



(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)



1-0025116

(51)⁷ C25B 1/00; B01J 19/24; C25C 1/06;
B01J 19/18; C01D 3/26

(13) B

(21) 1-2014-03286

(22) 27/03/2013

(86) PCT/EP2013/056458 27/03/2013

(87) WO2013/144174A1 03/10/2013

(30) 12162533.9 30/03/2012 EP; 12162544.6 30/03/2012 EP; 61/619,997 04/04/2012 US;
61/620,033 04/04/2012 US

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/02/2015 323A

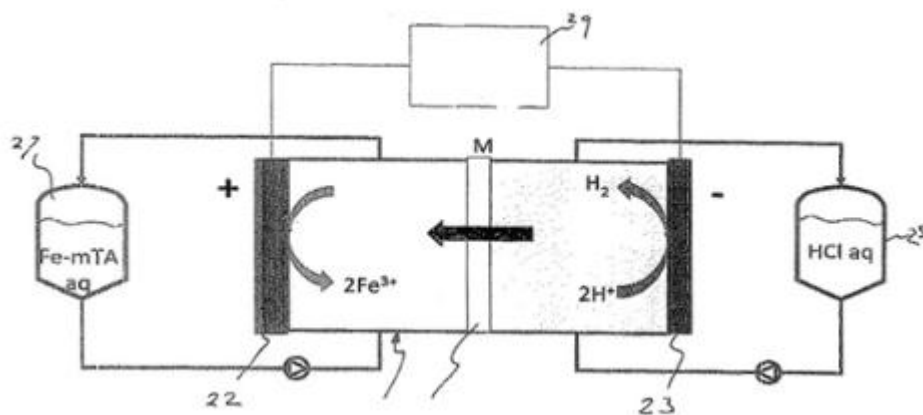
(73) Akzo Nobel Chemicals International B.V. (NL)
Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) BAKKENES, Hendrikus Wilhelmus (NL); HEEZEN Willem Ferdinand (NL).

(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH CHẤT CHỐNG VÓN CỤC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình và trạm định lượng (1) để điều chế dung dịch chất chống vón cục, trong đó dung dịch đặc của chất chống vón cục được tuần hoàn trong vòng (6) và trong đó, dung dịch đặc được pha loãng tiếp bằng nước để tạo thành dung dịch. Dòng dung dịch đặc có thể được lấy từ vòng tuần hoàn (6) và trộn lẫn với dòng nước. Dung dịch tạo thành có thể được cấp tiếp vào vòng tuần hoàn lại thứ hai (12). Dòng dung dịch có thể được lấy từ vòng tuần hoàn lại thứ hai để được định lượng vào lượng muối.



Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế và định lượng dung dịch chất chống vón cục, đặc biệt là cho muối, như kali clorua hoặc natri clorua. Sáng chế cũng đề cập đến trạm phân phối để điều chế, định lượng, và phân phối chất chống vón cục.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Natri clorua có xu hướng tạo các khối kết tụ lớn khi bị đặt trong môi trường ẩm, đặc biệt là khi bảo quản trong thời gian dài. Các khối bị đóng cứng này thường được gọi là bánh. Chất chống vón cục thường được thêm vào muối để ngăn chặn quá trình vón cục. Các chất chống vón cục thông thường bao gồm natri feroxyanua và kali feroxyanua. Do hàm lượng nitơ và sự tạo thành các vết sắt trong nước muối đã xử lý, người ta đề xuất thay thế các chất chống vón cục này bằng muối sắt của axit hydroxypolycarboxylic, tốt hơn nếu axit hydroxypolycarboxylic này là hỗn hợp các axit tartric (TA) bao gồm axit meso-tartric (mTA) (ví dụ xem công bố đơn quốc tế WO2000/059828). Muối sắt của hỗn hợp các axit tartric bao gồm một lượng nhất định axit meso-tartric mà sau đây cũng được gọi là “chất chống vón cục nền muối Fe^{3+} của axit meso-tartric” hoặc “chất chống vón cục chứa muối Fe^{3+} của axit meso-tartric”. Sau đây, muối Fe^{3+} của axit meso-tartric được ký hiệu là FeMTA. Công bố đơn quốc tế WO 2010/139587 cũng mô tả chất chống vón cục như vậy có nền là muối Fe^{3+} của axit meso-tartric.

Các chất chống vón cục cho muối (ví dụ, kali clorua, tốt hơn nếu là natri clorua) thường tan trong nước và được bảo quản dưới dạng dung dịch nước trước khi chúng được pha chế vào một lượng muối. Ví dụ, các chất chống vón cục nền FeMTA thường được cung cấp dưới dạng các dung dịch đặc chứa nước có nồng độ Fe nằm trong khoảng từ 2-5% theo trọng lượng. Sau đó, dung dịch chất chống vón cục được điều chế để sử dụng bằng cách pha loãng với nước. Nếu chất chống vón cục được định lượng theo muối, nồng độ Fe thường thấp hơn khoảng 2% theo trọng lượng, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 đến

1,5% theo trọng lượng, ví dụ, khoảng 0,6% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch. Các nồng độ khác cũng có thể được sử dụng, nếu cần thiết.

Sau khi tạo thành dung dịch có nồng độ và độ pH mong muốn, dung dịch được đo và phun hoặc đổ vào muối.

Tốt hơn nếu việc định lượng chất chống vón cục vào muối là quá trình liên tục. Tốt hơn nếu, dung dịch chất chống vón cục được đổ hoặc phun lên muối, dung dịch này được cấp liên tục bằng thiết bị vận chuyển (băng tải). Để đạt được sự phân phối chất chống vón cục vào muối một cách đồng nhất, việc cấp liên tục dung dịch chất chống vón cục có nồng độ mong muốn là cần thiết. Tuy nhiên, chất chống vón cục thường được chuẩn bị tại chỗ và do đó, được cấp không liên tục đến vị trí phân phối. Để đạt được sự cấp liên tục dung dịch chất chống vón cục, dung dịch này thường được dự trữ trong thùng để từ thùng này đổ thành dòng liên tục để định lượng vào muối. Thùng này lại được bổ sung thêm theo cách thông thường. Để giữ cho dung dịch đồng nhất, khuấy dung dịch.

Sau khi tạo dung dịch nước chứa chất chống vón cục nền FeMTA, hoặc tốt hơn nếu là dung dịch nước chứa FeMTA, Fe^{2+} thường chiếm lượng nằm trong khoảng từ 1-3% theo trọng lượng, tốt hơn nếu là 2-3% theo trọng lượng hàm lượng sắt trong dung dịch, phần còn lại là Fe^{3+} . Fe^{2+} có xu hướng kết tủa thành Fe(II)mesotartrat (sau đây được ký hiệu là phức Fe(II) của axit mesotartaric hoặc muối Fe(II) của axit mesotartaric) do độ tan của nó thấp. Sự kết tủa này làm loại Fe^{2+} khỏi dung dịch, điều này được cân bằng lại bằng quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} mới. Do đó, một số axit tartaric bị oxy hóa thành axit oxalic và các sản phẩm thoái biến như CO_2 . Quy trình thoái biến chậm này làm giảm nồng độ FeMTA hòa tan theo thời gian và, do đó, tác dụng của dung dịch là chống vón cục. Các vấn đề tương tự xảy ra đối với các chất chống vón cục khác bao gồm muối sắt của axit hữu cơ với hợp phần sắt II và hợp phần sắt III có độ tan thấp hơn so với hợp phần sắt II này.

Người ta phát hiện rằng khuấy dung dịch nước chứa chất chống vón cục như vậy, ví dụ chất chống vón cục nền FeMTA, để giữ trạng thái đồng nhất trong thùng dự trữ là

không cần thiết, do trong quá trình khuấy, khí được đưa vào dung dịch, điều này có tác dụng ngược đến sự ổn định của dung dịch do nhiều Fe^{3+} bị oxy hóa thành Fe^{2+} .

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp và trạm định lượng để điều chế dung dịch nước ổn định chứa chất chống vón cục cho muối, ví dụ, muối kali clorua, và tốt hơn nếu là natri clorua, với dung dịch này được đồng nhất về nồng độ và ở dạng sẵn sàng để đổ vào muối một cách liên tục. Như vậy, chất chống vón cục tốt hơn nếu là chất chống vón cục chứa muối sắt của axit hữu cơ với hợp phần sắt II và hợp phần sắt III có độ hòa tan thấp hơn so với sắt II. Tốt hơn nếu là chất chống vón cục nền FeMTA.

