơn.

Theo một phương án của sáng chế, sự kết tủa kim loại nặng được thúc đẩy bởi việc bổ sung chất keo tụ thứ hai, cụ thể là chất keo tụ polyme ion, vào hỗn hợp chứa các phần kết tủa kim loại nặng (Fig.3). Nói một cách khác, chất keo tụ thứ hai được bổ sung sau khi bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào và sau khi các phần kết tủa kim loại nặng đã được tạo ra. Theo một phương án của sáng chế, bước (b) bao gồm các bước:

(b1) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric; và

(b2) bổ sung chất keo tụ thứ hai vào hỗn hợp đã thu được ở bước (b1), nhờ đó thu được khối kết tụ chứa phần kết tủa kim loại nặng.

Như nêu trên, chất keo tụ thứ hai là hợp chất mà được bổ sung vào sau khi tác nhân làm kết tủa kim loại nặng được bổ vào hỗn hợp trong bước b) và trong bước tách c).

Chất keo tụ khiến hình thành các khối kết tụ lớn thúc đẩy sự tách của các phần kết tủa bao gồm kim loại nặng (cadimi) đã được tạo phức với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng, ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric trong nước. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rằng tốt nhất nếu chất keo tụ khiến hình thành kết tụ được thực với các điều kiện trộn mạnh, đặc biệt là với tốc độ trộn nằm trong khoảng từ 100 vòng/phút đến 300 vòng/phút. Theo cách đó, lực cắt đủ được tác động để tạo các khối kết tụ bởi sự va chạm của các phần kết tủa kim loại và lực hút điện tích ion. Lực cắt quá cao vượt quá lực hút điện tích ion và do vậy không cho phép kết tụ. Theo các phương án nhất định, bước keo tụ c) được thực hiện với các điều kiện nhiệt độ và độ pH giống như bước kết tủa b).

Ngoài ra hoặc theo cách khác, sự kết tủa kim loại nặng có thể được thúc đẩy bởi việc bổ sung chất hoạt động bề mặt polyme ion, nó được bổ sung vào cùng với axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ có công thức 1, hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó làm tác nhân làm kết tủa kim loại nặng. Theo sáng chế, chất hoạt động bề mặt là hợp chất mà được bổ sung vào cùng với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng. Do đó, theo các phương án nhất định của sáng chế, bước (b) bao gồm bước kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng cùng với chất hoạt động bề mặt polyme ion theo sáng chế, cụ thể là chất hoạt động bề mặt cation polyme, chất hoạt động bề mặt anion polyme, hoặc hỗn hợp của chúng, vào hỗn hợp của bước (a), ở độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 và 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng chứa axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ có công thức 1 theo sáng chế, hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó.

Đặc biệt hơn là, một trong hai hoặc cả hai chất keo tụ thứ hai và chất hoạt động bề mặt là polyme cation, polyme anion hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo các phương án cụ thể, một trong hai hoặc cả hai chất keo tụ thứ hai và chất hoạt động bề mặt là polyme cation, polyme anion hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó một trong hai hoặc cả hai polyme cation và anion có điện tích ion nằm trong khoảng từ 10% đến 80%, tức là trong đó 10% tới 80% số lượng nhóm hoặc nhóm con cấu thành polyme là các đơn vị hoặc đơn vị ion hoặc mang điện tích. Đối với các chất keo tụ anion hoặc cation hoặc các chất hoạt động bề mặt theo sáng chế, giá trị điện tích ion có thể cũng được xem là mức độ anion hoặc mức độ cation, một cách tương ứng. Theo các phương án nhất định, một trong hai hoặc cả hai chất keo tụ thứ hai và chất hoạt động bề mặt là copolyme acrylamit ion hoặc copolyme metacrylamit ion. Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “copolyme acrylamit ion”, “polyacrylamit ion”, “copolyme metacrylamit ion” hoặc “polymetacrylamit ion” được dùng để chỉ polyme bao gồm các đơn vị con acrylamit hoặc metacrylamit và còn chứa các đơn vị con mang điện tích ion. Các copolyme acrylamit cation hoặc các copolyme metacrylamit cation bao gồm các đơn vị con mang điện tích cation, cụ thể là bao gồm nguyên tử nitơ bậc bốn, như bao gồm các đơn vị con ADAM hoặc MADAM, tức là dimethylaminoethyl acrylat hoặc dimethylaminoethyl metacrylat, một cách tương ứng. Copolyme acrylamit anion hoặc copolyme metacrylamit anion bao gồm các đơn vị con mang điện tích ion, cụ thể là bao gồm nhóm chức carboxylat hoặc sulphonat, như bao gồm các đơn vị con axit acrylic hoặc các đơn vị metacrylic, hoặc các đơn vị con styren sulphonat.

