



(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)



1-0025117

(51)⁷ C25B 1/00; C01D 3/26

(13) B

(21) 1-2014-03287

(22) 27/03/2013

(86) PCT/EP2013/056459 27/03/2013

(87) WO2013/144175A1 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) LAMMERS, Hans (NL); MEIJER, Johannes Albertus Maria (NL).

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

(54) QUY TRÌNH LÀM ỔN ĐỊNH DUNG DỊCH NƯỚC CHỨA PHỨC SẮT CỦA
AXIT HỮU CƠ VÀ TRẠM PHÂN PHỐI ĐỂ ĐỊNH LƯỢNG DUNG DỊCH MUỐI
SẮT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình và trạm để làm ổn định dung dịch của muối sắt của axit hữu cơ với thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), như dung dịch nền muối Fe^{3+} của axit meso-tartric. Để ổn định hàm lượng của muối sắt (III) hòa tan, dung dịch được đưa ít nhất một phần vào quá trình oxy hóa điện phân.

Lĩnh vực kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập phương pháp ổn định hóa dung dịch nước chứa muối sắt của axit hữu cơ với thành phần sắt III và thành phần sắt II có độ tan thấp hơn thành phần sắt III, cụ thể là muối sắt nền axit meso-tartric (FeMTA), ví dụ, là chất có thể được sử dụng làm chất chống vón cục cho muối, cụ thể là natri clorua. Sáng chế còn đề cập trạm điều chế và ổn định hóa dung dịch nước đó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Natri clorua có khuynh hướng tạo thành các khối kết tụ lớn khi tiếp xúc với hơi 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 natri clorua để ngăn cản quá trình vón cục. Các chất chống vón cục thông thường bao gồm natri feroxyanua và kali feroxyanua. Do hàm lượng nitơ và vết sắt tạo thành trong nước muối qua xử lý, người ta đề xuất thay thế các chất chống vón cục này bằng muối sắt của axit hydroxypolycacboxylic, tốt hơn nếu là hỗn hợp của các axit tactaric bao gồm axit meso-tartric (xem công bố đơn quốc tế WO 2000/059828, muối sắt của hỗn hợp các axit tactaric 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 nền muối Fe^{3+} của axit meso-tartric.

Các chất chống vón cục dùng cho natri clorua, sau đây còn gọi là “muối”, thường tan trong nước và được bảo quản dưới dạng dung dịch nước trước khi được pha vào một lượng muối. Ví dụ, các chất chống vón cục nền FeMTA thường được cung cấp dưới dạng dung dịch đặc chứa nước có nồng độ Fe, ví dụ chiếm khoảng 3,7% trọng lượng. Sau đó, dung dịch chất chống vón cục được điều chế để sử dụng bằng cách pha loãng với nước. Khi chất chống vón cục được định lượng vào muối, nồng độ Fe thường nhỏ hơn khoảng 3% trọng lượng, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5% trọng lượng, ví dụ, khoảng

3% trọng lượng, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1,5 đến 2,5% trọng lượng, ví dụ, khoảng 2,1% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng của dung dịch. Cũng có thể sử dụng các nồng độ khác, nếu muốn.

Sau khi thu được dung dịch có nồng độ và độ pH mong muốn, dung dịch nước được đo và phun hoặc rót vào muối. Các giá trị xác định thích hợp đối với độ pH của dung dịch chống vón cục nền FeMTA, ví dụ, nằm trong khoảng từ 3 đến 5, ví dụ, trong khoảng từ 4 và 4,5. Ví dụ, độ pH có thể được điều chỉnh như đã biết, tuy nhiên tốt hơn nếu bằng cách thêm dung dịch axit tataric và/hoặc axit clohydric. Nếu độ pH nhỏ hơn 3, tốt hơn là giá trị độ pH được điều chỉnh bằng cách thêm dung dịch nước natri hydroxit.

Sau khi điều chế dung dịch chất chống vón cục nền FeMTA, hoặc tốt hơn là FeMTA, Fe^{2+} thường chiếm với lượng nằm trong khoảng 1-3% trọng lượng, đôi khi là 2-3% trọng lượng hàm lượng sắt trong dung dịch, phần còn lại là Fe^{3+} . Fe^{2+} có xu hướng kết tủa dưới dạng Fe(II)mesotactrat (sau đây còn gọi là phức Fe(II) của axit mesotactaric hoặc muối Fe(II) của axit mesotactaric) do độ tan thấp của nó. Điều đó loại bỏ Fe^{2+} ra khỏi dung dịch, dung dịch được cân bằng bằng quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} mới. Do đó, một phần axit tataric bị oxy hóa thành axit oxalic và các sản phẩm thoái biến khác như CO_2 . Quá trình thoái biến chậm này làm giảm nồng độ của FeMTA hòa tan theo thời gian và do đó, tác dụng của dung dịch là chống vón cục.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp và trạm để điều chế dung dịch nước có hàm lượng chất hòa tan ổn định trong một thời gian dài.