Sáng chế đạt được các mục đích bằng quy trình điều chế dung dịch chất chống vón cục trong đó dung dịch đặc chứa chất chống vón cục được tuần hoàn trong vòng tuần hoàn và trong đó dung dịch đặc này được pha loãng tiếp sau đó bằng nước để thu được dung dịch. Tốt hơn nếu dung dịch pha loãng tạo thành có nồng độ cần để định lượng trực tiếp nó vào muối. Tốt hơn nếu chất chống vón cục này bao gồm muối Fe^{3+} của axit meso-tartric.

Tốt hơn nếu, vòng tuần hoàn này có bồn chứa thứ nhất hoặc thùng đệm trong đó dự trữ dung dịch đặc chứa nước chứa chất chống vón cục.

Người ta phát hiện rằng các dung dịch nước chứa chất chống vón cục theo sáng chế (ví dụ, dung dịch nước mà được tạo thành dưới dạng dung dịch đặc, cũng như dung dịch nước có dạng dung dịch có nồng độ thích hợp để định lượng nó vào muối), đặc biệt là các loại nền FeMTA, giữ được độ ổn định và đồng nhất nhiều hơn khi chúng tuần hoàn không ngừng theo sáng chế.

Sáng chế đạt được các kết quả đặc biệt tốt nếu dung dịch đặc tuần hoàn không ngừng được làm lạnh đến nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ môi trường, ví dụ thấp hơn 20°C , ví dụ tốt nhất nếu thấp hơn 15°C .

Người ta phát hiện rằng độ ổn định của dung dịch đặc được cải thiện hơn nếu mức oxy trong môi trường khí trong vòng tuần hoàn giảm. Do đó, tốt hơn nếu vòng tuần hoàn

có môi trường khí bên trong tro với mức oxy nhỏ hơn 5% theo thể tích, ví dụ, nhỏ hơn 1% theo thể tích hoặc nhỏ hơn 0,2% theo thể tích lượng khí bên trong vòng tuần hoàn. Trong trường hợp này, thậm chí ít ion Fe^{2+} hơn bị oxy hóa thành Fe^3 và sự kết tủa Fe(II)mesotartrat được ngăn chặn ít nhất một phần. Theo cách này, FeMTA được làm ổn định một cách hiệu quả.

Tốt hơn nếu áp suất trong vòng tuần hoàn thứ nhất là áp suất khí quyển.

Dòng dung dịch đặc có thể được xả ra từ vòng tuần hoàn và trộn với, tốt hơn nếu trộn liên tục, với dòng nước để thu được dung dịch nước chứa chất chống vón cục. Nước này có thể được lấy từ nguồn cấp nước bất kỳ thường được dùng để tạo dung dịch nước chứa chất chống vón cục. Tốt hơn nếu là nước từ kênh đào, hào hoặc ao, tốt hơn nếu lấy từ hồ hoặc sông, và tốt nhất là nước ngầm. Mặc dù ít được ưu tiên hơn nhưng nước biển hoặc nước mặn cũng có thể được sử dụng để pha loãng dung dịch đặc.

Việc trộn dòng dung dịch đặc và dòng nước có thể đạt được mức độ pha loãng cần thiết với độ chính xác cao. Tỷ lệ tốc độ dòng chảy của dòng nước so với dòng dung dịch đặc có thể nằm trong khoảng, ví dụ từ 1:1 đến 9:1, ví dụ, nằm trong khoảng từ 2:1 đến 7:1. Các tỷ lệ tốc độ dòng như vậy là thích hợp đặc biệt đối với các dung dịch FeMTA. Các tỷ lệ tốc độ dòng chảy khác cũng có thể được sử dụng, nếu cần thiết.

Để làm tăng chất lượng của dung dịch chất chống vón cục, nguồn cấp nước có thể được sử dụng là nguồn hầu như không chứa các chất rắn lơ lửng (đặc biệt là kim loại) và chất hữu cơ, tốt hơn nếu có độ dẫn điện nhỏ hơn $20\mu\text{S/cm}$, ví dụ như nước chưng cất.

Thu được các kết quả đặc biệt tốt nếu nhiệt độ của nước là nhỏ hơn 40°C , tốt hơn nếu nhỏ hơn 15°C .

Dung dịch đặc chứa chất chống vón cục theo sáng chế được tuần hoàn trong vòng (6) thường chứa sắt với lượng ít nhất là 1,0% theo trọng lượng (ví dụ, các lượng hỗn hợp của Fe^{2+} và Fe^{3+}), tốt hơn nếu chứa sắt với lượng ít nhất là 2,0% theo trọng lượng, và tốt nhất là chứa sắt với lượng ít nhất là 3,5% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch đặc. Thông thường, dung dịch đặc chứa sắt với lượng nhiều nhất là 20% theo

trọng lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất là 4,5% theo trọng lượng, và tốt nhất nếu nhiều nhất là 4,0% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch đặc. Trong trường hợp dung dịch đặc chứa FeMTA, tốt hơn nếu nồng độ sắt là khoảng 1-5% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch đặc.

Sau khi pha loãng dung dịch đặc bằng nước, dung dịch thu được thường chứa sắt với lượng ít nhất là 0,2% theo trọng lượng (ví dụ, lượng hỗn hợp gồm Fe^{2+} và Fe^{3+}), tính theo tổng trọng lượng của dung dịch đó. Thông thường, dung dịch sau khi pha loãng bởi nước chứa sắt với lượng nhiều nhất là 2,5% theo trọng lượng, tốt hơn nếu nhiều nhất là 1,5% theo trọng lượng, và tốt nhất nếu nhiều nhất là 0,7% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch đó. Trong trường hợp dung dịch chứa FeMTA, nồng độ sắt thường nằm trong khoảng từ 0,2 đến 5% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch đó.

Theo phương án đặc biệt, dung dịch pha loãng sau đó được đưa vào vòng tuần hoàn thứ hai, trong đó dung dịch pha loãng được dự trữ tạm thời trước khi được phân phối. Tốt hơn nếu vòng tuần hoàn thứ hai này có thùng chứa thứ hai hoặc thùng đệm trong đó dự trữ dung dịch pha loãng.

Tương tự trong giai đoạn này, độ ổn định của dung dịch được cải thiện thêm nếu làm lạnh dung dịch xuống nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ môi trường, ví dụ, thấp hơn 20°C , như thấp nhất là 15°C , và/hoặc nếu mức oxy trong môi trường khí trong vòng tuần hoàn giảm. Tốt hơn nếu vòng tuần hoàn thứ hai có môi trường khí bên trong là trơ với mức oxy nhỏ hơn 5% theo thể tích, ví dụ, nhỏ hơn 1% theo thể tích hoặc nhỏ hơn 0,2% theo thể tích của hàm lượng khí bên trong của vòng tuần hoàn thứ hai. Áp suất trong vòng tuần hoàn thứ hai tốt hơn nếu là áp suất khí quyển.

Một hoặc nhiều dòng dung dịch pha loãng có thể được đổ từ vòng tuần hoàn thứ hai để được định lượng vào lượng muối. Việc sử dụng nhiều hơn một dòng lưu lượng làm cải thiện độ an toàn của hệ thống. Người có trình độ kỹ thuật trung bình trong lĩnh vực hiểu rằng, thiết bị không cần phải rút ra khỏi quá trình hoạt động nếu xảy ra vấn đề với

một trong số dòng lưu lượng, do một hoặc nhiều dòng lưu lượng khác vẫn có thể sử dụng. Nếu nhiều hơn một dòng bị tháo ra, nó có thể được thực hiện đồng thời và/hoặc liên tục.

Ví dụ, dung dịch có thể được chuyển qua một hoặc nhiều máy trộn tĩnh. Ví dụ, máy trộn tĩnh có thể được bố trí tại đầu ngược dòng của vòng tuần hoàn thứ nhất và ở đầu xuôi dòng ra tại điểm trộn dòng nước và dòng dung dịch đặc.