Theo các phương án nhất định, một trong hai hoặc cả hai chất keo tụ thứ hai và chất hoạt động bề mặt là:

- polyme cation, cụ thể là copolyme (met)acrylamit cation, có điện tích cation nằm trong khoảng từ 10% đến 80%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 20% đến 60% hoặc từ 20% đến 50%, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 30% đến 50% hoặc nằm trong khoảng từ 35% đến 45%;
- polyme anion, cụ thể là copolyme (met)acrylamit anion, có điện tích anion nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 10% đến 40%, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 15% đến 30%; hoặc
- hỗn hợp của chúng.

Chất hoạt động bề mặt hoặc chất keo tụ cation được ưu tiên cụ thể là copolyme gồm các đơn vị acrylamit hoặc metacrylamit và monome đã clo-metyl hoá, như các monome dimethylaminoethyl metacrylat hoặc dimethylaminoethyl acrylat. Chất keo tụ anion được ưu tiên cụ thể là copolyme gồm các đơn vị acrylamit hoặc metacrylamit và các monome axit acrylic hoặc metacrylic.

Theo các phương án nhất định, chất keo tụ polyme thứ hai hoặc chất hoạt động bề mặt có trọng lượng phân tử MW nằm trong khoảng từ 3×10^6 Dalton đến 14×10^6 Dalton, cụ thể là nằm trong khoảng từ 4×10^6 Dalton đến 12×10^6 Dalton, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 4×10^6 Dalton đến 8×10^6 Dalton. Chất keo tụ polyme hoặc chất hoạt động bề mặt này có thể là phân tử mạch thẳng hoặc phân tử có mạch nhánh.

Theo các phương án nhất định, một trong số hoặc toàn bộ chất keo tụ thứ nhất, chất keo tụ thứ hai và chất hoạt động bề mặt được bổ sung với liều lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 30g/m³ hỗn hợp axit, cụ thể là với liều lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 20g/m³ hỗn hợp axit, như với liều lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 20g/m³ hoặc từ 10 đến 20g/m³ hỗn hợp axit.

Theo các phương án nhất định, chất keo tụ thứ nhất có thể là giống như hoặc khác với chất keo tụ thứ hai. Theo các phương án cụ thể, chất keo tụ thứ nhất là polyme cation, polyme anion hoặc hỗn hợp của chúng. Đặc biệt hơn là, chất keo tụ thứ nhất là polyme cation, polyme anion hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó polyme cation và/hoặc polyme anion có điện tích ion nằm trong khoảng từ 10% đến 80%, tức là trong đó 10% tới 80% số lượng nhóm cấu thành polyme là các nhóm ion hoặc mang điện tích. Chất keo tụ thứ nhất có thể là polyme cation có điện tích cation nằm trong khoảng từ 20% đến 80%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 20% đến 60% hoặc từ 20% đến 50%, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 30% đến 50% hoặc từ 35% đến 45%; polyme anion có điện tích ion nằm trong khoảng từ 10% đến 50%, cụ thể là nằm trong khoảng từ 10% đến 40%, cụ thể hơn là nằm trong khoảng từ 15% đến 30%; hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án cụ thể, chất keo tụ thứ nhất là copolyme ion của acrylamit hoặc metacrylamit.

Do đó, theo các phương án cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp loại bỏ các kim loại nặng đã hoà tan trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

(a)(i) cấp hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan, như cadimi, và điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan tới độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric đã trung hoà chứa phần bùn;

(a)(ii) bổ sung chất keo tụ thứ nhất, cụ thể là chất keo tụ polyme ion theo sáng chế vào hỗn hợp của bước (a)(i), nhờ đó thu được các khối kết tụ dạng bùn, và, tuỳ ý, loại bỏ phần chất lỏng;

(a)(iii) loại bỏ các khối kết tụ dạng bùn ra khỏi hỗn hợp của bước (a)(ii), cụ thể là bằng cách quay ly tâm;

(b1) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a)(iii), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric;

(b2) bổ sung chất keo tụ thứ hai, cụ thể là chất keo tụ polyme ion theo sáng chế vào hỗn hợp đã thu được ở bước (b1), nhờ đó thu được khối kết tụ chứa phần kết tủa kim loại nặng; và/hoặc bổ sung chất hoạt động bề mặt polyme ion theo sáng chế vào đồng thời cùng với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng trong bước (b1).