Sáng chế đạt được mục đích trên bằng cách đề xuất quy trình ổn định dung dịch nước chứa muối sắt của axit hữu cơ với thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), cụ thể là dung dịch nước nền FeMTA, và tốt hơn là dung dịch nước chứa FeMTA, trong đó dung dịch nước được đưa ít nhất một phần vào quá trình oxy hóa điện phân.

Lưu ý là sự ổn định hóa theo sáng chế có nghĩa là duy trì hiệu quả (chức năng) của dung dịch muối sắt của axit hữu cơ là chất chống vón cục bằng cách giữ muối sắt đó trong dung dịch. Muối sắt của axit hữu cơ được giữ trong dung dịch theo sáng chế bằng cách làm giảm lượng thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn bằng cách đưa ít nhất một phần dung dịch vào quá trình oxy hóa điện phân.

Cụ thể hơn, các ion Fe^{2+} trong dung dịch chất chống vón cục theo sáng chế, tức là muối sắt của axit hữu cơ có thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), được oxy hóa ít nhất một phần để tạo thành Fe^{3+} . Do đó, quá trình kết tủa của muối sắt (II) của axit hữu cơ bị ngăn cản ít nhất một phần theo cách đó, muối sắt (III) của axit hữu cơ được ổn định một cách hiệu quả.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, điều này có nghĩa là các ion Fe^{2+} trong dung dịch FeMTA bị oxy hóa ít nhất một phần để tạo thành Fe^{3+} và quá trình kết tủa phức chất Fe(II)mesotactrat bị ngăn cản ít nhất ở mức độ lớn. Bằng cách đó, nồng độ FeMTA có thể được ổn định một cách hiệu quả.

Công bố đơn sáng chế EP 0 517 234 đề cập đến phương pháp tái tạo chất làm sạch bề mặt nhôm được sử dụng trong bể làm sạch bề mặt nhôm. Phương pháp này bao gồm các công đoạn như sau: (a) cung cấp chất làm sạch vào buồng anot của thùng điện phân được tách biệt thành buồng anot và buồng catot bởi tấm ngăn, chất làm sạch bao gồm các ion sắt (II) được khử trong quá trình làm sạch bề mặt nhôm, (b) oxy hóa các ion sắt (II) bằng phương pháp điện phân thành các ion sắt (III), và (c) đưa chất làm sạch chứa các ion sắt (III) từ thùng điện phân trở lại bể làm sạch, trong đó chất làm sạch được điều chỉnh để có giá trị độ pH nằm trong khoảng từ 0,6 đến 2,0, trong đó axit sunfuric, tùy ý có thể cùng với axit nitric, được thêm vào buồng catot của thùng điện phân để điều chỉnh giá trị độ pH, có thêm công đoạn bổ sung các ion sắt bằng cách cung cấp muối sunfat sắt (III) để bổ sung các ion sắt (III) và ion sunfuric. Axit tataric có thể có mặt trong dung dịch làm sạch. Mục đích ở đây là bổ sung chất nhận electron bằng cách điện phân. Tài liệu này không bộc lộ việc duy trì cân bằng độ tan của chất chống vón cục để giữ chất đó trong dung dịch trong thời gian dài hơn bằng cách sử dụng buồng điện phân để oxy hóa Fe^{2+} . Trái lại, tài liệu này

bộc lộ rằng sự cân bằng cần phải được duy trì vì quá nhiều ion sắt (III) sẽ ảnh hưởng bất lợi đến tốc độ ăn mòn axit và trong trường hợp có quá ít ion sắt (III), quá trình ăn mòn sẽ quá chậm nên không thể làm sạch bề mặt đủ đáp ứng yêu cầu.

Công đoạn oxy hóa theo sáng chế có thể, ví dụ, được tiến hành trong một vòng tuần hoàn và/hoặc mẻ dung dịch nước chống vón cục đã điều chế theo sáng chế, tốt hơn là dung dịch nước nền FeMTA, và tốt nhất là dung dịch FeMTA. Công đoạn này cũng có thể được tiến hành trong trạm phân phối trong đó dung dịch điều chế được đo và phân phối bằng cách phun hoặc rót vào một lượng muối.