Để kiểm soát độ pH của dung dịch, dòng dung dịch có thể được cho đi qua một hoặc nhiều trạm đo độ pH. Việc này cho phép điều chỉnh độ pH trong trường hợp độ pH đo được nằm ngoài phạm vi đã mô tả. Các giá trị đặt ra thích hợp đối với độ pH của dung dịch là, ví dụ nằm trong khoảng từ 3 và 5, ví dụ, nằm trong khoảng 4 và 4,5. Độ pH có thể, ví dụ, được điều chỉnh bằng cách thêm dung dịch chứa axit tartric và/hoặc axit hydrocloric. Nếu độ pH thấp hơn 3, giá trị độ pH tốt hơn nếu được điều chỉnh bằng cách thêm dung dịch nước chứa natri hydroxit.

Như được mô tả trên đây, dung dịch nước nền FeMTA, Fe^{3+} có xu hướng bị khử thành Fe^{2+} , chất này kết tủa thành phức Fe^{2+} mesotartrat. Để chống lại sự kết tủa, tốt hơn nếu dung dịch được cho qua bước oxy hóa, oxy hóa hóa học hoặc oxy hóa điện phân. Đặc biệt hơn, các ion Fe^{2+} trong dung dịch nước FeMTA (hoặc dung dịch nước nền FeMTA bất kỳ) theo cách này được oxy hóa ít nhất một phần để tạo thành Fe^{3+} và sự kết tủa phức chất Fe(II)MTA được ngăn ngừa lại ít nhất ở mức độ lớn. Theo cách này, dung dịch đặc FeMTA có thể được làm ổn định một cách hiệu quả. Lưu ý rằng sự ổn định theo sáng chế có nghĩa duy trì tính hiệu quả (chức năng) của dung dịch chứa muối sắt của axit hữu cơ là chất chống vón cục bằng cách giữ muối sắt này trong dung dịch. Muối sắt của axit hữu cơ (tốt hơn nếu là axit tartric chứa một lượng nhất định axit mesotartric) được giữ trong dung dịch theo sáng chế bằng cách làm giảm lượng hợp phần sắt III có độ tan thấp bằng cách đưa ít nhất một phần dung dịch vào quá trình oxy hóa điện phân.

Ví dụ, bước oxy hóa theo sáng chế có thể được thực hiện trong vòng tuần hoàn như được mô tả trên đây và/hoặc trong mẻ trộn dung dịch nước nền FMTA được điều chế. Tốt hơn nếu bước oxy hóa là bước oxy hóa điện phân.

Bước oxy hóa điện phân có thể được thực hiện trong một hoặc nhiều buồng điện phân có anot và catot. Tùy ý, anot và catot có thể được tách riêng, ví dụ, bằng tấm ngăn xốp hoặc không xốp. Ví dụ, tấm ngăn xốp có thể là màng chắn có lỗ, ví dụ, thủy tinh xốp (ví dụ, thủy tinh thiêu kết), màng polymer hoặc sứ xốp hoặc vật liệu xốp không dệt. Ví dụ, tấm ngăn không xốp có thể là các màng ngăn, ví dụ, các màng trao đổi ion như các màng trao đổi anion hoặc các màng trao đổi cation.

Ví dụ, buồng điện phân có thể chứa dung dịch điện giải catot là dung dịch nước 1-3M HCl. Tùy thuộc vào cấu hình buồng điện hóa và tấm ngăn được tùy ý sử dụng, các dung dịch điện giải catot thay thế cũng có thể được sử dụng, ví dụ các dung dịch nước chứa muối, ví dụ natri clorua, natri sunphat hoặc bất kỳ chất điện phân thích hợp khác.

Anot có thể được làm bằng vật liệu thích hợp cho phép oxy hóa chọn lọc Fe^{2+} mà không xảy ra quá trình oxy hóa các chất khác có mặt trong hỗn hợp chứa FeMTA, các chất này không bị oxy hóa dưới các điều kiện của quy trình. Các vật liệu thích hợp bao gồm, ví dụ, bạch kim, titan mạ bạch kim, titan được mạ cacbon hoặc $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (DSA®) hoặc vật liệu bất kỳ làm điện cực ổn định khác.

Nếu buồng điện phân được sử dụng mà không có màng ngăn, quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} không mong muốn ở catot có thể được giảm thiểu, ví dụ bằng cách sử dụng catot có diện tích bề mặt điện cực nhỏ hơn diện tích bề mặt điện cực của anot. Ví dụ, diện tích bề mặt có thể nhỏ hơn 50%, ví dụ, nhỏ hơn 20%, ví dụ nhỏ hơn 2% diện tích bề mặt điện cực anot. Tương tự, hoặc theo cách khác, catot có thể được sử dụng bằng vật liệu có tính chọn lọc hơn về các phản ứng khác với phản ứng khử Fe^{3+} , ví dụ vật liệu catot chứa bạch kim có tính chọn lọc hơn đối với phản ứng khử H^+ thành H_2 . Cách khác có thể làm giảm phản ứng khử Fe^{3+} tại catot là kiểm soát các điều kiện dòng chảy sao cho chỉ một phần nhỏ dung dịch nền FeMTA (tốt hơn nếu là dung dịch FeMTA) được đưa vào quá trình khử tại catot. Ví dụ, dung dịch nước nền FeMTA có thể được tuần hoàn dọc anot của một hoặc nhiều buồng điện phân, ít nhất là một buồng điện phân, ví dụ, qua vòng có khả năng được nối với đầu tháo liệu để tháo dung dịch nước nền FeMTA, ví dụ, vào trạm phân phối, và đầu cấp để cấp dung dịch nền FeMTA mới.

Tốt hơn nếu, ít nhất 50% theo trọng lượng, ví dụ, ít nhất là 80% theo trọng lượng hoặc ít nhất là 95% theo trọng lượng Fe^{2+} trong dung dịch bị oxy hóa thành Fe^{3+} .

Điện thế được sử dụng trong buồng điện phân có thể tinh chỉnh bằng cách tối ưu hóa thông thường để tối đa hóa quá trình oxy hóa Fe^{2+} và làm giảm sự tạo thành các sản phẩm phụ.

Nếu buồng điện phân trong màng ngăn giữa anot và catot, ví dụ, khoảng không gian chứa dung dịch điện giải anot giữa anot và màng ngăn gồm một hoặc nhiều buồng điện phân có thể là một phần của vòng tuần hoàn. Ví dụ, anot có thể được chế tạo có kết cấu xộp mà nó là một phần của vòng tuần hoàn mà dung dịch điện giải anot được chuyển qua đó. Trong trường hợp anot và màng ngăn có thể được bố trí dựa vào nhau toàn bộ hoặc một phần.

Sáng chế cũng đề cập đến trạm định lượng để thực hiện quy trình được mô tả trên đây. Trạm định lượng có thể bao gồm vòng tuần hoàn có đầu vào thứ nhất được nối với bộ phận cấp dung dịch đặc chứa chất chống vón cục, đầu vào thứ hai nối với bộ phận cấp nước, và đầu ra để xả dung dịch, vòng tuần hoàn này còn bao gồm một hoặc nhiều trạm đo độ pH.

Tùy ý, trạm định lượng có thể có vòng tuần hoàn thứ hai được cấp bởi đầu ra của vòng tuần hoàn thứ nhất, vòng tuần hoàn thứ hai có một hoặc nhiều đường xả để dẫn dòng dung dịch xả vào cụm phân phối. Để giữ dung dịch đồng nhất, trạm định lượng có thể có một hoặc nhiều thiết bị trộn tĩnh nằm trong và/hoặc giữa và/hoặc phần cuối dòng của vòng tuần hoàn.

Sáng chế cũng đề cập đến trạm định lượng để điều chế dung dịch nước chứa chất chống vón cục, bao gồm vòng tuần hoàn và/hoặc bồn chứa chứa dung dịch nước chất chống vón cục, trong đó vòng tuần hoàn và/hoặc bồn chứa chứa ít nhất một buồng điện phân, như được mô tả trên đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được giải thích thêm có dựa vào hình vẽ kèm theo.