(c) tách phần kết tủa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric của bước (b2), cụ thể là bằng cách quay ly tâm.

Theo một phương án của sáng chế, một trong hai hoặc cả hai bước kết tủa (b) và bước keo tụ (a)(ii) được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 50°C, cụ thể là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 40°C. Các kết quả đặc biệt tốt đã thu được ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 35°C hoặc từ 10 đến 30°C. Các nhiệt độ này kết hợp với các điều kiện độ pH nêu trên từ 1,6 tới 2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, có lợi cho tính ổn định của tác nhân làm kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric theo sáng chế. Các điều kiện này cũng được chỉ ra là tối ưu cho quá trình keo tụ và quá

trình kết tủa của các chất không hoà tan khác với phosphat hoặc phân bón trong hỗn hợp chứa axit phosphoric (đã trung hoà). Các phương án nhất định của sáng chế bao gồm việc điều chỉnh nhiệt độ của hỗn hợp chứa axit phosphoric tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 50°C, cụ thể là tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5°C đến 40°C, cụ thể hơn là tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 35°C hoặc từ 10°C đến 30°C, bằng cách làm nguội tự nhiên hoặc bởi các bộ trao đổi nhiệt.

Theo sáng chế, việc tách trong bước c) hoặc bước a)(iii) có thể được thực hiện theo các phương pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để tách lỏng-rắn như, nhưng không chỉ giới hạn ở, một trong hai hoặc cả hai phương pháp quay ly tâm và lắng gạn. Việc tách bằng cách quay ly tâm được đặc biệt ưu tiên. Mặc dù một số khối kết tụ đã được chỉ ra là tương đối dễ vỡ, song việc tách các khối kết tụ bằng cách quay ly tâm đã mang lại hiệu quả đáng ngạc nhiên

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra phân bón, cụ thể là phân đạm, bao gồm các bước:

- Phân huỷ đá phosphat bằng axit nitric, nhờ đó thu được hỗn hợp bao gồm axit phosphoric và canxi nitrat;
- Loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric theo phương án bất kỳ của sáng chế; đặc biệt là bao gồm các bước: tuỳ ý, loại bỏ phân bón bằng cách keo tụ bằng chất keo tụ (thứ nhất) và kết tủa; kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan, như cadimi, bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp chứa axit phosphoric, ở độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước) trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng là axit dithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ có công thức 1 hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó; tiếp đó, bổ sung chất keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp chứa các phần kết tủa kim loại nặng, cụ thể là với các điều kiện trộn mạnh, như với tốc độ trộn nằm trong khoảng từ 100 đến 300 vòng/phút, nhờ đó thu được khối kết tụ chứa phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric; và tách khối kết tụ chứa phần kết tủa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric.

- Điều chỉnh tiếp độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric tới độ pH khoảng 8,5 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước) bằng cách sử dụng khí amoniac;
- Tuỳ ý, bổ sung các muối kali vào hỗn hợp chứa axit phosphoric có độ pH 8,5 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước);
- Tạo dạng hạt hỗn hợp chứa axit phosphoric có độ pH 8,5 và tuỳ ý chứa các muối kali, và, tiếp theo, tuỳ ý, bọc và/hoặc nhuộm màu các hạt.

Theo cách này, có thể tạo ra được, từ quy trình nitro-phosphat, các hạt phân NP hoặc NPK được bọc hoặc không được, có màu hoặc không màu có hàm lượng thấp của các kim loại nặng, như cadimi. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ thấy rõ rằng phương pháp theo sáng chế có thể được áp dụng cho toàn bộ hỗn hợp trong nước thu được từ bước phân huỷ hoặc chỉ đối với phần chất lỏng phân huỷ. Trong trường hợp sau, phần chất lỏng phân huỷ mà không được xử lý theo phương pháp của sáng chế được trộn với hoặc được pha loãng bằng phần chất lỏng phân huỷ đã được xử lý theo phương pháp của sáng chế, sao cho mức kim loại nặng (cadimi) của hỗn hợp đã kết hợp thấp hơn một giá trị mong muốn, cụ thể là vẫn nằm trong giới hạn quy định.