Công đoạn oxy hóa điện phân có thể được tiến hành trong một hoặc nhiều buồng điện phân gồm anot và catot trong dung dịch điện giải, có thể tùy ý được tách biệt bằng tấm ngăn. Quá trình oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} diễn ra ở anot. Để đạt được điều đó, dung dịch chất chống vón cục trong nước theo sáng chế, tốt hơn là dung dịch nền FeMTA trong nước và tốt nhất là dung dịch FeMTA, được đưa dọc theo anot để vận chuyển Fe^{2+} về phía bề mặt anot, tại đó nó có thể bị oxy hóa thành Fe^{3+} dưới ảnh hưởng của điện thế.

Anot có thể được chế tạo bằng vật liệu thích hợp cho phép oxy hóa chọn lọc Fe^{2+} mà không oxy hóa các dạng khác có mặt trong hỗn hợp chứa nước, tốt hơn là hỗn hợp FeMTA, và không oxy hóa trong điều kiện của quy trình. Các vật liệu thích hợp bao gồm, ví dụ, bạch kim, titan mạ bạch kim, titan phủ cacbon hoặc $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (DSA®) hoặc vật liệu điện cực ổn định bất kỳ khác.

Phản ứng khử diễn ra tại catot, sự tiêu thụ electron được phóng thích tại anot. Các phản ứng khử thích hợp bao gồm, ví dụ, khử nước để tạo thành khí hydro và các ion hydroxyl hoặc khử các proton thành khí hydro. Phản ứng bất kỳ khác cũng có thể được áp dụng nếu sản phẩm tương thích với dịch điện cực và không gây quá trình khử hoạt tính điện cực.

Các điện cực có thể là các đĩa phẳng, lưới thép mịn, dây hoặc được chế tạo từ vật liệu xốp thích hợp như bọt, nỉ, hoặc đệm gồm các hạt vật liệu.

Để giảm rủi ro khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} tại catot, một tấm ngăn có thể được bố trí giữa anot và catot. Ví dụ, tấm ngăn có thể là tấm ngăn xốp hoặc không xốp. Các tấm ngăn có thể là màng ngăn xốp, ví dụ thủy tinh xốp (ví dụ, thủy tinh thiếu kết), màng polyme hoặc sứ xốp hoặc vật liệu xốp không dệt. Ví dụ, các tấm ngăn không xốp có thể là các màng ngăn, ví dụ, màng trao đổi ion như màng trao đổi anion hoặc màng trao đổi cation. Theo một cách khác, quá trình oxy hóa điện phân có thể diễn ra trong buồng điện phân mà không có tấm ngăn giữa anot và catot.

Ví dụ, buồng điện phân có thể bao gồm dung dịch điện giải catot là dung dịch HCl 1-3 M, mặt dù có thể sử dụng các nồng độ HCl cao hơn hoặc thấp hơn nếu muốn. Tùy theo cấu hình buồng điện hóa và tấm ngăn được áp dụng tùy chọn, các dung dịch điện giải catot khác cũng có thể được sử dụng, ví dụ các dung dịch của các muối, ví dụ natri clorua, natri sunfat trong nước hoặc các dung dịch điện giải thích hợp khác.

Nếu buồng điện phân được sử dụng mà không có tấm ngăn, có thể thực hiện quá trình khử Fe^{3+} tại catot, ví dụ, bằng cách sử dụng catot với diện tích bề mặt điện cực nhỏ hơn diện tích bề mặt điện cực của anot. Ví dụ, diện tích bề mặt catot có thể nhỏ hơn 50%, ví dụ nhỏ hơn 20%, ví dụ nhỏ hơn 2% diện tích bề mặt catot. Theo một cách khác, hoặc bổ sung là, catot có thể được chế tạo bằng vật liệu có tính chọn lọc tốt hơn với các phản ứng khác phản ứng khử Fe^{3+} , ví dụ, vật liệu của catot chứa bạch kim có tính chọn lọc cao đối với quá trình khử H^+ thành H_2 . Một cách có thể thực hiện khác là giảm đến mức tối thiểu quá trình khử Fe^{3+} tại catot để kiểm soát điều kiện lưu chuyển theo cách sao cho chỉ có một phần nhỏ dung dịch nước của chất chống vón cục theo sáng chế và tốt hơn là dung dịch FeMTA được đưa vào quá trình khử tại catot.

Dung dịch chất chống vón cục theo sáng chế, tốt hơn là dung dịch chất chống vón cục nền FeMTA, và tốt hơn nữa là dung dịch FeMTA, ví dụ, có thể được tuần hoàn dọc theo anot của một hoặc nhiều trong số ít nhất một buồng điện phân, ví dụ, nhờ vòng lặp được thực tế kết nối với đầu tháo liệu để tháo dung dịch nền FeMTA, hoặc tốt hơn là dung dịch FeMTA, ví dụ, vào trạm phân phối, và đầu cung cấp để cung cấp dung dịch mới nền FeMTA, hoặc tốt hơn là dung dịch FeMTA mới.