Fig.1 thể hiện sơ đồ bố trí trạm định lượng theo một phương án ví dụ của sáng chế;

Fig.2 thể hiện sơ đồ buồng điện phân được sử dụng trong trạm định lượng trong Fig.1;

Fig.3 thể hiện phổ nhiễu xạ của mẫu thử trong quy trình theo sáng chế;

Fig.4 thể hiện cấu trúc đại diện của phức chất trong quy trình theo sáng chế; và

Fig.5 ảnh hưởng của độ pH đến nồng độ Fe(III) tự do trong quy trình theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 thể hiện trạm định lượng 1 để điều chế dung dịch nền muối Fe^{3+} chứa axit meso-tartric (FeMTA), để sử dụng làm chất chống vón cục cho muối. Trạm định lượng 1 chứa bồn chứa thứ nhất 2 được nối hoặc có thể nối với nguồn dung dịch đặc 3 thông qua đường cấp 4 bao gồm bơm 5. Bồn chứa thứ nhất 2 dự trữ dung dịch đặc chứa nước chứa chất chống vón cục. Bồn chứa 2 tạo thành một phần của vòng tuần hoàn thứ nhất 6. Dung dịch đặc nền FeMTA được tuần hoàn liên tục qua vòng 6 bằng bơm tuần hoàn 7.

Nhánh xả 8 rẽ nhánh từ vòng 6 để chuyển một phần dòng dung dịch đặc vào máy trộn tĩnh 9. Đầu dòng của máy trộn tĩnh 9 là đường cấp nước 10 mở vào nhánh xả 8 để cấp nước đã được khử khoáng. Tại điểm này, dòng dung dịch đặc được trộn với dòng nước khử khoáng trước khi hỗn hợp đi vào máy trộn tĩnh 9. Tốc độ dòng của dòng dung dịch đặc và dòng nước được kiểm soát theo cách sao cho thu được dung dịch nước pha loãng có nồng độ chất chống vón cục mong muốn bằng cụm kiểm soát cường độ 30. Ví dụ, dòng nước có thể có tốc độ dòng cao hơn gấp từ 1–7 lần so với tốc độ dòng của dung dịch đặc nền FeMTA.

Sau khi chuyển vào máy trộn tĩnh 9, dung dịch được chuyển vào bồn chứa thứ hai hoặc thùng đệm 11 tạo thành một phần của vòng tuần hoàn thứ hai 12. Dung dịch nước được pha loãng chứa chất chống vón cục được tuần hoàn liên tục qua vòng 12 bằng hai bơm tuần hoàn song song 13, 14. Hai bơm hoặc nhiều bơm được sử dụng để cấp dòng liên tục đến cụm phân phối. Bơm được bố trí theo cách sao cho nếu một bơm bị trục trặc thì sẽ được nhanh chóng thay thế bởi một bơm khác.

Ví dụ về cấu hình được thể hiện trong Fig.1, vòng thứ hai 12 được nối với bốn dòng xả 15, để vận chuyển dung dịch đến bốn cụm phân phối 16 tương ứng. Mỗi đường xả 15 có thể đóng được bằng van 17. Cụm phân phối 16 phun hoặc đổ dung dịch nước chứa chất chống vón cục vào lượng muối, ví dụ, dung dịch này có thể được hướng dọc cụm phân phối 16 tương ứng bằng băng tải hoặc ống vận chuyển tương tự.

Một số trạm đo độ pH 18, 19 được bố trí trong vòng thứ nhất 6 và vòng thứ hai 12, tương ứng. Tại các trạm đo độ pH 18, 19 này, độ pH được điều chỉnh trong trường hợp độ pH được đo nằm ngoài phạm vi $3,5 < \text{pH} < 4,0$ đối với dung dịch đặc, và $4,0 < \text{pH} < 4,5$ đối với dung dịch pha loãng.

Như được mô tả trên đây, trong quá trình bảo quản dung dịch nước nền FeMTA đặc và đã pha loãng, đặc biệt là các dung dịch nước FeMTA đặc hoặc đã pha loãng, một phần hàm lượng Fe^{3+} sẽ bị khử thành Fe^{2+} . Sau đó, Fe^{2+} sẽ bị kết tủa từ dung dịch thành phức Fe(II) mesotartrat. Để làm giảm nguy cơ này, dung dịch nước nền FeMTA được đưa vào bước oxy hóa điện phân được thực hiện bằng một hoặc nhiều buồng điện phân. Fig.2 thể hiện buồng điện phân theo một phương án ví dụ của sáng chế.

Buồng điện phân 21 chứa anot 22 và catot 23. Anot 22 và catot 23 được tách bởi màng trao đổi ion không xốp 24.

Dung dịch điện giải catot được tuần hoàn giữa bình chứa dung dịch điện giải catot 25 và khoang chứa dung dịch điện giải catot 26 giữa catot 23 và màng 24. Trong ví dụ đã nêu, dung dịch điện giải catot là dung dịch nước 1-3M HCl.

Tương tự, dung dịch nước nền FeMTA được tuần hoàn giữa bình chứa dung dịch điện giải anot 27 và khoang chứa dung dịch điện giải anot 28 giữa anot 22 và màng 24.

Cụm cấp điện 29 tạo ra sự sai khác điện thế giữa anot 22 và catot 23. Tại catot 23, các ion hydro (H^+) được khử điện hóa học để tạo thành hydro (H_2). Các ion clorua (Cl^-) di chuyển từ khoang chứa dung dịch điện giải catot 26 qua màng trao đổi ion 24 và khoang chứa dung dịch điện giải anot 28 đến anot 22. Tại anot 22, các ion sắt II (Fe^{2+}) bị oxy hóa thành các ion sắt III (Fe^{3+}).

Quá trình oxy hóa Fe^{2+} làm giảm hàm lượng Fe^{2+} và do đó, làm kết tủa Fe(II)mesotartrat . Theo cách này, hàm lượng FeMTA trong dung dịch nước được làm ổn định.

Dung dịch nền FeMTA có thể được xả từ bồn chứa để được định lượng vào lượng muối, nếu cần, và dung dịch FeMTA có thể được bù lại bằng nguồn cấp mới.

Sáng chế còn được minh họa bằng các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Bình phản ứng điện hóa được thiết kế có dạng cốc mở bằng thủy tinh có hai cần anot bằng than chì (đường kính 10mm x chiều cao 50mm) được đặt thẳng đứng và ống thủy tinh có đường kính 20mm với thủy tinh xếp ở đáy và chứa lưới dây catot bằng bạch kim. Điện cực chuẩn Ag/AgCl/KCl bão hòa được bố trí trong khoang anot gần một trong số các anot bằng than chì. Dung dịch nước nền FeMTA được tạo ra theo Ví dụ 4a trong công bố đơn quốc tế số WO 2010/139587, đun sôi 15h và được lọc trước khi điện phân để loại bỏ bất kỳ Fe(II)mesotartrat kết tủa. Thiết bị phản ứng điện hóa được nạp lượng dung dịch nền FeMTA . Mức dung dịch trong khoang chứa dung dịch điện giải catot được giữ thấp hơn mức dung dịch trong khoang chứa dung dịch điện giải anot bằng cách bơm dung dịch điện giải catot ra ngoài để tạo dòng chảy thực tế dung dịch nền FeMTA từ khoang dung dịch điện giải anot thông qua thủy tinh xếp vào khoang chứa dung dịch điện giải catot. Anot và catot được nối với nguồn điện một chiều DC và điện thế được đặt giữa anot và catot theo cách sao cho điện thế đo được giữa anot và điện cực chuẩn là nằm trong khoảng từ +0,85 và +0,97 vôn. Hàm lượng Fe(II) của dung dịch được đo trong mẫu thử được lấy trong quá trình điện phân và kết quả được thể hiện trong bảng. Chất điện phân đã xử lý được giữ trong sau hơn một tuần, chứng tỏ rằng FeMTA được làm ổn định bằng việc xử lý điện hóa.

Thời gian	Điện cực anot	Hàm lượng Fe(II)
[phút]	[vôn]	[% theo trọng lượng sắt tổng]
0	Không được đo	1,74
110	0,85	1,38
220	Không được đo	0,96
330	0,953	0,61
480	0,973	0,39

Ví dụ 2

Dung dịch nước nền FeMTA được điều chế như mô tả trong Ví dụ 1. Độ pH của dung dịch được đặt ở 4,35. Dung dịch này được sử dụng để định lượng vào lượng muối bằng cách sử dụng cụm định lượng như mô tả trong công bố đơn đăng ký sáng chế EP2012/074188. Sau một thời gian, các chất rắn màu xám kết tủa trong thùng đệm chứa dung dịch đặc FeMTA. Mẫu chất rắn này (Mẫu thử A) được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction-XRD) và quang phổ phát xạ plasma ghép cặp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry-ICP-ES) và sắc ký.