Các ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 – Sự kết tủa kim loại nặng ở các giá trị độ pH khác nhau

Thiết lập thử nghiệm

Nước cái thu được từ quy trình Odda trên cơ sở 100% đá Khourigba 20 không nung (K20) được trung hòa tới các giá trị độ pH khác nhau (độ pH nằm trong khoảng 1,1-2,4), được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước (bằng cách trộn 1 phần nước cái và 13 phần nước), để nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH tới hiệu quả chiết tách Cd và khả năng xảy ra sự kết tủa phospho trong quá trình trung hòa. Khoảng độ pH 1,1-2,4 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước) tương ứng với khoảng độ pH của hỗn hợp chưa pha loãng khoảng -0,95 đến 0,68 (giá trị độ pH âm có thể đo được trong các dung dịch có tính axit cao). Việc đo độ pH được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng

(22-24°C). Tất cả các thử nghiệm đều được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm (150-250 g).

Nước cái được sử dụng bao gồm 4,8% khối lượng Ca (khi được đo bởi phép quang phổ hấp thụ nguyên tử Atomic Absorption Spectroscopy), 8,1% khối lượng P (khi được đo bởi phép đo trọng lực P), 34% khối lượng H₂O (khi được đo bởi phép chuẩn độ Karl Fisher) và 8,5ppm Cd (khi được đo bởi phép đo ICP-OES). Cần hiểu rằng các hàm lượng phần trăm và các lượng liên quan tới hỗn hợp ML chỉ là dấu hiệu chỉ báo cho hỗn hợp như vậy và không nhằm mục đích giới hạn đối với các quy trình được mô tả.

Sau khi trung hòa tới độ pH mong muốn (độ pH nằm trong khoảng 1,1-2,4, được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), nước cái đã trung hòa được làm nguội xuống khoảng 50°C và được quay ly tâm. Bùn đã tách ra như vậy được bỏ đi.

Việc kết tủa Cd được thực hiện cùng với natri diisobutyl dithiophosphinat (DTPiNa) làm tác nhân làm kết tủa ở nhiệt độ không lớn hơn 30°C nhằm tránh sự thoái biến của tác nhân làm kết tủa trong môi trường axit. Đặc biệt là, phần nổi bên trên được bổ sung DTPiNa (0,016g/g nước cái 3,56 % - tương ứng với 570ppm DTPiNa) dưới sự trộn mạnh nhờ sử dụng bộ khuấy từ (600 vòng/phút) trong 3 phút, tiếp đó chất keo tụ polyacrylamit cation được bổ sung vào (FO 4490 SSH, nồng độ 0,1% khối lượng, 0,003g/g NP.-liq.), và, sau khi bổ sung chất keo tụ, tốc độ khuấy được giảm xuống 150 vòng/phút cho bước keo tụ. Sau 3 phút, hỗn dịch được quay ly tâm. Bùn và phần nổi bên trên được phân tích bằng cách sử dụng máy phát xạ plasma cảm ứng ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, ở chế độ trực đối với các kim loại nặng: Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Mn và As) về nồng độ kim loại nặng và trọng lượng P để đánh giá mức tồn thất P có thể xảy ra trong các bước khác nhau.

Kết quả

Nồng độ và tổng hàm lượng Cd trong nước cái đã trung hòa (trước và sau khi loại bỏ bùn) và trong phần nổi bên trên/phần lọc sau khi làm kết tủa Cd được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu quả kết tủa Cd ở các giá trị độ pH khác nhau

Độ pH ^a	Cd trong ML sau khi trung hòa (tính theo mg)	Cd trong ML sau khi loại bỏ bùn (tính theo mg)	Cd trong phần nổi bên trên sau khi làm kết tủa Cd (tính theo mg)	Hiệu quả loại bỏ Cd (%)
1,1 (-0,95)	1,6	1,4	1,3	7,2%
1,3 (-0,69)	1,6	1,4	1,3	5,6%
1,4 (-0,53)	1,8	1,6	1,5	7,6%
1,5 (-0,27)	1,7	1,5	1,4	8,9%
1,6 (-0,1)	1,5	1,3	0,06	96,6%
1,8 (0,18)	1,8	1,6	0,07	96,3%
1,9 (0,27)	1,6	1,4	0,04	97,7%
2,0 (0,31)	1,7	1,4	0,07	96,2%
2,2 (0,68)	2,6	2,3	0,2	89,2%

^a được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước; các giá trị nằm trong ngoặc tương ứng với độ pH của mẫu chưa được pha loãng.

Các kết quả này cho thấy rằng phân bùn chứa rất ít Cd: hàm lượng của Cd trong mẫu trước khi loại bỏ bùn là tương tự như hàm lượng Cd còn lại trong dịch sau khi loại bỏ bùn. Thực tế là, phân bùn này chỉ gồm các thành phần không tan trong axit mà thường là cuốn theo nước cái qua các bước xử lý khác nhau.