Mặc dù các dung dịch nền FeMTA trong thực tế, ví dụ, có thể có hàm lượng sắt nhỏ hơn 5% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của dung dịch, đã phát hiện được rằng nồng độ FeMTA có thể được ổn định một cách hiệu quả bằng cách đưa dung dịch nền FeMTA vào công đoạn oxy hóa điện phân để duy trì hàm lượng Fe^{2+} nhỏ hơn, ví dụ, 3% trọng lượng tính theo hàm lượng sắt tổng cộng.

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

Thông thường, dung dịch nền FeMTA được đưa vào công đoạn oxy hóa điện phân theo sáng chế chứa sắt với hàm lượng ít nhất là 0,0001% trọng lượng (tức là lượng Fe^{2+} và Fe^{3+} tính chung) tính trên tổng khối lượng của dung dịch đó. Điển hình là dung dịch chứa sắt với hàm lượng nhiều nhất là 20% trọng lượng, tốt hơn là nhiều nhất là 10% trọng lượng, và tốt nhất là nhiều nhất là 5% trọng lượng, tính trên tổng khối lượng của dung dịch.

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

Sáng chế còn liên quan đến trạm để điều chế dung dịch chất chống vón cục theo sáng chế, tức là muối sắt của axit hữu cơ với thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), tốt hơn là dung dịch nước chứa FeMTA, và tốt nhất là dung dịch của FeMTA, trạm bao gồm vòng tuần hoàn và/hoặc bồn chứa dung dịch, trong đó vòng tuần hoàn và/hoặc bồn chứa gồm ít nhất một buồng điện phân, như được bộc lộ trên đây.

Nếu buồng điện phân có tấm ngăn giữa anot và catot, khoảng không gian chứa dung dịch điện giải anot giữa anot và tấm ngăn của một hoặc nhiều buồng điện phân có thể, ví dụ, là một phần của vòng tuần hoàn. Ví dụ, anot có thể được chế tạo với kết cấu xóp là một phần của vòng lặp mà dung dịch điện giải anot được vận chuyển qua. Trong trường hợp đó, anot và tấm ngăn có thể được định vị tựa vào nhau toàn phần hoặc một phần.

Ví dụ, trạm có thể tạo thành một phần của trạm phân phối để cấp dung dịch theo sáng chế, tốt hơn là dung dịch nền FeMTA, và tốt nhất là dung dịch FeMTA, với vai trò là chất chống vón cục, ví dụ, vào muối, cụ thể là natri clorua với mức độ tinh khiết bất kỳ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các phương án ví dụ của sáng chế sẽ được giải thích thêm có dựa vào hình vẽ kèm theo.

Fig.1 thể hiện dạng sơ đồ khoang dung dịch điện giải để sử dụng theo sáng chế.

Fig.2 là phổ nhiễu xạ của mẫu trong quy trình theo sáng chế;

Fig.3 là hình minh họa dạng tiêu biểu của cấu trúc của phức chất trong quy trình theo sáng chế; và

Fig.4 là đồ thị minh họa ảnh hưởng của pH đến nồng độ Fe(III) trong quy trình theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quá trình bảo quản dung dịch đặc và/hoặc pha loãng theo sáng chế, tức là muối sắt của axit hữu cơ thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), tốt hơn là các dung dịch đặc và pha loãng nền FeMTA và tốt nhất là dung dịch FeMTA đặc và pha loãng, một phần hàm lượng Fe^{3+} sẽ bị khử thành Fe^{2+} . Sau đó, Fe^{2+} sẽ kết tủa từ dung dịch dưới dạng muối Fe(II) của axit hữu cơ, ví dụ, Fe(II)mesotactrat, ngay khi vượt quá độ tan của nó. Để giảm rủi ro đó, dung dịch theo sáng chế (tốt hơn là dung dịch (nền) FeMTA) được đưa vào công đoạn oxy hóa điện phân được tiến hành với một hoặc nhiều buồng điện phân. Fig.1 thể hiện phương án điển hình của buồng điện phân như vậy.

Buồng điện phân 1 bao gồm anot 2 và catot 3. Anot 2 và catot 3 được tách biệt bởi màng trao đổi ion không xốp 4.

Dung dịch điện giải catot được tuần hoàn giữa bồn chứa dung dịch điện giải catot 5 và khoảng chứa dung dịch điện giải catot 6 giữa catot 3 và màng 4. Trong ví dụ này, dung dịch điện giải catot là dung dịch HCl 1-3 M.

Tương tự, dung dịch chất chống vón cục trong nước theo sáng chế (tốt hơn là dung dịch (nền) FeMTA) được tuần hoàn giữa bình chứa dung dịch điện giải anot 7 và khoảng chứa dung dịch điện giải anot 8 giữa anot 2 và màng 4.

