



(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)



1-0053419

**C01B 25/238**; C01G 11/00; C01G 13/00; (13) **B**

C01G 21/00; C01G 28/00; C01G 3/00;

(51)<sup>2022.01</sup> C22B 3/44; C01G 39/00; C01G 9/00;  
C02F 1/54; C02F 1/56; C02F 1/66; C22B  
3/38; B09B 3/00; C01G 37/00

---

(21) 1-2022-08242

(22) 16/06/2021

(86) PCT/EP2021/066246 16/06/2021

(87) WO2021/255097 23/12/2021

(30) 20180341.8 16/06/2020 EP; 20195110.0 08/09/2020 EP

(45) 25/11/2025 452

(43) 25/05/2023 422A

(73) YARA INTERNATIONAL ASA (NO)

Drammensveien 131, 0277 Oslo, Norway

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

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

---

(54) PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ CÁC KIM LOẠI NẶNG RA KHỎI HỖN HỢP CHỨA  
AXIT PHOSPHORIC BẰNG CÁCH SỬ DỤNG CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT  
POLYME DẠNG ION

(21) 1-2022-08242

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ra khỏi hỗn hợp lỏng chứa axit phosphoric, trong đó chất kết tủa kim loại nặng organothiophosphorơ và chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion, tốt hơn nếu là chất hoạt động bề mặt copolyme polyacrylamit dạng cation, cùng được bổ sung vào hỗn hợp chứa axit phosphoric, tốt hơn nếu dưới các điều kiện khuấy trộn mạnh, như từ 500 và 700 vòng/phút. Chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion này thúc đẩy quá trình kết tủa các kim loại nặng. Cụ thể hơn, hỗn hợp chứa axit phosphoric này là hỗn hợp thu được từ quá trình phân hủy đá phosphat bằng axit, tốt hơn là bằng axit nitric, axit sulfuric, hoặc hỗn hợp của chúng.

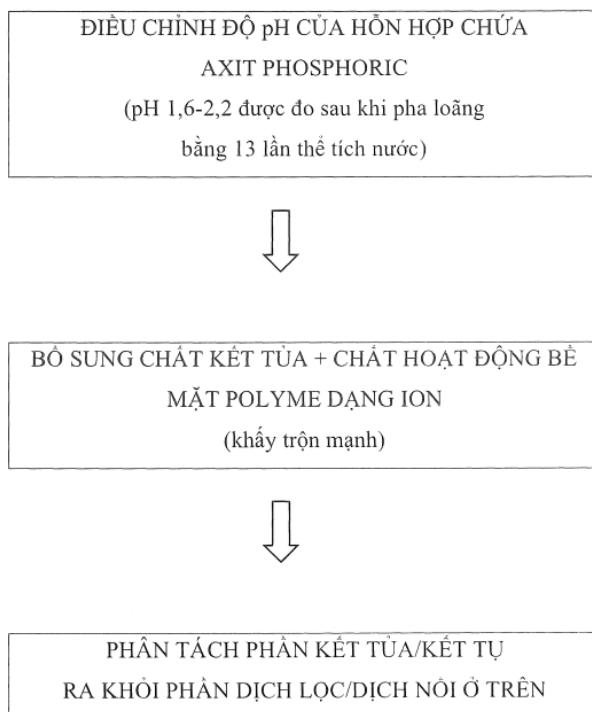


Fig.1

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế thuộc lĩnh vực loại bỏ các ion kim loại nặng, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở cadimi, từ hỗn hợp axit trong quy trình ướt. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập tới phương pháp loại bỏ các ion kim loại nặng, như cadimi, từ hỗn hợp chứa axit phosphoric.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Các kim loại nặng như cadimi, đồng, niken, chì, kẽm và thủy ngân chỉ được chấp nhận ở một hàm lượng nhất định, tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể, do chúng có độc tính và do vậy chúng cần phải được loại bỏ hoàn toàn hoặc hàm lượng của chúng cần phải được giảm đáng kể. Nhiều quy trình đã được phát triển trong những năm qua để loại bỏ các kim loại này.

Về mặt này, đá phosphat khai thác từ các mỏ phosphat thường chứa các tạp chất kim loại nặng, như cadimi, đồng, arsen, hoặc thủy ngân. Ví dụ, cadimi thường có mặt với lượng từ 0,15 đến 507 mg/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), September 2012). Nếu các kim loại nặng này không được loại bỏ khỏi đá phosphat trước hoặc trong quá trình phân hóa chúng bằng axit, như trước hoặc trong quy trình nitro-phosphat, thì các sản phẩm gốc phosphat và phân bón thu được sẽ chứa cadimi và các kim loại nặng khác. Một số dạng của kim loại nặng, như cadimi, có thể được thực vật hấp thụ và, do đó, lọt vào chuỗi thức ăn. Ví dụ, cadimi có thể gây tổn hại cho phổi, thận, và xương. Do đó, cần phải hạn chế hàm lượng các kim loại nặng, như cadimi, trong phân bón. Liên minh châu Âu hiện đang xem xét giới hạn ở mức 60 mg cadimi trên 1 kilogram phospho (tính theo  $P_2O_5$ ). Tuy nhiên, Phần Lan đang áp dụng một giới hạn thậm chí

còn thấp hơn, như 21,5 mg cadimi trên 1 kilogram  $P_2O_5$ . Do vậy, nồng độ các tạp chất kim loại nặng cần phải được làm giảm đáng kể.

Đã biết cách kết tủa các kim loại nặng, như cadimi, trong quy trình nitro-phosphat hoặc trong các quy trình khác, bao gồm cả quy trình phân hủy đá phosphat bằng axit.

US 4,378,340 bộc lộ phương pháp loại bỏ các kim loại nặng từ quá trình dùng axit để phân hóa đá phosphat bằng cách trung hòa một phần các axit được dùng và tiếp đó kết tủa các kim loại nặng dưới dạng sulfua.

US 4,986,970 bộc lộ phương pháp loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, chủ yếu là từ nước cái thu được từ quy trình Odda, bằng cách sử dụng các muối kim loại của các đithiocarbonic axit-O-este, còn được gọi là xantat, ở độ pH nằm trong khoảng từ 1,4 đến 2,0 và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 5 đến 40°C.

US 2004/0179984 bộc lộ quy trình và hỗn hợp để loại bỏ các ion kim loại nặng, như các ion cadimi, đồng, chì, niken, arsen, mangan, kẽm, và thủy ngân từ quy trình axit phosphoric ướt. Quy trình này bao gồm việc xử lý axit phosphoric trước khi hoặc sau khi lọc thạch cao bằng axit điorghano-đithiophosphinic (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng), axit điorghano-đithiophosphoric thứ nhất (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng) và tùy ý axit điorghano-đithiophosphoric thứ hai (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng), kết tủa các kim loại như cadimi, đồng, chì, niken, arsen, mangan, kẽm và thủy ngân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 85°C và tốt hơn nếu từ 50 đến 80°C, và phân tách phân lọc bằng cách lọc hoặc tuyển nổi. Trong tài liệu đó, các ví dụ thực hiện chỉ cho thấy rằng các hợp chất này có hiệu quả trong axit phosphoric, cụ thể ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 80°C.

EP 0091043 bộc lộ việc sử dụng các chất loại bỏ kim loại nặng tương tự như các chất đã bộc lộ trong US20040179984 để loại bỏ cadimi bằng cách kết tủa từ quy trình Odda.

WO2019071108 bộc lộ việc sử dụng đồng thời các hợp chất organothiophosphoro và chất hoạt động bề mặt, cụ thể là các hợp chất sulfosuxinat

và các este polyetylenglycol để loại bỏ các ion kim loại nặng từ các dung dịch nước chứa axit phosphoric, cụ thể trong các giai đoạn khác nhau của quy trình ươm để sản xuất axit phosphoric.

Tuy nhiên, mặc dù trong tình trạng kỹ thuật đã biết nhiều cách khác nhau, nhưng việc loại bỏ các kim loại nặng, như cadimi, từ quá trình phân hóa đá phosphat bằng axit đậm đặc, như axit nitric, vẫn còn nhiều thách thức do chính các điều kiện axit và oxy hóa trong nước cái, và sự có mặt của canxi cũng có thể ảnh hưởng tới việc kết tủa kim loại nặng. Ngoài ra, sự nhiễm tạp kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, vẫn là một mối lo ngại cho sức khỏe cộng đồng. Trong hoàn cảnh như vậy, như đã nêu trên, các cơ quan quản lý tiếp tục áp đặt giới hạn thấp hơn đối với mức nồng độ có thể chấp nhận được của các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi. Do vậy, vẫn có nhu cầu đối với các phương pháp tốt hơn để loại bỏ một cách có hiệu quả các kim loại nặng, như cadimi, từ hỗn hợp chứa axit phosphoric.

#### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

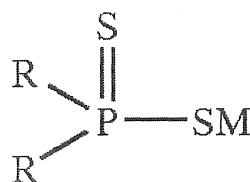
Sáng chế đề cập đến các phương pháp cải tiến để loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ra khỏi hỗn hợp lỏng chứa axit phosphoric, nhằm đáp ứng nhu cầu nêu trên. Trong phương pháp theo sáng chế, các kim loại nặng được kết tủa bằng cách bổ sung chất kết tủa kim loại nặng organothiophosphoro kết hợp với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion vào hỗn hợp lỏng chứa axit phosphoric.