Cụ thể hơn, các nghiên cứu XRD đã được thực hiện để nghiên cứu sự có mặt của pha tinh thể (các pha tinh thể) và để xác định cấu trúc và thành phần hóa học của chúng. Phổ nhiễu xạ được ghi lại trên máy đo nhiễu xạ Bruker D8, sử dụng máy kẹp mẫu tiêu chuẩn.

Thông số cài đặt: Chiếu xạ Cu K α , phạm vi 2 θ : 5-75°, bước 0,02°, thời gian tích hợp 16,5 giây/bước, khe phân kỳ biến thiên 20mm và khe dò 0,6mm. Máy đơn sắc than chì được sử dụng để khử huỳnh quang, do đó thu được tín hiệu nền thấp hơn.

Phổ nhiễu xạ được phân tích bằng cách sử dụng gói phần mềm Topas từ Bruker. Việc gán định lượng của pha tinh thể (các pha tinh thể) được quan sát thấy bằng quá trình

ting chế Rietveld sử dụng các phổ nhiễu xạ tiêu chuẩn lấy từ cơ sở dữ liệu ICDD, ICSD và/hoặc COD (ICDD, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction file, Full File 2007, ICSD, International Crystal Structure Database, <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>, COD, Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/>).

- Pha tinh thể (các pha tinh thể) của mẫu có thể được xác định bằng một hợp chất phù hợp tất cả các vị trí nhiễu xạ được đo. Cấu trúc này được tạo ra từ phức chất coban tương tự (COD- 2204721). Cũng xem tài liệu của Dai-Xi Li, Duan-Jun Xu và Yuan-Zhi Xu, Acta Crystallographica, Section E 60(12) (2004) 1982-1984). Do sắt và coban nằm cạnh nhau trong bảng tuần hoàn, chúng cùng hóa trị hai, và có bán kính nguyên tử tương tự (lần lượt là 156 và 150), sự thay thế nguyên tố là phù hợp.

Phổ nhiễu xạ của mẫu thử được nêu trong Fig.3, cùng với sự hiệu chỉnh mô hình. Phổ nhiễu xạ của mô hình rất khớp với dữ liệu đo được, chỉ có thể quan sát được sự khác biệt rất nhỏ của cường độ đo được và cường độ làm mô hình mà nguyên nhân là do phương pháp đo sử dụng mô hình để mô tả hình học của luồng sáng và máy đo nhiễu xạ. Sự khác biệt của việc hiệu chỉnh vừa từ các dữ liệu đo được thể hiện màu xám dưới đường cong.

Công thức bruto của phức chất là $\{[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n\}_m$.

Cấu trúc đại diện được nêu trong Fig.4. Hợp chất là phức chất sắt polyme, trong đó nguyên tử sắt phối trí bởi hai anion kép tartrat và hai phân tử nước trong cấu hình tám mặt. Nguyên tử oxy hydroxyl và một nguyên tử oxy của mỗi nhóm cacboxyl tạo chelat với nguyên tử sắt, tuy nhiên nguyên tử oxy khác của nhóm cacboxyl này không phối trí. Chuỗi polyme được liên kết với nhau thông qua các liên kết hydro để tạo các khoang mà phân tử dung môi nước nạp vào.

- Thử nghiệm đo quang phổ phát xạ plasma ghép cặp cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry-ICP-ES) được thực hiện bằng cách phá mẫu chất rắn bằng cách phá hủy bằng vi sóng trong bình kín sử dụng axit nitric. Các nồng độ thành

phần được đo bằng ICP-ES quan sát tỏa tròn (Spectro Arcos NT). Scandi được sử dụng làm chất chuẩn nội.

Các kết quả được trình bày trong Bảng 1 và 2.

Bảng 1 : Các nồng độ nguyên tố chính được xác định bởi ICP-ES.

Nguyên tố (% m/m)	Chất rắn từ Mẫu thử A
Fe	21 - 22
Mn	0,39 – 0,41

Bảng 2 : Các nồng độ nguyên tố phụ và vết nguyên tố như được xác định bởi ICP-ES.

Nguyên tố (mg/kg)	Mẫu thử A	LOD* (mg/kg)
Al	8,8 – 11	1
As	< 10	10
B	< 2	2
Ba	3,2 – 3,9	0,1
Be	< 0,05	0,05
Ca	140 – 140	1
Cd	< 0,2	0,2
Co	32 – 32	1
Cr	3 – 3	1
Cu	64 – 67	1
Fe	xem Bảng 1	1
K	< 10	10

Li	< 0,5	0,5
Mg	330 – 340	0,1
Mn	xem Bảng 1	0,5
Mo	< 5	5
Na	790 – 810	10
Ni	16 – 17	2
P	41 – 43	5
Pb	< 10	10
S	62 – 64	5
Sb	< 10	10
Se	< 20	20
Si	30 – 37	5
Sn	< 10	10
Sr	0,1 – 0,2	0,1
Ti	12 – 13	0,5
V	< 2	2
Zn	42 – 44	1
Zr	< 2	2

*LOD là ngưỡng phát hiện

Mẫu thử A cũng được phân tích bằng sắc ký sử dụng ống thép không gỉ làm cột, chiều dài 300mm, đường kính trong 7,8mm, IOA 1000 các axit hữu cơ, được cung cấp bởi Alltech (No. 9646), và pha động là axit sunphuric, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01\text{mol/l}$.

Các kết quả xác định meso- D, L-TA và tạp chất được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Kết quả xác định TA và các tạp chất trong mẫu thử rắn từ định lượng mTA

	Meso-TA (0 nước) (% theo trọng lượng)	D,L-TA (% theo trọng lượng)	Axit oxalic (0 nước) (% theo trọng lượng)	Axit di-hydroxy malonic (% theo trọng lượng)	Axit mono-hydroxy malonic (% theo trọng lượng)	Axit axetic (% theo trọng lượng)
Mẫu thử A	54,9	Không xác định	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1

- Kết luận:

Công thức bruto của phức chất là $\{[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n\}_m$. Hợp chất là phức sắt polyme, trong đó nguyên tử sắt được phối trí bởi hai anion kép tartrat và hai phân tử nước trong cấu hình tám mặt. Sắt ở trạng thái hóa trị 2+. Chất rắn bao gồm 54,9% theo trọng lượng tartrat dưới dạng meso (phần còn lại là sắt, nước và một số tạp chất không quan trọng). Không phát hiện thấy các tartrat dưới dạng D hoặc L. Cũng không phát hiện thấy các sản phẩm phụ. Mẫu thử A chứa lượng sắt lớn (22% theo trọng lượng) và lượng mangan nhỏ (0,4% theo trọng lượng). Phát hiện một số kim loại vết như canxi và magan.

Ví dụ 3

Dung dịch nước nền FeMTA được điều chế như mô tả trong Ví dụ 1 và 2. Độ pH ban đầu của dung dịch là 3,8 được giảm xuống còn 3,5 bằng cách thêm dung dịch 1M HCl và sau đó giảm các bước 0,5 đơn vị độ pH cho đến độ pH cuối cùng là 1. Để so sánh, dung dịch nước pha loãng chứa FeCl_3 (0,7% theo trọng lượng Fe) được làm tăng độ pH

từng bước bằng cách thêm dung dịch nước NaOH pha loãng. Tóm lại, các giá trị độ pH khác nhau này của dung dịch đặc Fe^{3+} tự do được đo bằng cách sử dụng thiết bị đo điện thế/dòng điện của EG&G, kiểu 263A.