Bảng 1 còn cho thấy rằng hiệu quả chiết tách Cd (bởi sự kết tủa) tùy thuộc vào độ pH. Khi độ pH nhỏ hơn 1,6 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), chỉ khoảng 7-9% Cd được kết tủa bởi hợp chất DTPINa. Trái lại, với độ pH lớn hơn 1,6 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), hiệu quả loại bỏ Cd tăng tới khoảng 96%. Với độ 2,2 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), mức độ loại bỏ Cd vẫn rất cao (khoảng 90%). Tuy nhiên, bước tách sẽ bị hạn chế, do việc độ nhớt tăng khiến cho quá trình tách ly kém hiệu quả hơn.

Ngoài ra, trong các điều kiện thử nghiệm đã được thiết lập, việc trung hòa nước cái tới độ pH nằm trong khoảng từ 2,4 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể

tích bằng cách sử dụng nước), nước cái chuyển sang dạng rắn sau khi làm nguội và việc kết tủa Cd bằng DTPINa có thể không thực hiện được.

Ngoài ra, như được thể hiện trong Bảng 2, với các giá trị độ pH nằm trong khoảng 1,1 tới 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), khoảng 90-95% phospho có mặt trong mẫu sau khi loại bỏ bùn, nằm lại trong dung dịch sau khi bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào, cùng với khoảng 5-10% P bị thất thoát trong phần kết tủa chứa Cd (chất thải). Tuy nhiên, với độ pH 2,2 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), việc chỉ khoảng 2/3 phospho có mặt trong các mẫu sau khi loại bỏ bùn nằm lại trong phần nổi bên trên, sau khi loại bỏ các phần kết tủa kim loại nặng (Cd), chứng tỏ mức độ thất thoát phospho đáng kể trong phần kết tủa. Nói cách khác, với các giá trị độ pH lớn hơn 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), như ở độ pH 2,2 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), các hợp chất phospho (ví dụ, canxi phosphat) bắt đầu kết tủa khi độ pH tăng. Việc giảm thiểu mức độ thất thoát P trong quy trình là quan trọng do phospho là một thành phần có giá trị trong nước cái.

Bảng 2. Thu hồi P (bởi phép phân tích trọng lực P) ở các giá trị độ pH khác nhau

Độ pH ^a	P trong phần nổi bên trên sau khi làm kết tủa Cd (tính theo g)	P trong phần kết tủa Cd (chất thải) (tính theo g)	P trong phần nổi bên trên (tổng % P)
1,1 (-0,95)	8,60	0,80	91,5%
1,3 (-0,69)	11,61	0,63	94,9%
1,4 (-0,53)	13,87	0,90	93,9%
1,5 (-0,27)	13,43	1,11	92,4%
1,6 (-0,1)	11,28	0,75	93,8%
1,8 (0,18)	13,59	1,35	91,0%
1,9 (0,27)	11,91	0,92	92,8%
2,0 (0,31)	11,99	1,26	90,5%
2,2 (0,68)	14,87	7,87	65,4%

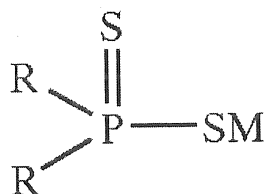
^a được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước; các giá trị nằm trong ngoặc tương ứng với độ pH của mẫu chưa được pha loãng.

Tóm lại, khi độ pH nhỏ hơn 1,6 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), việc chiết tách Cd (bởi sự kết tủa) là không đáng kể (khoảng 7-9%), trong khi với các giá trị độ pH nằm trong khoảng 1,6-2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), hiệu quả chiết tách Cd là khoảng 96 %. Có lợi là, với các giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), mức độ thất thoát P trong phần kết tủa kim loại nặng cũng được giảm thiểu (khoảng 5-10%). Với độ pH bằng hoặc lớn hơn 2,2 (được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích bằng cách sử dụng nước), mức độ chiết Cd vẫn cao, nhưng các vấn đề về độ nhớt sẽ ảnh hưởng tới việc tách hiệu quả của chất thải Cd. Ngoài ra, mức độ thất thoát P trong chất thải Cd cũng nhiều hơn do sự kết tủa P.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric, bao gồm các bước:

- (a) cấp hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan, như cadimi;
- (b) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng là axit đithiophosphinic có hai nhóm thế hữu cơ hoặc muối kim loại kiềm hoặc amoni của nó, có công thức (1):



Công thức 1

trong đó R là nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó nhóm hydrocarbon chứa 3 tới 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac; và

- (c) tách phần kết tủa kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric; khác biệt ở chỗ, bước kết tủa (b) được thực hiện với độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 (được đo sau khi pha loãng 13 lần).