Tổ hợp của chất kết tủa kim loại nặng organothiophosphoro và chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion, đặc biệt là chất hoạt động bề mặt copolyme poly(meth)acrylamit cation, có thể kết tủa và loại bỏ một cách có hiệu quả kim loại nặng từ hỗn hợp chứa axit phosphoric. Phương pháp theo sáng chế này đặc biệt thích hợp để loại bỏ các kim loại nặng, như cadimi, từ hỗn hợp lỏng của quy trình nitro-phosphat, chứa cả axit phosphoric lẫn axit nitric, mà không tạo ra hydro sulphua hoặc NOx từ các phản ứng phụ của chất kết tủa kim loại nặng được dùng.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất phương pháp loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, hòa tan trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, bao gồm các bước:

(a) chuẩn bị hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan, như cadimi;

(b) kết tủa các kim loại nặng hòa tan này bằng cách bổ sung chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp thu được ở bước (a), ở độ pH bằng ít nhất 1,6, được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit diorgano-đithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng, có Công thức 1



Công thức 1

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

(c) phân tách kết tủa kim loại nặng này từ hỗn hợp chứa axit phosphoric thu được ở bước (b);

trong đó chất hoạt động bề mặt là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation trong đó từ 20% đến 80%, tốt hơn nếu từ 20% đến 60%, tốt hơn nữa nếu từ 20% đến 50% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation là các gốc có điện tích cation, chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion trong đó từ 1% đến 10% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion là các gốc có điện tích anion, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án của sáng chế, chất hoạt động bề mặt là polyacrylamit dạng cation hoặc polymetacrylamit dạng cation, với các gốc có điện tích cation nằm trong khoảng từ 20% đến 80%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20% đến 60% hoặc 20% đến 50% hoặc từ 30% đến 50%, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 35% đến 45%.

Theo một phương án của sáng chế, chất hoạt động bề mặt là copolyme của (meth)acrylamit, tốt hơn nếu là copolyme của (meth)acrylamit, và monome clo-metyl hóa, như đimetylaminetyl (met)acrylat.

Theo một phương án của sáng chế, phân tử lượng (molecular weight, MW) của chất hoạt động bề mặt polyme nằm trong khoảng từ  $3 \times 10^6$  đến  $14 \times 10^6$  Dalton.

Theo một phương án của sáng chế, chất hoạt động bề mặt được bổ sung với liều lượng từ 5 đến 30 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit, tốt hơn nếu với liều lượng từ 5 đến 20 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit hoặc từ 10 đến 20 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit.

Theo một phương án của sáng chế, tỷ lệ giữa chất kết tủa và chất hoạt động bề mặt nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 3:1 đến 6:1.

Theo một phương án của sáng chế, R trong Công thức 1 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimethylpentyl, tốt hơn nếu trong đó chất kết tủa kim loại nặng là natri điiisobutylđithiophosphinat. Có lợi nếu các chất kết tủa có Công thức 1 có hiệu quả chiết xuất cadimi tốt và ít nguy hiểm hơn so với các sulfua vô cơ và xantat. Cụ thể, các chất kết tủa có Công thức 1 sẽ tạo ra lượng khí thải (nếu có) H<sub>2</sub>S, COS hoặc CS<sub>2</sub> ít hơn so với các sulfua vô cơ và xantat.

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

(i) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan tới độ pH bằng ít nhất pH 1,6 được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, như độ pH từ 1,6 đến 2,2 được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, tốt hơn nếu bằng cách bổ sung amoniac; nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn;

(ii) tùy ý bổ sung chất tạo keo tụ thứ nhất, như chất tạo keo tụ polyme dạng cation, chất tạo keo tụ polyme dạng anion, hoặc hỗn hợp của chúng, vào hỗn hợp thu được ở bước (i);

(iii) phân tách phân đoạn cặn bùn từ hỗn hợp thu được từ bước (i) hoặc (ii).

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

(c1) bổ sung chất tạo keo tụ thứ hai, cụ thể là chất tạo keo tụ polyme dạng cation, chất tạo keo tụ dạng anion, hoặc hỗn hợp của chúng, vào hỗn hợp thu được ở bước (b), nhờ đó thu được khối kết tụ bao gồm kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp axit phosphoric; và

(c2) phân tách khối kết tụ bao gồm kết tủa kim loại nặng này từ hỗn hợp chứa axit phosphoric.

Theo một phương án của sáng chế, hỗn hợp chứa axit phosphoric là sản phẩm phân hóa đá phosphat bằng axit, tốt hơn là bằng axit nitric, axit sulfuric, hoặc hỗn hợp của chúng. Cụ thể hơn, hỗn hợp chứa axit phosphoric này là hỗn hợp lỏng chứa axit bao gồm từ 6% đến 21% khối lượng axit nitric, từ 25% đến 33% khối lượng axit phosphoric, từ 3,5% đến 5% khối lượng canxi và các kim loại nặng hòa tan, như cadimi, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong hỗn hợp.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, các kim loại nặng này được chọn từ cadimi, đồng, niken, chì, kẽm và/hoặc thủy ngân; tốt hơn nếu các kim loại nặng này là cadimi, đồng và/hoặc kẽm; tốt hơn nữa nếu kim loại nặng này là cadimi.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chất hoạt động bề mặt polyme để kết tủa các kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric bằng các dùng axit diorganođithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng, có Công thức 1 nêu trên, làm chất kết tủa kim loại nặng, trong đó chất hoạt động bề mặt polyme này là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation, chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion, hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn nếu chất hoạt động bề mặt polyme này là copolyme dạng cation của (meth)acrylamit. Tốt hơn nữa nếu chất hoạt động bề mặt polyme này là polyme dạng cation có tỷ lệ điện tích cation nằm trong khoảng từ 10% đến 80%. Tốt hơn nếu chất hoạt động bề mặt polyme này là copolyme của (meth)acrylamit, tốt hơn nữa nếu là copolyme của (meth)acrylamit và monome clo-metyl hóa, như đimetylaminetyl (met)acrylat.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo**

Fig.1 là sơ đồ khối thể hiện một phương án cụ thể của phương pháp theo sáng chế này, bao gồm tuần tự các bước: điều chỉnh độ pH của hỗn hợp axit phosphoric đến 1,6-2,2 được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, bổ sung chất kết tủa kết hợp với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion, và phân tách phần kết tủa từ phần lọc/dịch nổi ở trên.

Fig. 2 là sơ đồ khối thể hiện một phương án cụ thể khác của phương pháp theo sáng chế này, bao gồm tuần tự các bước: điều chỉnh độ pH của hỗn hợp axit phosphoric đến 1,6-2,2 được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, loại bỏ phân đoạn cặn bùn, bổ sung chất kết tủa kết hợp với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion và phân tách phần kết tủa từ phần lọc/dịch nổi ở trên.

Fig. 3 là sơ đồ khối thể hiện một phương án cụ thể nữa của phương pháp theo sáng chế này, bao gồm tuần tự các bước: điều chỉnh độ pH của hỗn hợp axit phosphoric đến 1,6-2,2 được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, bước bổ sung chất tạo keo tụ, loại bỏ phân đoạn cặn bùn, bổ sung chất kết tủa kết hợp với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion, và phân tách phần kết tủa từ phần lọc/dịch nổi ở trên.

### **Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế**

Trước khi đề cập tới hệ thống và phương pháp của sáng chế này, cần lưu ý rằng sáng chế này không bị giới hạn ở các hệ thống và phương pháp hoặc các tổ hợp cụ thể được mô tả ở đây, do các hệ thống và phương pháp hoặc các tổ hợp như có thể thay đổi. Cũng cần hiểu rằng các thuật ngữ được dùng ở đây không được dự định để mang tính giới hạn, vì phạm vi của sáng chế chỉ bị giới hạn bởi các yêu cầu bảo hộ đi kèm.

Khi được sử dụng trong bản mô tả này, các dạng số ít, như "a", "an", và "the" trong tiếng Anh, bao hàm cả nghĩa số ít và số nhiều trừ khi ngữ cảnh cho thấy có nghĩa ngược lại.

Các thuật ngữ "bao gồm", "được bao gồm" và "bao gồm từ" khi được sử dụng trong bản mô tả này có cùng nghĩa với "gồm", "gồm có" hoặc "chứa", "được

chứa", và có nghĩa bao hàm hoặc mở và không loại trừ sự có mặt của các thành phần, nguyên tố hoặc bước bổ sung. Cần phải hiểu rằng các thuật ngữ "bao gồm", "bao gồm" và "bao gồm từ" khi được sử dụng trong bản mô tả này cũng bao hàm cả các thuật ngữ "chỉ bao gồm", "cấu thành" và "cấu thành bởi".

Việc liệt kê các khoảng giá trị số bằng các điểm đầu-cuối bao gồm tất cả các số và phân số được gộp lại trong khoảng tương ứng, cũng như các điểm đầu và điểm cuối.

Thuật ngữ "khoảng" hoặc "xấp xỉ" khi được sử dụng trong bản mô tả này liên quan tới các giá trị đo được như thông số, số lượng, khoảng thời gian, và tương tự, có nghĩa bao gồm các sai khác trong khoảng  $\pm 10\%$  hoặc ít hơn, tốt hơn nếu trong khoảng  $\pm 5\%$  hoặc ít hơn, tốt hơn nữa nếu trong khoảng  $\pm 1\%$  hoặc ít hơn, và còn tốt hơn nữa nếu trong khoảng  $\pm 0,1\%$  hoặc ít hơn so với giá trị được nêu, miễn là các sai khác như vậy là thích hợp để thực hiện được giải pháp theo sáng chế này. Cần phải hiểu rằng bản thân giá trị mà từ "khoảng" hoặc "xấp xỉ" đề cập đến cũng, và tốt hơn nữa, được bộc lộ cụ thể.

Trong khi các cụm từ "một hoặc nhiều" hoặc "ít nhất một", như một hoặc nhiều hoặc ít nhất một thành viên trong nhóm các thành viên, có nghĩa rõ ràng *per se*, thì bằng cách đưa thêm ví dụ, thuật ngữ này bao hàm, *không kể những cái khác*, việc đề cập tới bất kỳ một thành viên trong số các thành viên này, hoặc tới bất kỳ hai hoặc nhiều hơn thành viên trong số các thành viên này, như, *ví dụ*, bất kỳ  $\geq 3$ ,  $\geq 4$ ,  $\geq 5$ ,  $\geq 6$  hoặc  $\geq 7$  v.v.. thành viên trong số các thành viên này, và cho tới tất cả các thành viên.