Như được thể hiện trong Fig.5, ở độ pH lớn hơn 2,5, quan sát thấy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa. Khi có mặt axit meso-tartaric, ở độ pH lớn hơn 2,5, Fe^{3+} còn lại trong dung dịch do nó tạo phức chất với axit meso-tartaric. Tuy nhiên, nếu độ pH tăng lớn hơn 4,5, phức chất này bắt đầu bị phá vỡ và Fe^{3+} bắt đầu kết tủa từ dung dịch thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Trong Fig.5, ảnh hưởng của độ pH đến nồng độ $\text{Fe}(\text{III})$ tự do được thể hiện, trong đó

—◆— được sử dụng làm dung dịch nước nền FeMTA

—■— được sử dụng làm dung dịch nước FeCl_3

Ví dụ 4

Dung dịch nước nền FeMTA được điều chế như mô tả trong Ví dụ 1 - 3. Hàm lượng sắt tổng là 3,75% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch. Dung dịch này (thử nghiệm 4.1) được bảo quản trong bình kín ở nhiệt độ trong phòng. Hàm lượng $\text{Fe}(\text{II})$ trong dung dịch được đo theo thời gian so với tổng hàm lượng $\text{Fe}(\text{II})$ và $\text{Fe}(\text{III})$ sử dụng điện lượng kế vòng (cyclic voltammetry-CV) (sử dụng thiết bị đo điện thế/dòng điện của EG&G, kiểu 263A). Điện lượng kế vòng được thực hiện bằng cách sử dụng hệ điện cực ba với điện cực làm việc bằng bạch kim, điện cực chuẩn Ag/AgCl và điện cực đối làm bằng bạch kim. Thêm 250 microlit dung dịch mẫu thử vào bình thủy tinh chứa 100-120ml dung dịch 1mol. Thực hiện quét điện thế bắt đầu từ +0,65 vôn cho đến +0,80 vôn, xuống đến +0,10 vôn và trở lại +0,65 vôn (tất cả điện thế so với điện cực chuẩn Ag/AgCl) ở tốc độ quét là 25mV/s. Dòng điện được đo trong quá trình quét. Trung bình của lần quét thứ hai và thứ ba được sử dụng để tính toán hàm lượng $\text{Fe}(\text{II})$. Hàm lượng $\text{Fe}(\text{II})$ tương đối (% theo trọng lượng của sắt tổng) được tính toán bằng cách chia tín hiệu của $\text{Fe}(\text{II})$ (ví dụ, giá trị tuyệt đối của dòng điện giới hạn trung bình của quá trình oxy hóa $\text{Fe}(\text{II})$) bằng tổng tín hiệu của $\text{Fe}(\text{II})$ và tín hiệu của $\text{Fe}(\text{III})$ (ví dụ, giá trị tuyệt đối

của dòng điện giới hạn trung bình của quá trình khử Fe(III)). Hàm lượng Fe(II) của mẫu thử (% theo trọng lượng tuyệt đối) được tính toán dựa vào dòng điện đạt được của phép đo CV của mẫu thử đó và phép đo CV của dung dịch chuẩn FeCl₃ chứa 3,75% theo trọng lượng sắt tổng. Vào ngày thứ tư, chất kết tủa tạo thành. Trong Bảng 4, kết quả được tổng hợp. Hàm lượng Fe(II) tăng đến khoảng 0,1% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch.

Dung dịch nước nền FeMTA khác được điều chế như mô tả trong Ví dụ 1 - 3. Hàm lượng sắt tổng là 3,75% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch. Dung dịch này được bảo quản trong vài tháng và sau đó, chất kết tủa được tạo thành. Lọc phần dung dịch này bằng cách sử dụng phễu nền 150 micron để loại bỏ chất rắn. Dung dịch lọc này (Thử nghiệm 4.2) được tuần hoàn trong vòng và đưa vào bước điện phân thứ hai bằng cách sử dụng hệ tuần hoàn điện phân như được nêu trong Fig.2. Dựa vào Fig.2, các điều kiện điện phân là như sau: buồng điện phân có anot dạng ống phức hợp (điện cực 0,04m² Pt/Ti có lớp hạt than chì có độ dày 1,5cm) và điện cực 0,04m² Pt/Ti được sử dụng với màng trao đổi anion để tách dung dịch điện giải catot (khoảng 2M HCl) khỏi dung dịch điện giải anot (dung dịch FeMTA). Dung dịch điện giải anot và dung dịch điện giải catot được tuần hoàn qua các bình tương đương và buồng điện hóa bằng cách sử dụng hai bơm. Sự sai khác điện thế sử dụng giữa anot và catot là 1 vôn. Mật độ dòng tùy thuộc vào hàm lượng Fe(II) và giảm trong quá trình. Các mẫu thử được lấy và hàm lượng Fe(II) được đo bằng cách sử dụng CV như được mô tả.

Kết quả được tóm tắt trong Bảng 4.

Hàm lượng Fe(II) đối với Thử nghiệm 4.2 được đo như được nêu trong Thử nghiệm 4.1. Trong 2 ngày, hàm lượng Fe(II) được giảm xuống nhỏ hơn 0,01% theo trọng lượng, tính theo tổng trọng lượng của dung dịch.

Mẫu thử cuối được lấy đối với Thử nghiệm 4.2 được dự trữ trong bình kín ở nhiệt độ trong phòng (đây là Thử nghiệm 4.3). Hàm lượng Fe(II) được đo lại theo thời gian như được nêu trong Thử nghiệm 4.1. Như dự đoán, sau 50 ngày, hàm lượng Fe(II) tăng đến khoảng 0,05% theo trọng lượng. Các kết quả này được tóm tắt trong Bảng 4.

Bảng 4:

Các dây 1		Dây-2 quá trình oxy hóa điện phân		Các dây-3 sau quá trình oxy hóa điện phân	
không xử lý					
Các mẫu thử đặt ở nhiệt độ trong phòng				Các mẫu thử đặt ở nhiệt độ trong phòng	
Ngày	Hàm lượng Fe(II) [% theo trọng lượng]	Ngày	Hàm lượng Fe(II)[% theo trọng lượng]	Ngày	Hàm lượng Fe(II)[% theo trọng lượng]
0	0,041%	0,0	0,053%	2	0,007%
4	0,056%	0,9	0,040%	51	0,054%
11	0,060%	1,2	0,025%	63	0,052%
18	0,075%	1,9	0,007%	83	0,065%
25	0,082%			97	0,078%
32	0,090%	Fe(II) bị oxy hóa đến <0,01%			
39	0,104%	không thấy sự kết tủa		Fe(II) được tạo thành một cách tự nhiên	

45 0,109%

không thấy sự kết tủa

59 0,104%

67 0,096%

82 0,094%

124 0,102%

187 0,086%

Fe(II) được tạo
thành một cách tự
nhiên

Quan sát thấy sự kết tủa
sau 4 ngày

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế dung dịch chất chống vón cục chứa muối sắt của axit hữu cơ với hợp phần sắt II và hợp phần sắt III có độ tan thấp hơn so với hợp phần sắt II, trong đó dung dịch đặc của chất chống vón cục được tuần hoàn trong vòng (6) và trong đó dung dịch đặc được pha loãng tiếp với nước để tạo thành dung dịch.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dòng dung dịch đặc được lấy từ vòng tuần hoàn (6) và trộn với dòng nước.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2 trong đó dung dịch tạo thành được cấp tiếp vào vòng tuần hoàn lại thứ hai (12).
4. Quy trình theo điểm 3, trong đó dòng dung dịch được lấy ra từ vòng tuần hoàn lại thứ hai để được định liều vào một lượng muối.
5. Quy trình theo điểm 3 hoặc 4, trong đó nhiệt độ trong vòng tuần hoàn thứ nhất và/hoặc thứ hai (6, 12) là nhỏ hơn 20°C.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 5, trong đó vòng tuần hoàn thứ nhất và/hoặc thứ hai (6, 12) có môi trường khí bên trong có hàm lượng oxy nhỏ hơn 1% theo thể tích, tính theo hàm lượng khí bên trong vòng tuần hoàn.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 3 – 6, trong đó độ pH của dung dịch trong vòng tuần hoàn thứ hai (12) nằm trong khoảng từ 3,5 và 5.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch được cho đi qua một hoặc nhiều máy trộn tĩnh (9) trong và/hoặc nằm giữa và/hoặc nằm tại đầu ngược dòng của các vòng tuần hoàn (6, 12).
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dòng dung dịch được cho đi qua một hoặc nhiều trạm đo độ pH (18, 19) và trong đó độ pH được điều chỉnh trong trường hợp độ pH đo được nằm ngoài phạm vi mô tả.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất chống vón cục chứa muối Fe^{3+} của axit meso-tartric (FeMTA).