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (a) còn bao gồm các bước:

- (i) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric chứa các kim loại đã hoà tan tới độ pH nằm trong khoảng từ 1,6 đến 2,0 được đo sau khi pha loãng 13 lần thể tích, nhờ đó thu được hỗn hợp axit phosphoric chứa phần bùn;
- (ii) tuỳ ý, bổ sung chất keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp của bước (i) trong đó chất keo tụ thứ nhất này là polyme anion, polyme cation, hoặc hỗn hợp của chúng thích hợp cho việc kết tụ và việc keo tụ của phần bùn;
- (iii) tách phần bùn ra khỏi hỗn hợp của bước (i) hoặc (ii).

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó việc điều chỉnh độ pH được thực hiện bằng cách bổ sung amoniac vào.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó bước (b) bao gồm các bước:

(b1) kết tủa các kim loại nặng đã hoà tan bằng cách bổ sung tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a), nhờ đó tạo ra phần kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric; và

(b2) bổ sung chất keo tụ thứ hai vào hỗn hợp đã thu được ở bước (b1), nhờ đó thu được khối kết tụ chứa phần kết tủa kim loại nặng, trong đó chất keo tụ thứ hai này là polyme anion, polyme cation hoặc hỗn hợp của chúng thích hợp cho việc kết tụ và việc keo tụ hỗn hợp đã thu được ở bước (b1).

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó trong bước (b), chất hoạt động bề mặt anion polyme, chất hoạt động bề mặt cation polyme, hoặc hỗn hợp của chúng được bổ sung ở dạng kết hợp với tác nhân làm kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp của bước (a) và trong đó một trong hai hoặc cả hai chất hoạt động bề mặt polyme và chất keo tụ là copolyme của (met)acrylamit, cụ thể là copolyme cation của (met)acrylamit và monome đã clo-metyl hoá, copolyme anion (met)acrylamit và axit (met)acrylic, hoặc hỗn hợp của chúng.

6. Quy trình theo điểm 4 hoặc 5, trong đó một trong hai hoặc cả hai chất hoạt động bề mặt polyme và chất keo tụ được bổ sung với liều lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 30g/m³ hỗn hợp axit, cụ thể là với liều lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 20g/m³ hỗn hợp axit.

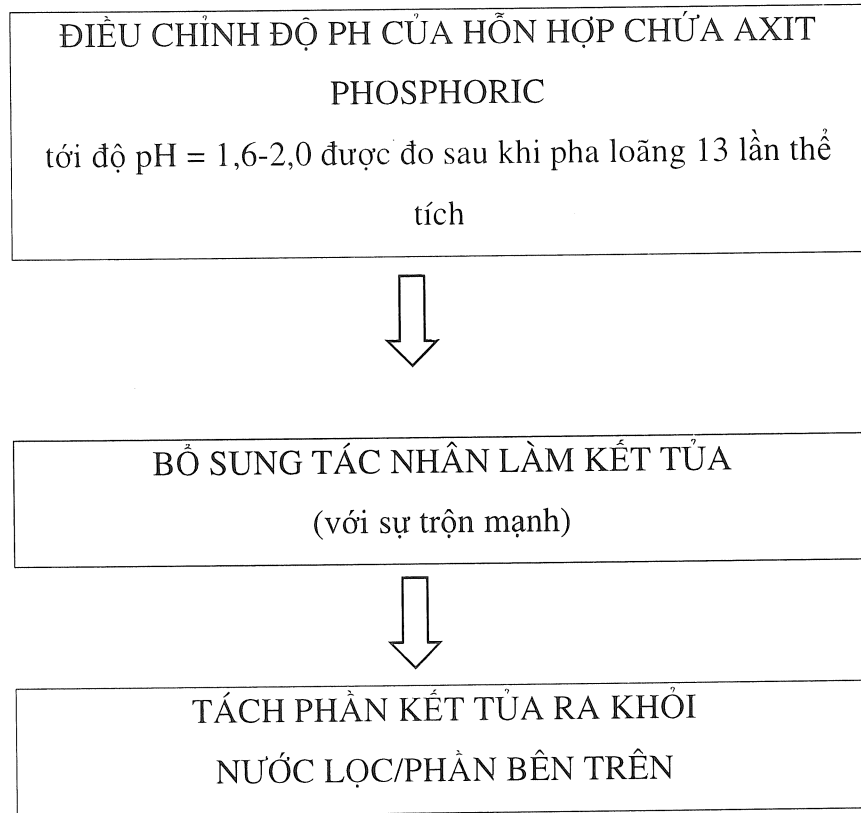
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó một trong hai hoặc cả hai bước kết tủa và bước keo tụ được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp chứa axit phosphoric là sản phẩm phân huỷ bởi axit của đá phosphat, tốt hơn là bởi axit nitric, axit sulfuric hoặc hỗn hợp của chúng.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp chứa axit phosphoric là hỗn hợp axit trong nước chứa 25 tới 33% khối lượng axit phosphoric, 6-21% khối lượng axit nitric, 3,5 tới 5% khối lượng canxi và các kim loại nặng đã hoà tan, như cadimi, tính theo tổng khối lượng của hỗn hợp này.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R trong công thức (1) được chọn từ nhóm bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimetylpentyl, cụ thể là trong đó tác nhân làm kết tủa kim loại nặng là natri điisobutylđithiophosphinat.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó kim loại nặng được chọn từ cadimi, đồng, niken, thuỷ ngân, kẽm, asen, mangan và/hoặc chì; tốt hơn là trong đó kim loại nặng là cadimi.