Trừ khi có chỉ dẫn khác, tất cả các thuật ngữ được sử dụng trong bản mô tả này, bao gồm các thuật ngữ kỹ thuật và các thuật ngữ khoa học, có nghĩa như thường được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực mà sáng chế này đề cập tới. Bằng các chỉ dẫn tiếp theo, định nghĩa của các thuật ngữ này được đưa vào để giúp hiểu tốt hơn bản chất của sáng chế.

Trong phần dưới đây, các khía cạnh khác nhau của sáng chế sẽ được xác định một cách chi tiết hơn. Mỗi khía cạnh được xác định như vậy có thể được kết hợp với bất kỳ khía cạnh hoặc các khía cạnh khác, trừ khi có chỉ dẫn ngược lại. Cụ

thể, dấu hiệu bất kỳ được chỉ định là dấu hiệu ưu tiên hoặc có lợi có thể được kết hợp với dấu hiệu hoặc các dấu hiệu bất kỳ được chỉ định là dấu hiệu ưu tiên hoặc có lợi khác.

Trong bản mô tả này, việc đề cập tới “một phương án” hoặc “phương án” có nghĩa là các dấu hiệu, cấu trúc hoặc đặc tính cụ thể được mô tả liên quan đến phương án này được bao gồm trong ít nhất một phương án của sáng chế. Do đó, sự xuất hiện của nhóm từ “theo một phương án thực hiện” hoặc “theo một phương án” ở các vị trí khác nhau trong toàn bộ bản mô tả này không nhất thiết là tất cả liên quan tới cùng một phương án, nhưng có thể. Hơn nữa, các dấu hiệu, cấu trúc hoặc đặc tính cụ thể này có thể được kết hợp theo cách thích hợp bất kỳ, như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rõ từ bản mô tả này, trong một hoặc nhiều các phương án. Hơn nữa, trong khi một số phương án được mô tả ở đây bao gồm một số dấu hiệu nhưng không bao gồm các dấu hiệu khác trong các phương án khác, thì tổ hợp các dấu hiệu của các phương án khác cũng nằm trong phạm vi của sáng chế, và tạo thành các phương án khác nhau, như sẽ được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, trong phần yêu cầu bảo hộ kèm theo, các phương án bất kỳ được yêu cầu bảo hộ có thể được sử dụng theo tổ hợp bất kỳ.

Trong bản mô tả sáng chế này, việc đề cập đến các hình vẽ đi kèm tạo thành một phần của bản mô tả, và trong đó thể hiện các phương án cụ thể để thực hiện sáng chế chỉ nhằm mục đích minh họa. Cần phải hiểu rằng các phương án khác có thể được sử dụng, và các cấu trúc hoặc thay đổi logic có thể được thực hiện mà không vượt ra ngoài phạm vi của sáng chế. Phần mô tả chi tiết sau đây, do đó, không có nghĩa giới hạn, và phạm vi của sáng chế được xác định bởi phần yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong bản mô tả sáng chế này, tỷ lệ phần trăm là tỷ lệ theo khối lượng, trừ khi có chỉ dẫn khác.

Trong bản mô tả sáng chế này, nồng độ của các hợp phần có mặt trong hỗn hợp, khi được biểu thị bằng tỷ lệ phần trăm, có nghĩa là tỷ lệ phần trăm theo khối lượng so với tổng khối lượng của hỗn hợp, trừ khi có chỉ dẫn khác.

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

Trong bản mô tả sáng chế này, trừ khi được nêu rõ ràng khác, các thuật ngữ “polyme dạng ion” hoặc “polyme có dạng ion” khi đề cập tới chất tạo keo tụ hoặc chất hoạt động bề mặt có nghĩa là các đại phân tử bao gồm các tiểu đơn vị mang nhiều điện tích hoặc có dạng ion. Cụ thể hơn, thuật ngữ “polyme dạng ion” hoặc “polyme có dạng ion” khi đề cập tới chất tạo keo tụ hoặc chất hoạt động bề mặt ở đây được sử dụng đồng nghĩa với các thuật ngữ “chất polyme điện ly” hoặc “polyme có tính điện ly”, tức là polyme, cụ thể là các polycation hoặc các polyanion, trong đó đơn vị lặp lại mang nhóm điện ly. Trong sáng chế, đặc biệt ưu tiên sử dụng các poly(meth)acrylamit dạng ion, như poly(meth)acrylamit dạng cation hoặc dạng anion.

Sáng chế đề xuất các phương pháp cải tiến để loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ra khỏi hỗn hợp lỏng chứa axit phosphoric, trong đó chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion được bổ sung cùng với chất kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp chứa axit phosphoric. Trong bản mô tả này, thuật ngữ “kim loại nặng” nói chung dùng để chỉ các nguyên tố của Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học có tỷ trọng lớn hơn 5 g/cm<sup>3</sup>. 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, arsen, mangan và chì. Sáng chế đặc biệt nhằm loại bỏ ít nhất là cadimi từ hỗn hợp chứa axit phosphoric. Thuật ngữ “hỗn hợp chứa axit phosphoric” dùng để chỉ hỗn hợp axit lỏng hoặc dung dịch chứa axit phosphoric chưa tinh chế, huyền phù đặc của quá trình phân hóa, axit đã được lọc, và/hoặc axit đậm đặc, sẽ được mô tả cụ thể dưới đây.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp loại bỏ các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, hòa tan trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, bao gồm các bước sau:

(a) chuẩn bị hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan, như cadimi;

(b) kết tủa các kim loại nặng hòa tan này bằng cách bổ sung chất kết tủa kim loại nặng cùng với chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp thu được ở bước (a), ở độ pH bằng ít nhất 1,6 sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit organodithiophosphorơ, tốt hơn nếu là axit điorgano-đithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng; và

(c) phân tách kết tủa kim loại nặng từ hỗn hợp chứa axit phosphoric thu được ở bước (b);

trong đó chất hoạt động bề mặt là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation có từ 20% đến 80%, tốt hơn nếu từ 20% đến 60%, tốt hơn nữa nếu từ 20% đến 50% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation là các gốc có điện tích cation, chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion trong đó từ 1% đến 10% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion là các gốc có điện tích anion, hoặc hỗn hợp của chúng.

Như được xác định ở đây, chất hoạt động bề mặt là hợp chất được bổ sung cùng với chất kết tủa kim loại nặng, ở bước (b).

Trong giải pháp 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 thu được từ quy trình chuyên hóa đá phosphat, quặng phosphat hoặc khoáng vật phosphat bằng axit. Đá phosphat như vậy có thể chứa hàm lượng cao các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi, ví dụ từ 10 đến 300 mg Cd/kg  $P_2O_5$ . Axit được sử dụng trong quy trình chuyên hóa có thể là axit nitric, axit sulfuric hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric này bao gồm từ 1% đến 85% khối lượng axit phosphoric, tốt hơn nếu từ 1% đến 60% khối lượng axit phosphoric, tốt hơn nữa nếu từ 10% đến 60% khối lượng, như từ 20% đến 60% khối lượng axit phosphoric, còn tốt hơn nữa nếu từ 10% đến 40% khối lượng axit phosphoric, tốt nhất nếu từ 20% đến 35% khối lượng hoặc từ 25% đến 30% khối lượng axit phosphoric, cũng như các kim loại nặng hòa tan, như cadimi.

Hỗn hợp chứa axit phosphoric này có thể bao gồm từ 1 đến 500 mg/l, tốt hơn nếu từ 1 đến 250 mg/l, tốt hơn nữa nếu từ 1 đến 100 mg/l cađimi hòa tan.

Theo một số phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric này là hỗn hợp thu được từ quy trình chuyển hóa đá phosphat, quặng phosphat hoặc khoáng vật phosphat bằng axit nitric ở 65°C. Cụ thể, hỗn hợp chứa axit phosphoric này bao gồm từ 18% đến 21% khối lượng axit nitric, từ 25% đến 29% khối lượng axit phosphoric và các kim loại nặng hòa tan, như cađimi hòa tan. Tốt hơn nếu hỗn hợp chứa axit phosphoric này là hỗn hợp thu được từ quy trình nitrophosphat. Tốt hơn nữa nếu hỗn hợp chứa axit phosphoric này là nước cái thu được trong quy trình nitrophosphat. Trong quy trình nitrophosphat, trong bước thứ nhất hoặc bước phân hóa, đá phosphat được phân hóa trong axit nitric ở nhiệt độ 65°C, tạo ra nước cái của bước phân hóa. Trong bước thứ hai hoặc bước kết tinh, canxi nitrat tetrahydrat được kết tinh từ nước cái của bước phân hóa này tạo ra bùn tinh thể. Trong bước thứ ba hoặc bước phân tách, canxi nitrat đã kết tinh được tách ra bằng công nghệ như lọc hoặc ly tâm, để thu được các tinh thể canxi nitrat tetrahydrat từ pha lỏng chứa bùn tinh thể, được gọi là nước cái.

Theo một số phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric này là hỗn hợp thu được bằng quy trình trộn axit, trong đó axit nitric được sử dụng để phản ứng với đá phosphat, quặng phosphat hoặc khoáng vật phosphat. Axit sulfuric thường được bổ sung để kết tủa canxi dưới dạng canxi sulphat (thạch cao), chất này thường lưu lại trong bùn lỏng và có tác dụng như chất pha loãng. Axit phosphoric có thể được bổ sung để điều chỉnh phosphor tan trong nước, tùy thuộc vào cấp độ sản phẩm được tạo ra.