Cụm cấp năng lượng điện 9 tạo sự sai khác điện thế giữa anot 2 và catot 3. Tại catot 3, các ion hydro (H^+) được khử điện hóa để tạo thành hydro (H_2). Các ion clorua (Cl^-) di chuyển từ vùng chứa dung dịch điện giải catot 6 qua màng trao đổi ion 4 và vùng chứa dung dịch điện giải anot 8 hướng về anot 2. Tại anot 2, các ion sắt II (Fe^{2+}) được oxy hóa thành ion sắt III (Fe^{3+}).

Sự oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} làm giảm lượng Fe^{2+} và do đó, làm ngừng và đảo ngược sự kết tủa muối Fe(II) của axit hữu cơ, ví dụ, Fe(II)mesotactrat. Do đó, muối Fe(II) rắn của axit hữu cơ, ví dụ Fe(II)mesotactrat, sẽ từ từ hòa tan. Theo cách này, lượng muối Fe^{3+} của axit hữu cơ trong dung dịch nước, ví dụ hàm lượng FeMTA trong dung dịch nước, sẽ được làm ổn định.

Dung dịch theo sáng chế, ví dụ, dung dịch FeMTA, có thể được rút ra từ bình chứa để được cấp cho một lượng natri clorua, nếu muốn, và dung dịch trong nước của chất chống vón cục, ví dụ dung dịch FeMTA, có thể được bổ sung từ nguồn cung cấp mới.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa rõ ràng hơn nữa từ các ví dụ sau đây.

Ví dụ 1

Thiết bị phản ứng điện hóa được chế tạo dưới dạng cốc thủy tinh với hai thanh anot than chì (đường kính 10mm x cao 50mm) được bố trí thẳng đứng và ống nghiệm đường kính 20mm với thủy tinh xốp ở đáy và chứa lưới dây catot bạch kim. Điện cực tham chiếu Ag/AgCl/ KCl bão hòa được bố trí tại khoang anot gần một trong các anot than chì. Dung dịch nền FeMTA được điều chế theo Ví dụ 4a của công bố đơn quốc tế WO 2010/139587

với 15 giờ đun sôi được lọc trước khi điện phân để loại bỏ Fe(II)mesotactrat kết tủa. Thiết bị phản ứng điện hóa được nạp một lượng dung dịch FeMTA. Mức dung dịch trong khoang dung dịch điện giải catot được duy trì thấp hơn mức dung dịch trong khoang dung dịch điện giải anot bằng cách bơm dung dịch điện giải catot ra để tạo dòng chảy thực tế của dung dịch FeMTA từ khoang dung dịch điện giải anot qua thủy tinh xốp vào khoang dung dịch điện giải catot. Anot và catot được đấu nối với nguồn cấp điện một chiều (DC) và điện thế được áp giữa anot và catot theo cách sao cho điện thế đo được giữa anot và điện cực tham chiếu là nằm trong khoảng +0,85 và +0,97V. Hàm lượng Fe(II) của dung dịch được đo trong các mẫu được lấy trong quá trình điện phân và kết quả được thể hiện trên bảng dưới đây. Dung dịch điện giải anot đã qua xử lý vẫn trong sau thời gian trên một tuần, cho thấy FeMTA được ổn định nhờ xử lý điện hóa.

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

Ví dụ 2

Dung dịch nền FeMTA được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 1. Độ pH của dung dịch được đặt ở 4,35. Dung dịch này được dùng để định lượng vào lượng muối bằng cách sử dụng bộ phận định lượng như đã mô tả trong công bố đơn đăng ký sáng chế EP2012/074188. Sau một thời gian, các chất rắn màu hơi xám kết tủa trong thùng dung dịch đệm FeMTA đậm đặc. Mẫu của các chất rắn đó (Mẫu A) được phân tích bằng phương

pháp Nhiễu xạ Qua Tia X (XRD) và Quang kế Phát quang Plasma Cặp Cảm ứng (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP-ES) và sắc ký.

Cụ thể hơn là, các nghiên cứu XRD được tiến hành để nghiên cứu sự có mặt của (các) pha *tinh thể* và để xác định thành phần hóa học và cấu trúc của chúng. Phổ nhiễu xạ đã được ghi trên máy đo nhiễu xạ Bruker D8, trong đó sử dụng bộ phận giữ mẫu tiêu chuẩn.

Thông số cài đặt: Chiều xạ Cu K α , vùng 2 θ : 5-75°, các bước 0.02°, thời gian tích phân 16,5 giây mỗi bước, khe phân kỳ biến thiên 20mm và khe dò 0,6mm. Bộ phận đơn sắc than chì được dùng để triệt sự phát huỳnh quang, nhờ đó thu được tín hiệu nền thấp.