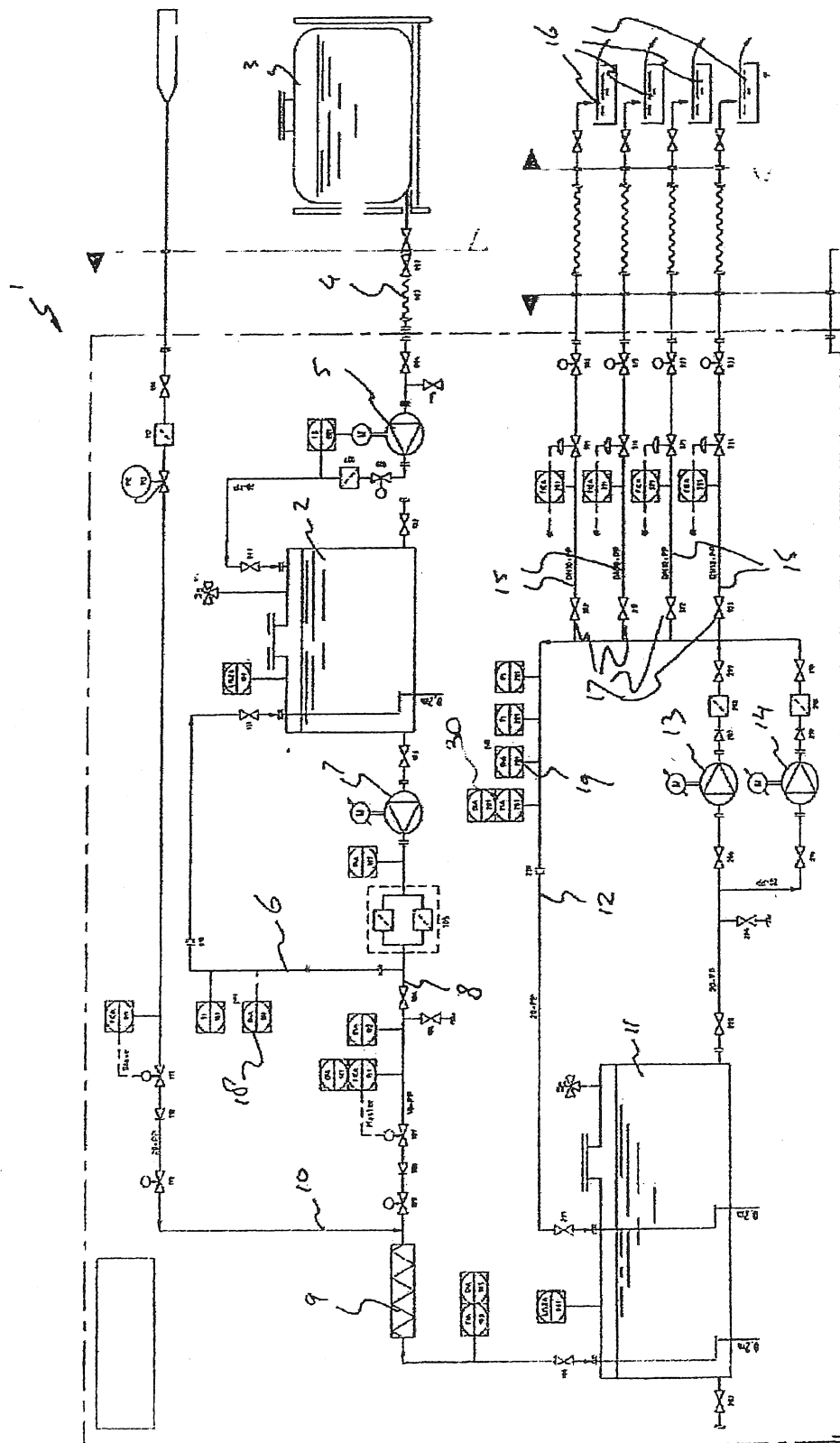


Fig. 1

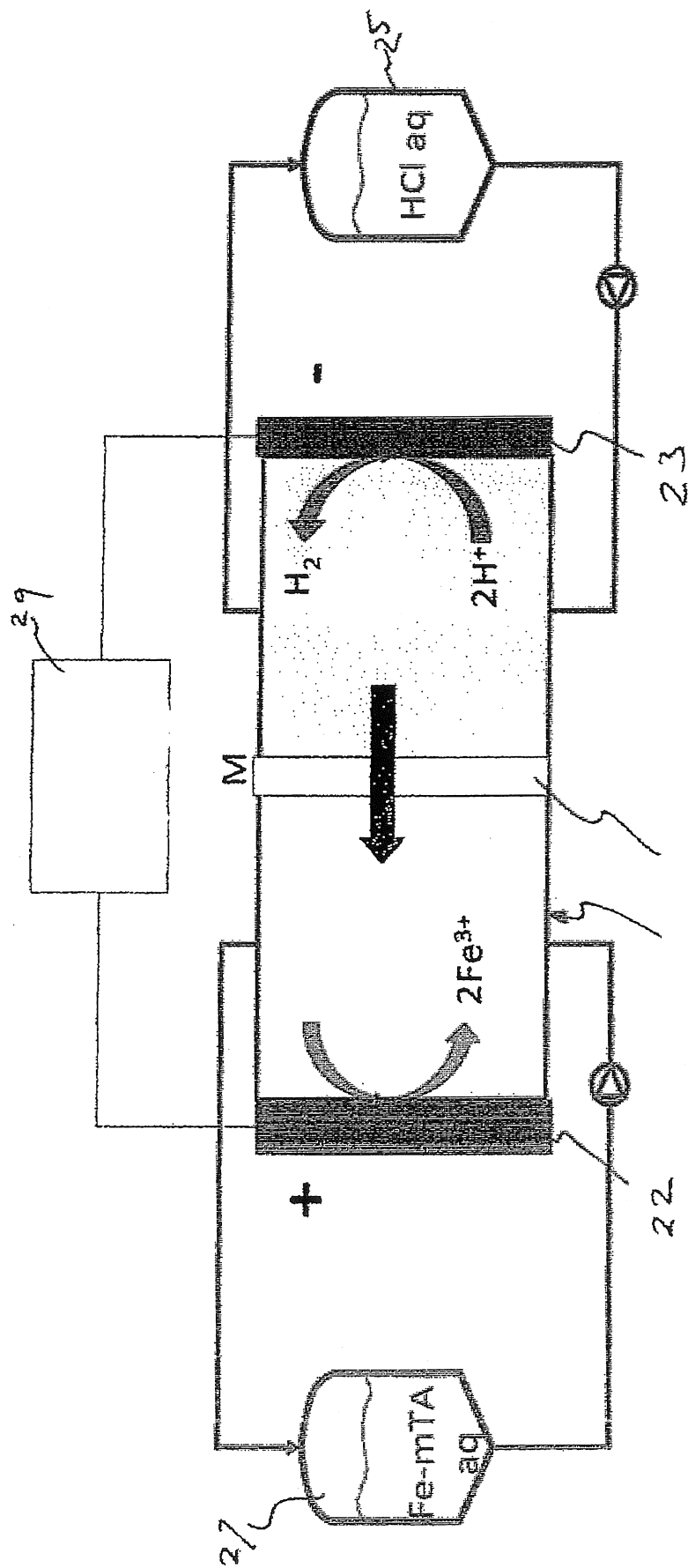
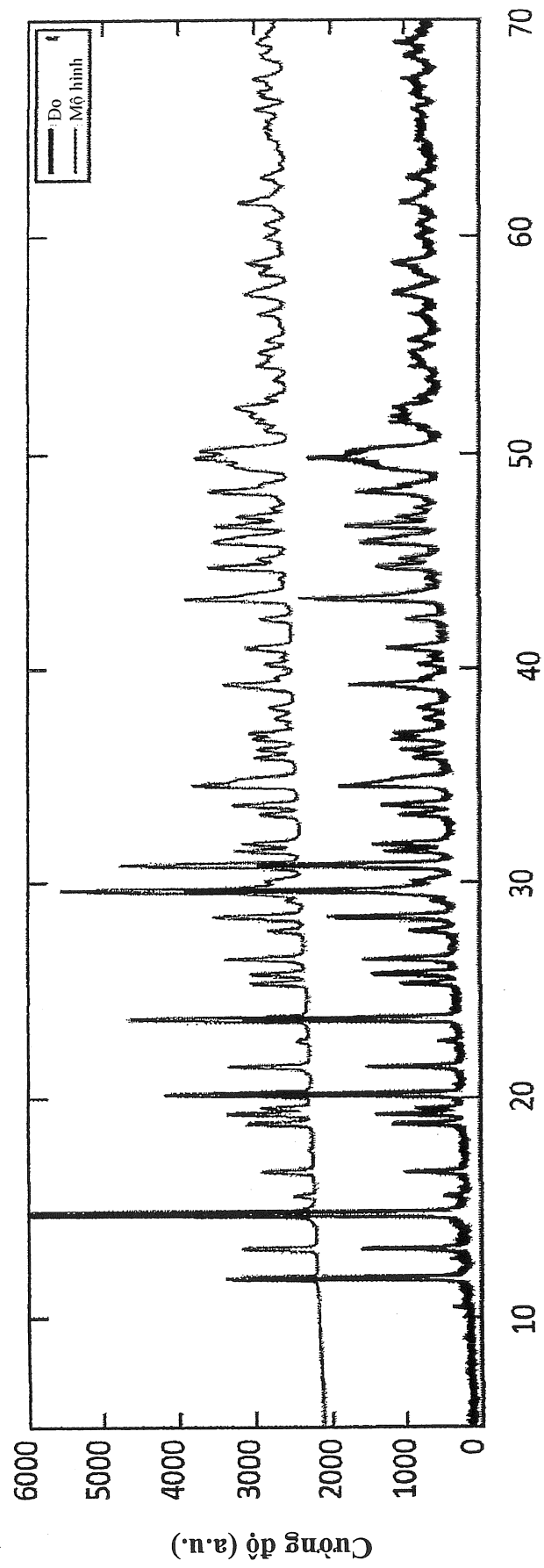