Theo một số phương án nhất định, chất hoạt động bề mặt là copolyme của acrylamit hoặc methacrylamit. Trong bản mô tả này, thuật ngữ “copolyme acrylamit dạng ion”, “polyacrylamit dạng ion”, “copolyme methacrylamit dạng ion” hoặc “polymethacrylamit dạng ion” dùng để chỉ polyme bao gồm các tiểu đơn vị acrylamit hoặc methacrylamit và còn bao gồm các tiểu đơn vị mang điện tích ion. Các copolyme acrylamit dạng cation hoặc các copolyme methacrylamit dạng cation bao gồm các tiểu đơn vị có điện tích cation, đặc biệt là bao gồm nguyên tử

nitơ bậc bốn, như bao gồm các tiểu đơn vị ADAM hoặc MADAM, tức lần lượt là đimetylaminetyl acrylat hoặc đimetylaminetyl metacrylat. Các copolyme acrylamit dạng anion hoặc các copolyme methacrylamit dạng anion bao gồm các tiểu đơn vị có điện tích anion, đặc biệt là bao gồm nhóm chức carboxylat hoặc sulphonat, như bao gồm các tiểu đơn vị axit acrylic hoặc axit methacrylic, hoặc các tiểu đơn vị styren sulphonat.

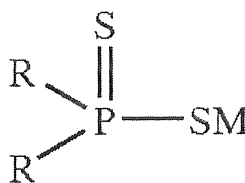
Trong các phương án cụ thể, chất hoạt động bề mặt là polyme dạng cation, đặc biệt là copolyme (meth)acrylamit dạng cation, có tỷ lệ điện tích cation nằm trong khoảng từ 20% đến 60%, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20% đến 50% hoặc từ 30% đến 50%, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 35% đến 45%.

Chất hoạt động bề mặt dạng cation được đặc biệt ưu tiên là copolyme của acrylamit hoặc methacrylamit và monome clo-metyl hóa, như đimetylaminetyl metacrylat hoặc đimetylaminetyl acrylat.

Theo một số phương án nhất định, chất hoạt động bề mặt polyme này có MW nằm trong khoảng từ  $3 \times 10^6$  Dalton đến  $14 \times 10^6$  Dalton, tốt hơn nếu từ  $4 \times 10^6$  Dalton đến  $12 \times 10^6$  Dalton, tốt hơn nữa nếu từ  $4 \times 10^6$  Dalton đến  $8 \times 10^6$  Dalton. Chất hoạt động bề mặt này có thể là phân tử mạch thẳng hoặc phân tử phân nhánh.

Theo một số phương án nhất định, chất hoạt động bề mặt được bổ sung với liều lượng từ 3 đến 30 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit, tốt hơn nếu với liều lượng từ 3 đến 20 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit, như với liều lượng từ 5 đến 20 g/m<sup>3</sup> hoặc 10 đến 20 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit.

Trong sáng chế này, chất kết tủa kim loại nặng organothiophosphorơ bao gồm axit điorghano-đithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng, có Công thức 1



Công thức 1

trong đó R là gốc hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh được chọn từ alkyl, aryl, alkylaryl, hoặc aralkyl, và trong đó gốc hydrocarbon này có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, và M là H, kim loại kiềm hoặc amoniac. Các ví dụ được ưu tiên của các nhóm hydrocarbon R trong axit diorgano-đithiophosphinic (hoặc các muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng) có Công thức 1 bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, alkyl, xycloalkyl, alkylaryl, aralkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 3-20 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa nếu 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. Còn tốt hơn nữa nếu axit diorgano-đithiophosphinic (hoặc muối của chúng) được sử dụng trong sáng chế với vai trò chất kết tủa kim loại nặng là di-isobutyl đithiophosphinat. Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, chất kết tủa này là natri di-isobutyl đithiophosphinat.

Nói chung, chất kết tủa kim loại nặng có thể được điều chế theo phương pháp được mô tả trong US 4308214 và các ví dụ tương ứng bằng cách gia nhiệt 67,2 phần khối lượng lưu huỳnh với từ 114,8 đến 284,8 phần khối lượng nước tới nhiệt độ bằng khoảng 70°C. Sau đó đưa vào hỗn hợp này từ 29,5 đến 64,5 phần khối lượng di-phosphin có bán trên thị trường. Sau khi đưa di-phosphin vào, bổ sung từ 67,5 đến 193,5 phần khối lượng dietyl phosphin với tốc độ sao cho trong khoảng cần thiết để bổ sung toàn bộ dietylphosphin, 80,0 phần khối lượng dung dịch natri hydroxit 50% cũng được đưa vào với tốc độ không đổi để trung hòa axit đithiophosphinic tương ứng tạo thành.

Theo một số phương án nhất định, chất kết tủa kim loại nặng được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 10µg đến 1mg trên mỗi gam hỗn hợp chứa axit phosphoric, tốt hơn nếu từ 50µg đến 0,75mg trên mỗi gam hỗn hợp chứa axit phosphoric, tốt hơn nữa nếu từ 0,2 đến 0,6 mg hoặc từ 0,3mg đến 0,6mg trên mỗi gam hỗn hợp chứa axit phosphoric.

Theo một số phương án nhất định, tỷ lệ khối lượng giữa chất kết tủa và chất hoạt động bề mặt nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 3:1 đến 6:1.

Trong sáng chế này, chất kết tủa kim loại nặng như được dự tính trong sáng chế được bổ sung kết hợp với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion như được dự tính. Nói cách khác, chất kết tủa kim loại nặng như được dự tính, đặc biệt là axit điorgano-đithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng có Công thức 1, và chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion như được dự tính được bổ sung hầu như cùng lúc hoặc đồng thời cùng với nhau vào hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan, tốt hơn nếu dưới các điều kiện khuấy trộn mạnh, như với tốc độ trộn từ 500 đến 700 vòng/phút. Theo một số phương án nhất định, bước b) tương ứng với bước kết tủa các kim loại nặng hòa tan bằng cách bổ sung hỗn hợp gồm chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp thu được ở bước (a), ở độ pH bằng ít nhất 1,6 sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước, đặc biệt là dưới các điều kiện khuấy trộn mạnh, ví dụ với tốc độ trộn từ 500 đến 700 vòng/phút, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit organodithiophosphor, tốt hơn nếu là axit điorgano-đithiophosphinic có Công thức 1 nêu trên, hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng; và trong đó chất hoạt động bề mặt là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation có từ 20% đến 80%, tốt hơn nếu từ 20% đến 60%, tốt hơn nữa nếu từ 20% đến 50% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation là các gốc có điện tích cation, chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion có từ 1% đến 10% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion là các gốc có điện tích anion, hoặc hỗn hợp của chúng. Theo các phương án ưu tiên của sáng chế, polyme dạng cation, tốt hơn là các copolyme gốc acrylamit hoặc methacrylamit dạng cation, với tỷ lệ điện tích ion nằm trong khoảng từ 20% đến 60%, như từ 20% đến 50%, là đặc biệt thích hợp để làm chất hoạt động bề mặt polyme khi sử dụng kết hợp với chất kết tủa kim loại nặng như được dự tính. Tốt hơn nếu polyme của (meth)acrylamit và monome clo-metyl hóa có thể được sử dụng. Ví dụ về polyme dạng cation thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $7,1$  đến  $9,5 \times 10^6$  Dalton hoặc 20% polyacrylamit bột mạch thẳng

dạng cation (tức là polyacrylamit có 20% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $8,7$  đến  $11,0 \times 10^6$  Dalton.

Theo một phương án của sáng chế, phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt như được dự tính có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 3 phút đến 1,5 giờ, từ 5 phút đến 1 giờ, hoặc từ 10 đến 30 phút. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này hiểu rằng tốt hơn nếu phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt như được dự tính được tiến hành dưới các điều kiện khuấy trộn mạnh, ví dụ với tốc độ trộn từ 500 đến 700 vòng/phút. Theo một phương án của sáng chế, phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt như được dự tính có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ  $5^{\circ}\text{C}$  đến  $80^{\circ}\text{C}$ , tốt hơn nếu ở nhiệt độ từ  $5^{\circ}\text{C}$  đến  $50^{\circ}\text{C}$ , tốt hơn nữa nếu được tiến hành ở nhiệt độ từ  $5^{\circ}\text{C}$  đến  $40^{\circ}\text{C}$ . Do kết tủa kim loại nặng này có thể kém bền ở nhiệt độ cao hơn  $40^{\circ}\text{C}$ , nên mong muốn thực hiện phản ứng với chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt trong khoảng thời gian ít hơn 10 phút ở các nhiệt độ cao hơn.

Theo một số phương án nhất định, hỗn hợp chứa axit phosphoric có thể được cho qua một hoặc nhiều bước xử lý sơ bộ, trước khi được bổ sung chất kết tủa và chất hoạt động bề mặt dạng ion, như được thể hiện trên Fig.1, Fig. 2 và Fig. 3. Các bước xử lý sơ bộ như vậy bao gồm điều chỉnh độ pH (Fig.1 - Fig. 3) và phân tách phân đoạn không hòa tan (cặn bùn) (Fig. 2 và Fig. 3) từ hỗn hợp chứa axit phosphoric.

Theo một số phương án nhất định, bước loại bỏ phân đoạn không hòa tan (cặn bùn) có thể bao gồm việc bổ sung chất tạo keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp chứa axit phosphoric ở độ pH bằng ít nhất 1,6 để tạo điều kiện thuận lợi cho việc phân tách phân đoạn không hòa tan từ hỗn hợp chứa axit phosphoric (Fig.3).

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

- (i) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan tới độ pH bằng ít nhất pH 1,6, nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn;

(ii) tùy ý bổ sung chất tạo keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp thu được ở bước (i);

(iii) phân tách phân đoạn cặn bùn từ hỗn hợp thu được từ bước (i) hoặc (ii).

Như được xác định ở đây, chất tạo keo tụ thứ nhất là hợp chất được bổ sung trước bước (a)(ii).