Phổ nhiễu xạ đã được phân tích bằng cách sử dụng gói phần mềm Topas của Bruker. Việc định lượng (các) pha *tinh thể* quan sát được đã được thực hiện bằng phương pháp lọc Rietveld trong đó sử dụng các phổ nhiễu xạ tham chiếu được 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 nhận ra với chỉ một hợp chất thích hợp cho mọi vị trí nhiễu xạ được đo. Cấu trúc này được chọn từ phức chất Coban tương tự (COD- 2204721). Xem thêm Dai-Xi Li, Duan-Jun Xu và Yuan-Zhi Xu, *Acta Crystallographica*, Section E 60(12) (2004) 1982-1984). Vì sắt và coban gần nhau trong bảng phân loại tuần hoàn, cả hai đều hóa trị hai, và có đường kính nguyên tử khá tương đồng (lần lượt là 156 và 150), việc thay thế nguyên tố đó là hợp lý.

Phổ nhiễu xạ của mẫu được nêu trong Fig.2, cùng với hiệu chỉnh mô hình. Phổ nhiễu xạ của mô hình rất phù hợp với dữ liệu đo được, chỉ có thấy được những điểm không nhất quán nhỏ ở cường độ đo được và hiệu chỉnh theo mô hình, đó là do phương pháp đo, trong đó sử dụng mô hình để mô tả hình học của luồng sáng và máy đo nhiễu xạ. Khác biệt của mô hình hiệu chỉnh so với dữ liệu đo được được thể hiện màu xám dưới các đường cong.

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

Dạng tiêu biểu của cấu trúc được thể hiện trên Fig.3. Hợp chất là phức chất polyme của sắt, trong đó nguyên tử sắt kết hợp với hai dianion tactrat và hai phân tử nước dưới dạng hình tám mặt. Nguyên tử oxy của hydroxyl và một nguyên tử oxy của mỗi nhóm cacboxyl tạo vòng càng với nguyên tử sắt, nhưng nguyên tử oxy kia của nhóm cacboxyl đó không kết hợp. Các chuỗi polyme nối với nhau nhờ các liên kết hydro để tạo thành các lỗ hổng được nạp đầy các phân tử nước dung môi.

- Các thí nghiệm Quang kế Phát quang Plasma Ghép Cảm ứng (ICP-ES) được tiến hành bằng cách phá mẫu các chất rắn bằng cách phá hủy vi sóng trong bình kín trong đó sử dụng axit nitric. Các nồng độ của nguyên tố được đo bằng ICP-ES quan sát tỏa tròn (Spectro Arcos NT). Scandi được sử dụng làm chuẩn nội bộ.

Kết quả được thể hiện trên các Bảng 1 và 2.

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

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

Bảng 2 : Nồng độ nguyên tố phụ và vết được xác định bằng ICP-ES.

Nguyên tố (mg/kg)	Mẫu 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 giới hạn phát hiện

Mẫu A cũng đã được phân tích bằng sắc ký, trong đó sử dụng cột là ống thép không gỉ, chiều dài 300mm, đường kính trong 7,8mm, các Axit Hữu cơ IOA 1000, do Alltech cung cấp (Số 9646), và pha động là axit sunfuric, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$.

Kết quả xác định meso- D,L-TA, và các tạp chất được thể hiện trên Bảng 3.

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

	Meso-TA (0 aq) (% kl)	D,L-TA (% kl)	Axit oxalic (0 aq) (% kl)	Axit di- hydroxy malonic (% kl)	Axit mono- hydroxy malonic (% kl)	Axit axetic (% kl)
Mẫu A	54.9	Kph.	0.1	< 0.1	0.1	< 0.1

Ghi chú: kph = không phát hiện;

• 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 chất polyme của sắt, trong đó nguyên tử sắt kết hợp với hai dioanion tactrat và hai phân tử nước dưới dạng hình tám mặt. Sắt ở trạng thái 2+. Các chất rắn gồm 54.9% trọng lượng của tactrat dưới dạng meso (phần còn lại là sắt, nước và một số tạp chất không quan trọng). Không phát hiện được các tactrat dưới dạng D hoặc L. Cũng không phát hiện các sản phẩm phụ. Mẫu A chứa lượng lớn sắt (22% trọng lượng) và một lượng nhỏ mangan (0,4% trọng lượng). Một số kim loại dạng vết như canxi và magiê cũng đã được phát hiện.