Fig. 2



Góc nhiễu xạ (độ)

Fig. 3

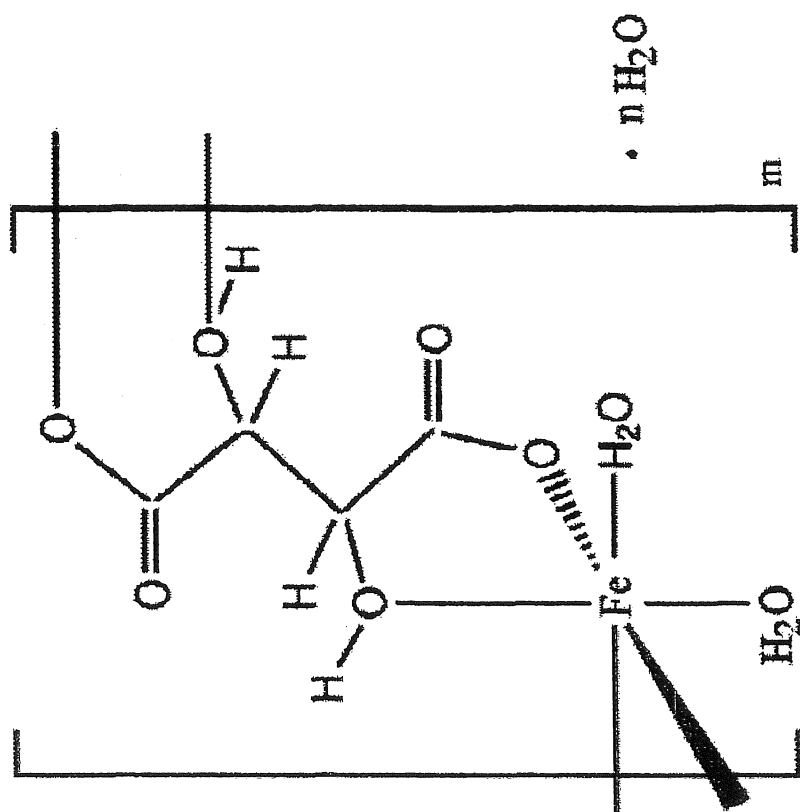


Fig. 4

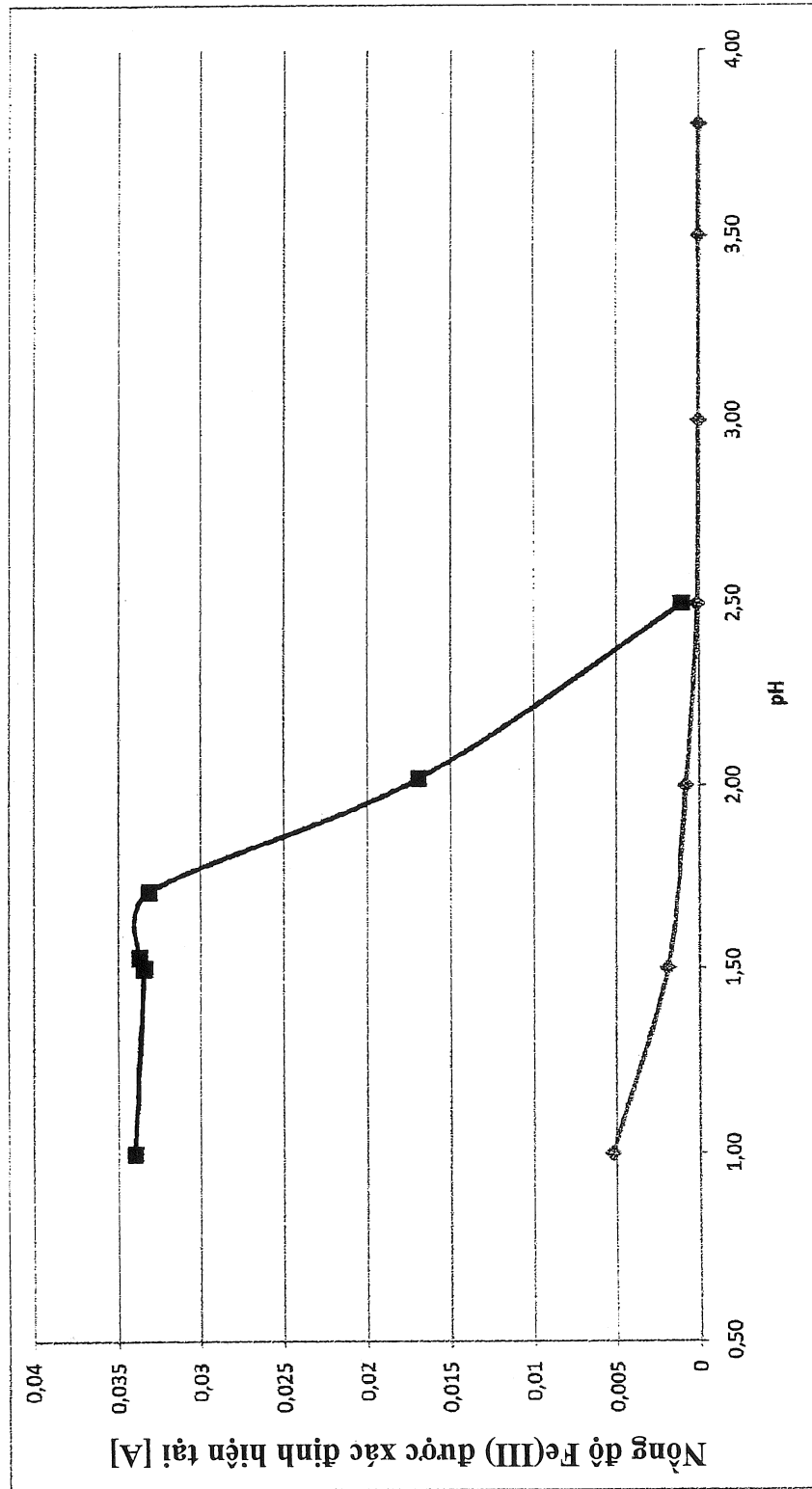


Fig. 5