Trong sáng chế này, độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric có thể được điều chỉnh, trước khi bổ sung chất kết tủa kim loại nặng, tới độ pH bằng ít nhất 1,6, tốt hơn nếu từ 1,6 đến 2,2 hoặc từ 1,6 đến 2,0 (đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước), nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn. Ở độ pH này, việc kết tủa kim loại nặng, đặc biệt là việc kết tủa cadimi, bằng cách sử dụng axit organothiophosphor có Công thức 1 như được dự tính, hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng, là đặc biệt hiệu quả. Ngoài ra, ở các điều kiện pH này, sự kết tủa các muối phosphor, đặc biệt là đicacxi phosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ), được giảm đến mức tối thiểu, nhờ đó giảm thiểu được tồn thất phosphor và duy trì được hàm lượng phosphor trong hỗn hợp axit phosphoric và, do đó, trong sản phẩm cuối. Theo một số phương án nhất định, độ pH của hỗn hợp lỏng chứa axit phosphoric được điều chỉnh bằng cách sử dụng khí amoniac. Có lợi nếu, đặc biệt là khi hỗn hợp chứa axit phosphoric này bao gồm axit nitric, không nguyên tố hóa học nào khác được đưa vào ngoài nitơ và hydro đã có mặt trong axit nitric, sao cho có thể thu được sản phẩm NP cuối rất tinh khiết.

Theo một số phương án nhất định, ít nhất một phần của các hợp phần không hòa tan hoặc cặn bùn có mặt trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, đặc biệt là hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn, có thể được loại bỏ trước khi bổ sung chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion. Tốt hơn nếu chất tạo keo tụ thứ nhất có thể được bổ sung vào hỗn hợp chứa axit phosphoric, đặc biệt là hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn, đặc biệt là dưới các điều kiện khuấy trộn nhẹ nhàng, như với tốc độ trộn từ 100 đến 300 vòng/phút, để thúc đẩy quá trình kết tụ và kết tủa của các hợp phần không hòa tan hoặc phân đoạn cặn bùn (Fig. 3). Bất ngờ đã phát hiện thấy rằng, việc loại bỏ ít nhất một phần các hợp phần không hòa tan hoặc cặn bùn trước khi bổ sung chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion không ảnh hưởng tới

hiệu quả kết tủa kim loại nặng của phương pháp này. Hơn nữa, việc phân tách một phần cặn bùn và các hợp phần không hòa tan, như được hỗ trợ bởi bước tạo keo tụ, trước khi kết tủa kim loại nặng, đặc biệt là kết tủa cadimi, tạo điều kiện thuận lợi cho việc chiết cadimi từ hỗn hợp bao gồm axit phosphoric. Có lợi nếu, bằng cách này, một lượng nhỏ chất kết tủa kim loại nặng như được dự tính có thể được bổ sung vào hỗn hợp chứa axit phosphoric và kết tủa kim loại nặng tạo thành chứa nồng độ cao hơn của các kim loại nặng, đặc biệt là cadimi.

Chất tạo keo tụ thứ nhất có thể là chất tạo keo tụ bất kỳ thích hợp để tạo kết tụ và tạo keo tụ cho phân đoạn cặn bùn. Trong các phương án cụ thể, chất tạo keo tụ thứ nhất là polyme dạng cation trong đó từ 20% đến 80%, tốt hơn nếu từ 20% đến 60% hoặc 30% đến 50%, tốt hơn nữa nếu từ 35% đến 45% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation là các gốc có điện tích cation, polyme dạng anion trong đó từ 10% đến 50%, tốt hơn nếu từ 10% đến 40%, tốt hơn nữa nếu từ 15% đến 30% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion là các gốc có điện tích anion, hoặc hỗn hợp của chúng. Trong các phương án cụ thể, chất tạo keo tụ thứ nhất là copolyme của acrylamit hoặc methacrylamit. Theo các phương án cụ thể của sáng chế, các copolyme gốc acrylamit hoặc methacrylamit dạng cation, với tỷ lệ điện tích cation nằm trong khoảng từ 30% đến 50% hoặc từ 35% đến 45%, là đặc biệt thích hợp cho mục đích tạo kết tụ và phân tách cặn bùn và các hợp phần không hòa tan trước khi bổ sung chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt. Đặc biệt, polyme của (meth)acrylamit và monome clo-metyl hóa có thể được sử dụng. Ví dụ về polyme dạng cation thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $7,1$  đến  $9,5 \times 10^6$  Dalton, polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $4,8$  đến  $7,6 \times 10^6$  Dalton, hoặc polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $9,5$  đến  $12,1 \times 10^6$  Dalton. Theo các phương án ưu tiên của sáng chế, các copolyme gốc acrylamit hoặc methacrylamit dạng anion, với tỷ lệ điện tích anion nằm trong khoảng từ 1% đến 10%, là đặc biệt thích hợp cho mục đích tạo kết tụ và phân tách cả cặn bùn lẫn các

hợp phần không hòa tan trước khi bổ sung chất kết tủa kim loại nặng, cũng như kết tủa kim loại nặng được tạo thành sau khi bổ sung và trộn chất kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp chứa axit phosphoric. Tốt hơn nếu polyme của (meth)acrylamit và axit (meth)acrylic có thể được sử dụng. Ví dụ về polyme dạng anion thích hợp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, polyacrylamit nhũ tương mạch thẳng dạng anion có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $9,7$  đến  $17,5 \times 10^6$  Dalton hoặc polyacrylamit bột mạch thẳng dạng anion có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $12,2$  đến  $17,5 \times 10^6$  Dalton.

Việc phân tách cặn bùn có thể được thực hiện bằng công nghệ tiêu chuẩn bất kỳ để phân tách như, nhưng không bị giới hạn ở, lọc, sự ly tâm, lắng cặn, tuyển nổi hoặc lắng gạn. Theo một số phương án nhất định, việc phân tách phần không hòa tan hoặc phân đoạn cặn bùn được làm kết tủa do việc bổ sung chất tạo keo tụ thứ nhất được thực hiện bằng cách ly tâm. Trong các phương án cụ thể, phần không hòa tan hoặc phân đoạn cặn bùn được làm kết tủa này được cô đặc sơ bộ trước khi ly tâm, trong đó ít nhất một phần pha lỏng được tách khỏi phân đoạn cặn bùn kết tủa. Ví dụ, việc cô đặc sơ bộ như vậy có thể là bước để lắng, trong đó khối kết tụ cặn bùn được cho lắng xuống, sao cho pha lỏng có thể được phân tách, như bằng cách lắng gạn, trước khi ly tâm. Có lợi nếu, bằng cách này, lượng hỗn hợp cần được ly tâm, đặc biệt là lượng pha lỏng, được giảm xuống và làm tăng hiệu quả của bước ly tâm, do việc phân tách các chất rắn/lỏng trong bước ly tâm được thực hiện một cách dễ dàng hơn.

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

(a)(i) chuẩn bị hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan, như cadimi, và điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan này tới độ pH bằng ít nhất pH 1,6, tốt hơn nếu tới độ pH từ 1,6 đến 2,0 hoặc độ pH từ 1,6 đến 2,2, nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn;

(a)(ii) bổ sung chất tạo keo tụ thứ nhất, tốt hơn nếu là chất tạo keo tụ polyme có dạng ion như được dự tính, vào hỗn hợp thu được ở bước (a)(i), nhờ đó thu được kết tụ cận bùn, và, tùy ý, loại bỏ một phần phân đoạn lỏng;

(a)(iii) loại bỏ kết tụ cận bùn từ hỗn hợp thu được từ bước (a)(ii), tốt hơn nếu bằng cách ly tâm;

(b) kết tủa các kim loại nặng hòa tan bằng cách bổ sung chất kết tủa kim loại nặng cùng với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion như được dự tính, đặc biệt là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation, vào hỗn hợp thu được ở bước (a), ở độ pH bằng ít nhất 1,6, tốt hơn nếu tới độ pH từ 1,6 đến 2,0 hoặc độ pH từ 1,6 đến 2,2, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit điorgano-đithiophosphinic có Công thức 1 như được dự tính, hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoni của chúng; và

(c) phân tách khỏi kết tụ bao gồm kết tủa kim loại nặng từ hỗn hợp chứa axit phosphoric thu được ở bước (b), tốt hơn nếu bằng cách ly tâm.

Theo một phương án của sáng chế, bước kết tủa (b) và/hoặc bước tạo keo tụ (a)(ii) được tiến hành ở nhiệt độ từ 5°C đến 50°C, tốt hơn nếu được tiến hành ở nhiệt độ từ 5°C đến 40°C. Kết quả đặc biệt tốt thu được ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 35°C hoặc từ 10 đến 30°C. Khoảng nhiệt độ này kết hợp với độ pH từ 1,6 đến 2,0 nêu trên là các điều kiện có lợi cho độ ổn định của chất kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric như được dự tính. Các điều kiện này cũng được thấy là tối ưu cho việc tạo keo tụ và tạo kết tủa của các chất không hòa tan không phải phosphat hoặc phân đoạn cận bùn trong hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cận bùn. Một số phương án của sáng chế còn bao gồm bước điều chỉnh nhiệt độ của hỗn hợp chứa axit phosphoric tới nhiệt độ từ 5°C đến 50°C, tốt hơn nếu tới nhiệt độ từ 5°C đến 40°C, tốt hơn nữa nếu tới nhiệt độ từ 10°C đến 35°C hoặc từ 10°C đến 30°C, bằng cách làm nguội tự nhiên hoặc dùng bộ trao đổi nhiệt.