Ví dụ 3

Dung dịch nước nền FeMTA được điều chế như đã mô tả trong các Ví dụ 1 và 2. Độ pH = 3,8 ban đầu của dung dịch này được giảm đến 3,5 bằng cách thêm dung dịch HCl 1M và sau đó, theo các bước mỗi bước 0,5 đơn vị pH đến cuối cùng là độ pH=1. Để so sánh, dung dịch pha loãng (0,7% trọng lượng Fe) của FeCl₃ được tăng độ pH từng bước bằng cách thêm dung dịch NaOH loãng. Tại mọi giá trị pH khác nhau đó, nồng độ Fe³⁺ tự do được đo bằng cách sử dụng máy đo điện thế/dòng điện của EG&G Instruments, kiểu 263A.

Như được thể hiện trên Fig.4, ở độ pH lớn hơn 2,5, đã quan sát thấy sự kết tủa của Fe(OH)₃. Với sự có mặt của axit meso-tartric, ở độ pH lớn hơn 2,5, Fe³⁺ vẫn nằm trong dung dịch vì nó tạo thành phức chất với axit meso-tartric. Tuy nhiên, nếu độ pH tăng đến lớn hơn 4,5, phức chất này bắt đầu phân tách và Fe³⁺ bằng đầu kết tủa từ dung dịch dưới dạng Fe(OH)₃.

Trên Fig.4, ảnh hưởng của độ pH đến nồng độ Fe(III) tự do được thể hiện, trong đó

—◆— được sử dụng đối với dung dịch nước nền FeMTA

—■— được sử dụng đối với dung dịch FeCl₃ trong nước

Ví dụ 4 và các Ví dụ so sánh A-E

Mẫu:

Natri clorua: Sanal P

- Đối với Ví dụ 4: Chất thêm vào là dung dịch nền FeMTA (gồm 43,3 g H₂O, 2,12 g FeCl₃, 0,43 g axit tataric dạng raxemic, 0,9 g axit meso-tartric.H₂O, và 3,28g natri hydroxit). Tỷ lệ mTA:Fe là 1:1.

- Đối với các Ví dụ so sánh từ A đến E: Thành phần của các dung dịch thêm vào từ A đến E được nêu trong Bảng 4. Đó là các thành phần theo EP 0 517 234.

Điều kiện cung cấp cũng được nêu trong Bảng 4.

Thiết bị

Thiết bị phân tích Dòng Bột /Lưu biến kế, loại TA-XT2i, của Stable Micro Systems.

Khả năng vón cục được xác định bằng cách đo liên tục lực và momen tác dụng lên bột bởi một cánh gạt di chuyển. Khi lực được vẽ biểu đồ tương quan với độ sâu di chuyển trong mẫu, vùng dưới đường cong bằng năng lượng tiêu thụ (CE).

Quy trình

Muối được phân phối thành nhiều phần đại diện.

Quá trình tiền xử lý sau đây được áp dụng để xác định mức độ vón cục.

- Túi bằng chất dẻo có kích thước thích hợp được nạp $49 \pm 0,1$ g muối.
- Các dung dịch thêm vào A, B, C, D, E và dung dịch FeMTA và nước đã khử khoáng được thêm vào các mẫu muối, kết quả là mỗi mẫu muối có hàm lượng nước 2% trọng lượng.
- Muối và chất lỏng được trộn bằng tay trong túi chất dẻo đóng kín trong khoảng 2 phút, đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất theo quan sát.
- Hỗn hợp tạo thành được nạp vào ống thông khí.
- Mẫu được hợp nhất bằng cách đặt khối lượng 1kg trong đó sử dụng lưu biến kế.
- Mẫu được sấy khô với khí nén, được đưa qua đáy của ống (1,5l/phút) trong ít nhất 12 giờ.

Sau khi sấy, lực để phá vỡ khối bằng cánh xoắn ốc được đo trong khoảng nhất định của độ cao của khối tăng (7-19mm). Từ đó, giá trị CE₄ được tính toán, tương ứng với năng lượng vón cục tính bằng mJ được đo trong khoảng độ cao tăng là 4mm.

Thông số cài đặt của lưu biến kế được thể hiện trên Bảng 5.1 và Bảng 5.2.

Bảng 4: thành phần của các dung dịch thêm vào từ A đến E và nồng độ để thêm vào natri clorua (“muối”):

Thành phần (g)	Ví dụ so sánh A	Ví dụ so sánh B	Ví dụ so sánh C	Ví dụ so sánh D	Ví dụ so sánh E
Fe(II)SO ₄ .7H ₂ O	0,75	1,5	0,1	2,0	0,76
H ₂ SO ₄	1,27	0,98	0,48	2,88	0
HNO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ O	97,88	97,4	99,32	95,01	99,14
Axit tataric DL	0,2	0,19	0,2	0,2	0,2
Tổng	100,20	100,18	100,20	100,19	100,20
pH	0,79	0,90	1,09	0,49	1,94
Thêm vào natri clorua (49 g)					
Mẫu (μl)	100	50	748	37	98
H ₂ O (μl)	900	950	252	963	902

Trong Ví dụ 4: Cho 25μl dung dịch FeMTA vào mỗi 49g natri clorua, và 975μl nước vào mỗi 49g natri clorua.