**Fig.1**

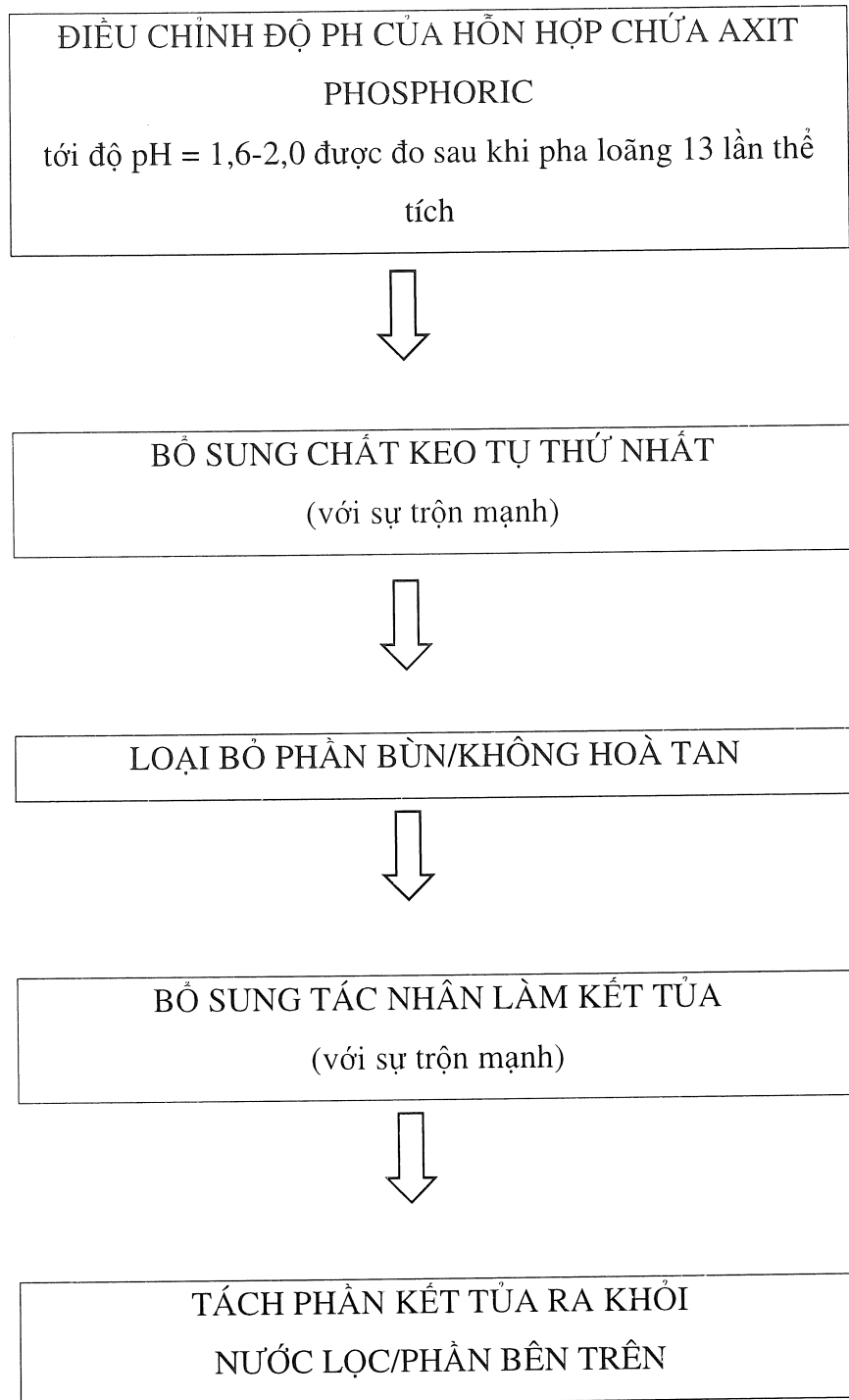