Trong sáng chế này, việc phân tách ở bước c) hoặc bước a)(iii) có thể được thực hiện bằng công nghệ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này để phân tách pha

lỏng-rắn như, nhưng không bị giới hạn ở, ly tâm và/hoặc lắng gạn. Việc phân tách bằng cách ly tâm được đặc biệt ưu tiên. Mặc dù một số khối kết tụ được thấy là tương đối dễ vỡ, nhưng việc phân tách các chất keo tụ bằng cách ly tâm tỏ ra có hiệu quả một cách bất ngờ. Ngoài ra, theo một số phương án nhất định, việc phân tách kết tủa của kim loại nặng được tạo thành và thu được ở bước b) có thể được thúc đẩy bằng cách bổ sung chất tạo keo tụ thứ hai. Như được xác định ở đây, chất tạo keo tụ thứ hai là hợp chất được bổ sung sau khi bổ sung chất kết tủa kim loại nặng vào hỗn hợp sau bước (b) và trong bước phân tách (c). Chất tạo keo tụ thứ hai này có thể là chất tạo keo tụ thích hợp bất kỳ để tạo kết tụ và tạo keo tụ cho kết tủa kim loại nặng. Chất tạo keo tụ thứ hai này có thể là giống hoặc khác với chất tạo keo tụ thứ nhất. Theo các phương án được đặc biệt ưu tiên, chất tạo keo tụ thứ hai này là hợp chất giống như chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion đã mô tả ở trên.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất phân bón, đặc biệt là phân bón nitơ, bao gồm các bước sau:

- phân hóa đá phosphat bằng axit nitric, nhờ đó thu được hỗn hợp bao gồm axit phosphoric và canxi nitrat;
- loại bỏ các kim loại nặng từ hỗn hợp bao gồm axit phosphoric theo phương án bất kỳ của các phương pháp được mô tả ở đây; cụ thể bao gồm các bước sau: tùy ý loại bỏ phân đoạn cặn bùn bằng cách tạo keo tụ với chất tạo keo tụ thứ nhất và tạo kết tủa; kết tủa các kim loại nặng hòa tan, như cadimi, bằng cách bổ sung chất kết tủa kim loại nặng kết hợp với chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion, tốt hơn nếu là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation, chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion, hoặc hỗn hợp của chúng, vào hỗn hợp chứa axit phosphoric, ở độ pH bằng ít nhất 1,6, tốt hơn nếu dưới các điều kiện khuấy trộn mạnh, như với tốc độ trộn từ 500 đến 700 vòng/phút, trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit diorgano-đithiophosphinic có Công thức 1 hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng; và phân tách kết tủa kim loại nặng này ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric.

- điều chỉnh tiếp độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric tới xấp xỉ pH 5,8 bằng cách sử dụng khí amoniac;
- tùy ý, bổ sung các muối kali vào hỗn hợp chứa axit phosphoric có độ pH 5,8;
- tạo hạt cho hỗn hợp chứa axit phosphoric có pH 5,8 và tùy ý bao gồm các muối kali, và, ngoài ra, tùy ý, tạo lớp phủ và/hoặc nhuộm màu cho các hạt này.

Theo cách này, có thể thu được, từ quy trình nitro-phosphat, các hạt NP hoặc NPK có lớp phủ hoặc không có lớp phủ, được nhuộm màu hoặc không được nhuộm màu, với hàm lượng giảm 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 này có thể được áp dụng cho toàn bộ hỗn hợp lỏng thu được từ bước phân hóa hoặc chỉ một phần nước cái của bước phân hóa. Trong trường hợp sau, phần nước cái của bước phân hóa mà không được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế có thể được trộn với hoặc được pha loãng bằng phần nước cái của bước phân hóa mà đã được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế, sao cho hàm lượng kim loại nặng (cadimi) của hỗn hợp kết hợp thấp hơn giá trị mong muốn, tốt hơn nếu nằm trong giới hạn quy định.

Ngoài ra, sáng chế cũng mô tả việc sử dụng chất hoạt động bề mặt polyme dạng ion như được dự tính trong sáng chế, để kết tủa các kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric bằng chất kết tủa kim loại nặng là axit điorgano-đithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng, có Công thức 1 nêu trên.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Ví dụ 1: Hiệu quả của chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation

Độ pH của nước cái (mother liquor, ML) chứa cadimi, mới được tạo ra từ quy trình nitro-phosphat Odda, được điều chỉnh đến pH=1,8 bằng cách sử dụng khí amoniac ( $\text{NH}_3$ ). Độ pH được đo sau khi trộn một thể tích của mẫu chưa được pha loãng với 13 thể tích nước.

Nước cái được dùng chứa 5,14% khối lượng Ca (được đo bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử), 7,4% khối lượng P (được đo bằng phương pháp phân tích trọng lượng P), 34,2% khối lượng H<sub>2</sub>O (được đo bằng phương pháp chuẩn độ Karl Fisher) và 6ppm Cd, 15,2ppm Cu (được đo bằng ICP-OES). Lưu ý rằng tỷ lệ phần trăm và hàm lượng của hỗn hợp nước cái này chỉ là các thông số của hỗn hợp này và không giới hạn quy trình theo sáng chế.

Hỗn hợp thu được được ly tâm (2440 vòng/phút, 2 phút, 1000G) để làm giảm lượng cặn bùn.

Natri diisobutyl dithiophosphinat (DTPINa 3,56%, 0,336g) được bổ sung vào nước cái NP thu được (pH=1,8, 60g) trong điều kiện khuấy mạnh (600 vòng/phút). Đồng thời với việc bổ sung DTPINa, copolyme polyacrylamit dạng cation với vai trò chất hoạt động bề mặt được bổ sung trong điều kiện khuấy mạnh (polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) với phân tử lượng nằm trong khoảng từ 7,1 đến  $9,5 \times 10^6$  Dalton, 0,1% khối lượng nồng độ, 0,078g, 600 vòng/phút). Hỗn hợp được khuấy tổng cộng 3 phút. Tiếp theo, hỗn hợp thu được được ly tâm (2440 vòng/phút, 2 phút, 1000G) để tách phần dịch nổi ở trên và phần kết tủa. Tiếp theo, lấy mẫu hỗn hợp này bằng cách sử dụng bơm tiêm có màng lọc 5  $\mu$ m. Mẫu này được dùng để nghiên cứu hiệu suất phân tách bằng cách sử dụng máy ly tâm. Hàm lượng cadimi và kim loại nặng được phân tích bằng máy quang phổ phát xạ plasma kết hợp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, bước sóng: 226,502 nm (Cd) và 204,379 nm (Cu) ở chế độ trực).

Việc kết hợp DTPINa với chất hoạt động bề mặt copolyme polyacrylamit dạng cation dẫn đến thu được hiệu suất chiết Cd và Cu bằng khoảng 85% sau khi ly tâm hoặc lọc. Điều này cho thấy hiệu quả rất cao của việc loại bỏ kết tủa chứa kim loại nặng bằng cách ly tâm.

Ví dụ 2 – Ví dụ so sánh: kết tủa Cd không cần chất hoạt động bề mặt

Độ pH của nước cái chứa cadimi mới được tạo ra (hỗn hợp như trong Ví dụ 1) được điều chỉnh đến pH=1,8 (được đo sau khi pha loãng bằng 13 lần thể tích nước) bằng cách sử dụng khí amoniac ( $\text{NH}_3$ ). Hỗn hợp thu được được ly tâm (2440 vòng/phút, 2 phút, 1000G).

DTPINa (3,56%, 0,336 g) được bổ sung vào nước cái ở pH=1,8 (60 g) trong điều kiện khuấy mạnh (600 vòng/phút). Sau 3 phút phản ứng, hỗn hợp thu được được ly tâm (2440 vòng/phút, 2 phút, 1000G) và phần dịch nổi ở trên và phần kết tủa được tách. Tiếp theo, lấy mẫu hỗn hợp này bằng cách sử dụng bơm tiêm có màng lọc 5  $\mu\text{m}$ . Hàm lượng cadimi và kim loại nặng được phân tích bằng ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, bước sóng: 226,502 nm (Cd) và 204,379 nm (Cu) ở chế độ trực).

Việc bổ sung DTPINa mà không có chất hoạt động bề mặt dẫn đến thu được hiệu suất chiết Cd bằng khoảng 73%, hiệu suất chiết Cu bằng khoảng 78%.

Ví dụ 3: Hiệu quả của các chất hoạt động bề mặt polyme có điện tích khác nhau

Các chất hoạt động bề mặt khác nhau được sàng lọc kết hợp với 200ppm DTPINa làm chất kết tủa, bằng cách sử dụng điều kiện thử nghiệm như trong Ví dụ 1. Chất hoạt động bề mặt được thử nghiệm bao gồm các copolyme polyacrylamit (polyacrylamide, PAM) dạng cation gồm polyacrylamit bột mạch thẳng 20% cation (tức là polyacrylamit có 20% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 8,7 đến 11,0x10<sup>6</sup> Dalton, polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 7,1 đến 9,5x10<sup>6</sup> Dalton hoặc polyacrylamit bột mạch thẳng 80% cation (tức là polyacrylamit có 80% các gốc của nó mang điện tích dương) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 5,0 đến 7,1x10<sup>6</sup> Dalton, các copolyme polyacrylamit dạng anion gồm polyacrylamit bột mạch thẳng 3% anion (tức là polyacrylamit có 3% các gốc của nó mang điện tích âm) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 13,4 đến 16,0x10<sup>6</sup> Dalton), polyacrylamit bột mạch thẳng 20% anion (tức là polyacrylamit có 20% các gốc của nó mang điện tích âm) có

phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $12,2$  đến  $17,5 \times 10^6$  Dalton hoặc polyacrylamit bột mạch thẳng 50% anion (tức là polyacrylamit có 50% các gốc của nó mang điện tích âm) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $11,3$  đến  $22,2 \times 10^6$  Dalton, chất hoạt động bề mặt PAM không ion gồm polyacrylamit bột mạch thẳng (tức là polyacrylamit không mang điện tích) có phân tử lượng nằm trong khoảng từ  $8,5$  đến  $12,0 \times 10^6$  Dalton và dioctyl sulfosuxinat. Các kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất chiết Cd và Cu của các chất hoạt động bề mặt khác nhau kết hợp với DPTiNa (200ppm) và phân tách phần kết tủa bằng cách ly tâm

| Chất hoạt động bề mặt                                                                                                | Hiệu suất chiết Cd (%) | Hiệu suất chiết Cu (%) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Polyacrylamit bột mạch thẳng 20% mol cation có phân tử lượng nằm trong khoảng từ $8,7$ đến $11,0 \times 10^6$ Dalton | 84                     | 88                     |
| Polyacrylamit bột mạch thẳng 40% mol cation có phân tử lượng nằm trong khoảng từ $7,1$ đến $9,5 \times 10^6$ Dalton  | 85                     | 85                     |
| Polyacrylamit bột mạch thẳng 80% mol cation có phân tử lượng nằm trong khoảng từ $5,0$ đến $7,1 \times 10^6$ Dalton  | 68                     | 77                     |
| Polyacrylamit bột mạch thẳng 80% mol cation có phân tử lượng nằm trong khoảng từ $5,0$ đến $7,1 \times 10^6$ Dalton  | 39                     | 46                     |

| Chất hoạt động bề mặt                                                                                                         | Hiệu suất chiết Cd (%) | Hiệu suất chiết Cu (%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Polyacrylamit bột mạch thẳng<br>20% mol anion có phân tử lượng<br>nằm trong khoảng từ 12,2 đến<br>17,5x10 <sup>6</sup> Dalton | 19                     | 29                     |
| Polyacrylamit bột mạch thẳng<br>50% mol anion có phân tử lượng<br>nằm trong khoảng từ 11,3 đến<br>22,2x10 <sup>6</sup> Dalton | 25                     | 65                     |
| Polyacrylamit bột mạch thẳng<br>50% mol anion có phân tử lượng<br>nằm trong khoảng từ 11,3 đến<br>22,2x10 <sup>6</sup> Dalton | 23                     | 37                     |
| Diocetyl sulfosuxinat                                                                                                         | 27                     | 41                     |

Kết quả thu được này cho thấy rằng chất hoạt động bề mặt PAM là lựa chọn thay thế thích hợp cho dioctyl sulfosuxinat (kết hợp với DTPiNa làm chất kết tủa) để loại bỏ các kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric. Điều ngạc nhiên là, việc loại bỏ Cd và Cu removal khi sử dụng kết hợp/đồng thời DTPiNa (200ppm) làm chất kết tủa và polyme dạng cation có 20-80% các gốc của chúng mang điện tích dương làm chất hoạt động bề mặt, trong điều kiện khuấy mạnh (600 vòng/phút hoặc trong khoảng 500-70ppm và loại bỏ phần kết tủa bằng cách ly tâm) dẫn đến thu được hiệu suất chiết kim loại nặng cao nhất (67-84%), so với khi sử dụng polyme polyacrylamit khác hoặc dioctyl sulfosuxinat làm chất hoạt động bề mặt. Với polyacrylamit dạng anion, chỉ 19-39% Cd và 29-65% Cu được loại bỏ. Hiệu suất loại bỏ Cd và Cu thấp tương tự cũng thu được với PAM không ion và với dioctyl sulfosuxinat. Đối với các chất hoạt động bề mặt dạng anion và không ion như polyacrylamit và dioctyl sulfosuxinat, hiệu suất loại bỏ có thể được tăng lên

bằng cách sử dụng màng lọc nylon 5 $\mu$ m để phân tách kết tủa kim loại nặng (ví dụ đến 44-66% Cd khi dùng polyacrylamit dạng anion và không ion và 63% khi dùng dioctyl sulfosuxinat), nhưng nói chung đều kém hơn so với hiệu suất loại bỏ khi dùng polyacrylamit dạng cation.

Do vậy, polyme dạng cation dùng làm chất hoạt động bề mặt được thấy là đặc biệt hiệu quả trong việc loại bỏ các kim loại nặng (kết hợp với DTPiNa), sử dụng máy ly tâm để phân tách, mà không cần có bước lọc (bổ sung).

Ví dụ 4: Hiệu quả của việc sử dụng nước cái khác

Độ pH của nước cái chứa cadimi (ML), mới được tạo ra từ quy trình nitro-phosphat Odda, được điều chỉnh đến pH=1,8 bằng cách sử dụng khí amoniac ( $\text{NH}_3$ ). Độ pH được đo sau khi trộn một thể tích của mẫu chưa được pha loãng với 13 thể tích nước.

Nước cái được dùng chứa 6,52% khối lượng Ca (được đo bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử), 11,6% khối lượng P (được đo bằng phương pháp phân tích trọng lượng P), 34,78% khối lượng  $\text{H}_2\text{O}$  (được đo bằng phương pháp chuẩn độ Karl Fisher) và 3,5ppm Cd, 12,3ppm Cu, 97,4 ppm Zn (được đo bằng ICP-OES). Lưu ý rằng tỷ lệ phần trăm và hàm lượng của hỗn hợp nước cái này chỉ là các thông số của hỗn hợp này và không giới hạn quy trình theo sáng chế.

Hỗn hợp thu được được ly tâm (2440 vòng/phút, 2 phút, 1000G) để làm giảm lượng cặn bùn.

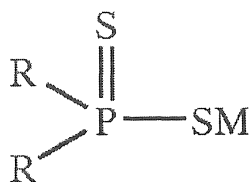
Natri diisobutyl dithiophosphinat (DTPiNa 3,56%, 0,34g) được bổ sung vào nước cái NP thu được (pH=1,8, 60g) trong điều kiện khuấy mạnh (600 vòng/phút). Đồng thời với việc bổ sung DTPiNa, copolyme polyacrylamit dạng cation làm chất hoạt động bề mặt được bổ sung trong điều kiện khuấy mạnh (polyacrylamit bột mạch thẳng 40% cation (tức là polyacrylamit có 40% các gốc của nó mang điện tích dương) với phân tử lượng nằm trong khoảng từ 7,1 đến 9,5x10<sup>6</sup> Dalton, 0,1% khối lượng nồng độ, 0,078g, 600 vòng/phút). Hỗn hợp này được khuấy tổng cộng 3 phút. Tiếp theo, hỗn hợp thu được được ly tâm (2440 vòng/phút, 2 phút, 1000G) và phân dịch nổi ở trên và phần kết tủa được tách. Tiếp theo, lấy mẫu hỗn hợp này

bằng cách sử dụng bơm tiêm có màng lọc 5  $\mu\text{m}$ . Mẫu này được dùng để nghiên cứu hiệu suất phân tách bằng cách sử dụng máy ly tâm. Hàm lượng cadimi và kim loại nặng được phân tích bằng ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 7400 Duo, bước sóng: 226,502 nm đối với Cd và 204,379 nm đối với Cu ở chế độ trực).

Việc kết hợp DTPINa với chất hoạt động bề mặt copolyme polyacrylamit dạng cation dẫn đến thu được hiệu suất chiết Cd bằng khoảng 50%, hiệu suất chiết Cu bằng 62% và hiệu suất chiết Zn bằng 23% sau khi ly tâm hoặc lọc.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp loại bỏ các kim loại nặng ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric, bao gồm các bước sau:
  - (a) chuẩn bị hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan, như cađimi;
  - (b) kết tủa các kim loại nặng hòa tan này bằng cách bổ sung chất kết tủa kim loại nặng và chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp thu được ở bước (a), ở độ pH bằng ít nhất 1,6, nhờ đó thu được kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp chứa axit phosphoric, trong đó chất kết tủa kim loại nặng này bao gồm axit điorgano-đithiophosphinic hoặc muối kim loại kiềm hoặc muối amoniac của chúng, có Công thức 1



Công thức 1

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

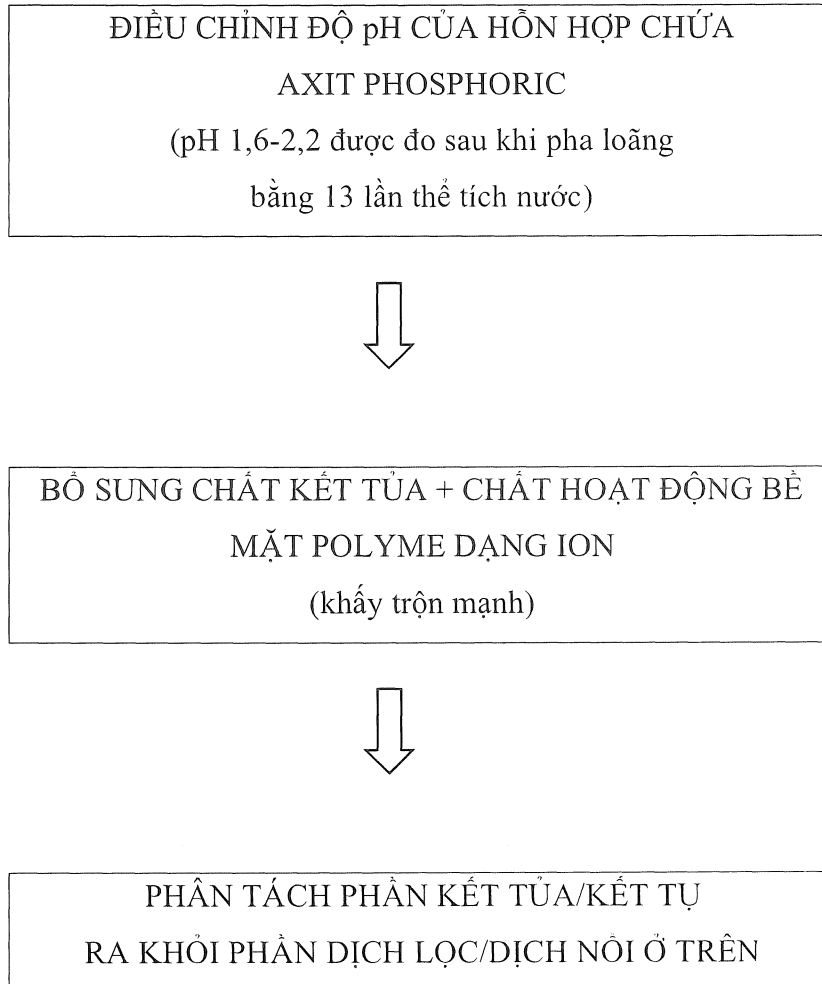
- (c) phân tách kết tủa kim loại nặng này từ hỗn hợp chứa axit phosphoric thu được ở bước (b);