Fig.2

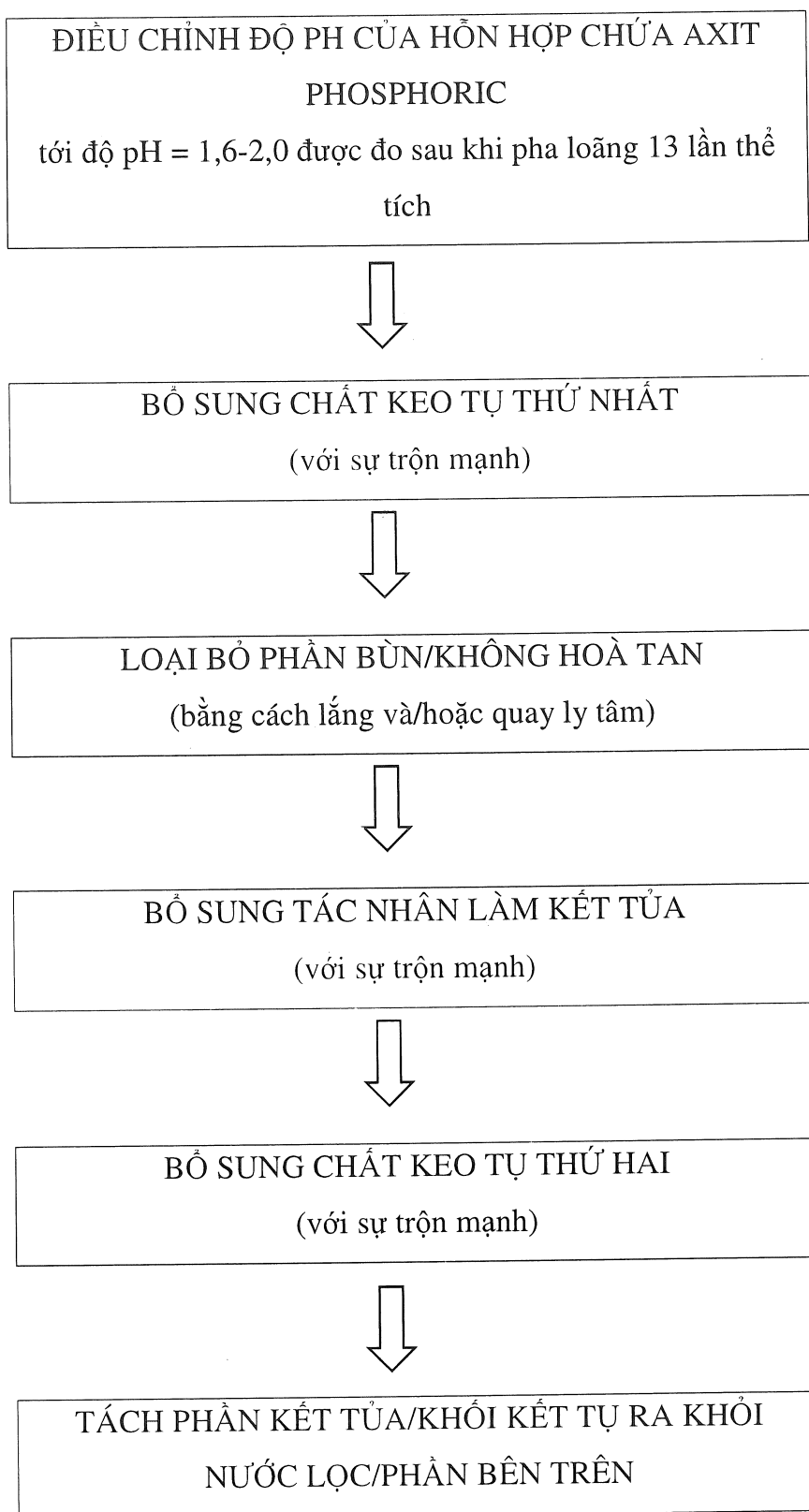


Fig.3