khác biệt ở chỗ chất hoạt động bề mặt được dùng là chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation trong đó từ 20% đến 80%, tốt hơn nếu từ 20% đến 60%, tốt hơn nữa nếu từ 20% đến 50% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng cation này là các gốc có điện tích cation, chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion trong đó từ 1% đến 10% các gốc cấu thành chất hoạt động bề mặt polyme dạng anion này là các gốc có điện tích anion, hoặc hỗn hợp của chúng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt là polyme gốc (meth)acrylamit dạng anion, polyme gốc (meth)acrylamit dạng cation, hoặc hỗn hợp của chúng.
3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó chất hoạt động bề mặt là copolyme của (meth)acrylamit và monome clo-metyl hóa, như dimetylaminetyl (met)acrylat.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó phân tử lượng (MW) của chất hoạt động bề mặt nằm trong khoảng từ  $3 \times 10^6$  đến  $14 \times 10^6$  Dalton.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất hoạt động bề mặt được bổ sung với liều lượng từ 3 đến 30 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit, tốt hơn nếu với liều lượng từ 3 đến 20 g/m<sup>3</sup> hỗn hợp axit.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa chất kết tủa và chất hoạt động bề mặt nằm trong khoảng từ 1:1 đến 10:1, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 3:1 đến 6:1.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước (a) còn bao gồm các bước sau:
  - (i) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm các kim loại nặng hòa tan tới độ pH bằng ít nhất pH 1,6, tốt hơn nếu bằng cách bổ sung amoniac; nhờ đó thu được hỗn hợp chứa axit phosphoric bao gồm phân đoạn cặn bùn;
  - (ii) tùy ý bổ sung chất tạo keo tụ thứ nhất vào hỗn hợp thu được ở bước (i);
  - (iii) phân tách phân đoạn cặn bùn từ hỗn hợp thu được từ bước (i) hoặc (ii).

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước (c) bao gồm các bước sau:
- (c1) bổ sung chất tạo keo tụ thứ hai vào hỗn hợp thu được ở bước (b), nhờ đó thu được khối kết tụ bao gồm kết tủa kim loại nặng trong hỗn hợp axit phosphoric; và
  - (c2) phân tách khối kết tụ bao gồm kết tủa kim loại nặng này ra khỏi hỗn hợp chứa axit phosphoric.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp chứa axit phosphoric là sản phẩm phân hóa đá phosphat bằng axit, tốt hơn là bằng axit nitric, axit sulfuric, hoặc hỗn hợp của chúng.
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hỗn hợp chứa axit phosphoric là hỗn hợp lỏng chứa axit bao gồm từ 6% đến 21% khối lượng axit nitric, từ 25% đến 33% khối lượng axit phosphoric, từ 3,5% đến 5% khối lượng canxi và các kim loại nặng hòa tan, như cadimi, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong hỗn hợp.
11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R trong Công thức 1 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm xyclohexyl, isopropyl, isobutyl, n-propyl, octyl, hexyl, phenyletyl và 2,4,4-trimetylpentyl, tốt hơn nếu trong đó chất kết tủa kim loại nặng là natri diisobutylđithiophosphinat.
12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các kim loại nặng được chọn từ cadimi, đồng, niken, chì, kẽm và/hoặc thủy ngân; tốt hơn nếu các kim loại nặng này là cadimi, đồng và/hoặc kẽm; tốt hơn nữa nếu các kim loại nặng này là cadimi.

1/3

**Fig.1**

2/3

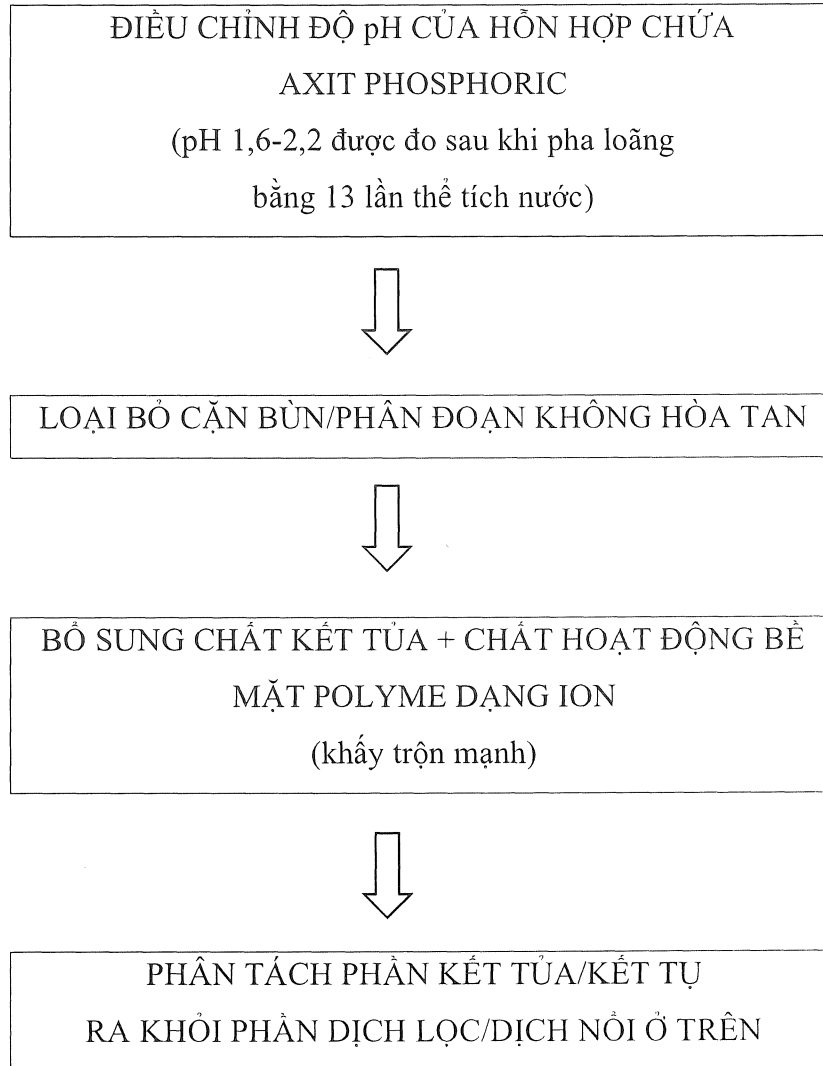


Fig. 2

3/3

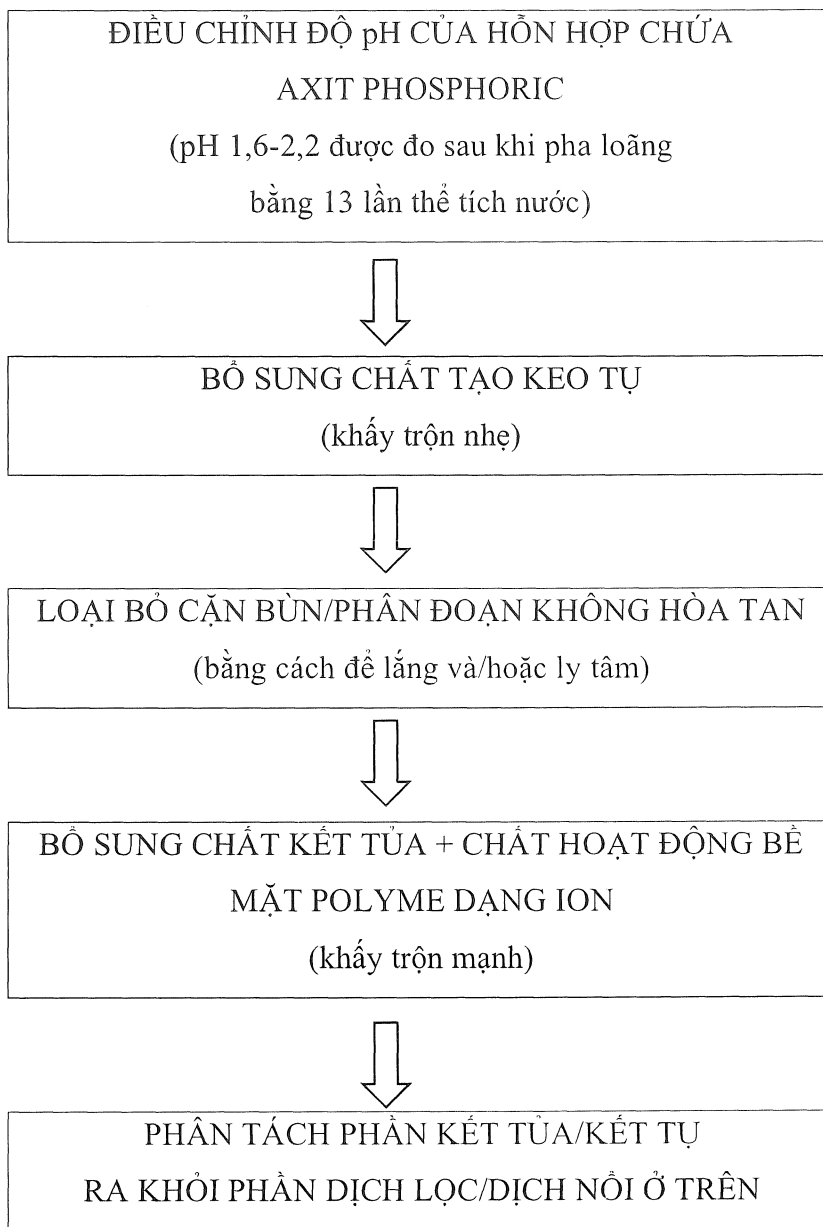


Fig. 3