Bảng 5.1: Thông số cài đặt lưu biến kế cho quá trình tiền xử lý mẫu

Mục tiêu	Giá trị	Vận tốc đầu mút	Góc
Vị trí	85	10	90
Lực	1000	10	178
Vị trí	80	10	2
Vị trí	130	10	90

Bảng 5.2: : Thông số cài đặt lưu biến kế để xác định khả năng vón cục

Mục tiêu	Giá trị	Vận tốc đầu mút	Góc
Vị trí	55	10	90
Vị trí	30	5	175
Vị trí	100	14	45
Rung	15	0	0
Vị trí	130	10	90

Kết quả

Năng lượng vón cục của mẫu được đo bốn lần.

Kết quả được tổng hợp trong Bảng 6.

Bảng 6: Năng lượng vón cục của các mẫu đã đo:

Kiểm nghiệm	CE ₄ (N.mm)						
	Trắng	Dung dịch thêm vào theo Vd 4	Dung dịch thêm vào A	Dung dịch thêm vào B	Dung dịch thêm vào C	Dung dịch thêm vào D	Dung dịch thêm vào E
1	45	9	53	54	38	54	39
2	34	10	41	64	82	37	32
3	33	8	66	45	58	50	23
4	35	7	29	56	40	52	26

Trung bình	37	9	47	55	54	48	30
---------------	----	---	----	----	----	----	----

Đã chứng minh được rằng mức độ vón cục của natri clorua được xử lý với các dung dịch thêm vào từ A đến E bằng hoặc cao hơn đáng kể so với mức độ vón cục của natri clorua như vậy. Mức độ vón cục của natri clorua được xử lý với các chất thêm vào từ A đến E cao hơn đáng kể so với mức độ vón cục của natri clorua được xử lý với dung dịch thêm vào của Ví dụ 4, tức là dung dịch nền FeMTA.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình làm ổn định dung dịch nước chứa phức sắt của axit hữu cơ với thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), dung dịch này có độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 5, trong đó dung dịch được đưa ít nhất một phần vào quá trình oxy hóa điện phân.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch là dung dịch nước chứa phức Fe^{3+} của axit meso-tartric.
3. Quy trình theo điểm 2, trong đó quá trình oxy hóa điện phân được tiến hành trong ít nhất một buồng điện phân (1), với anot (2) và catot (3) tách biệt nhau.
4. Quy trình theo điểm 3, trong đó anot và catot được tách biệt nhau bởi tấm ngăn dạng xếp hoặc không xếp (4).
5. Quy trình theo điểm 4, trong đó anot (2) và catot (3) được tách biệt bởi tấm ngăn không xếp (4) gồm màng trao đổi anion và/hoặc màng trao đổi cation.
6. Quy trình theo điểm 5, trong đó buồng điện phân (1) chứa dung dịch điện giải catot là dung dịch HCl 1-3M.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 6, trong đó dung dịch chứa FeMTA được tuần hoàn dọc theo anot (2) của một hoặc nhiều trong số ít nhất một buồng điện phân.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó dung dịch chứa FeMTA có hàm lượng sắt nhỏ hơn 5% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của dung dịch và trong đó công đoạn oxy hóa điện phân được tiến hành để duy trì hàm lượng Fe^{2+} nhỏ hơn 3% trọng lượng tính theo trọng lượng của hàm lượng sắt tổng.
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó ít nhất 50% trọng lượng, ví dụ, ít nhất 90% trọng lượng hoặc ít nhất 95% trọng lượng, của Fe^{2+} trong dung dịch bị oxy hóa thành Fe^{3+} .

10. Trạm phân phối để định lượng dung dịch muối sắt của axit hữu cơ với thành phần sắt (III) và thành phần sắt (II) có độ tan thấp hơn thành phần sắt (III), tốt hơn là chất chống vón cục nền FeMTA, vào muối, trong đó trạm phân phối để định lượng bao gồm:

- buồng điện phân để oxy hóa Fe^{2+} , buồng điện phân bao gồm anot (2) và catot (3) và tấm ngăn (4) tách biệt anot ra khỏi catot.
- phương tiện để đo lường dung dịch từ buồng điện phân và phân phối dung dịch đó bằng cách phun hoặc rót lên một lượng muối.

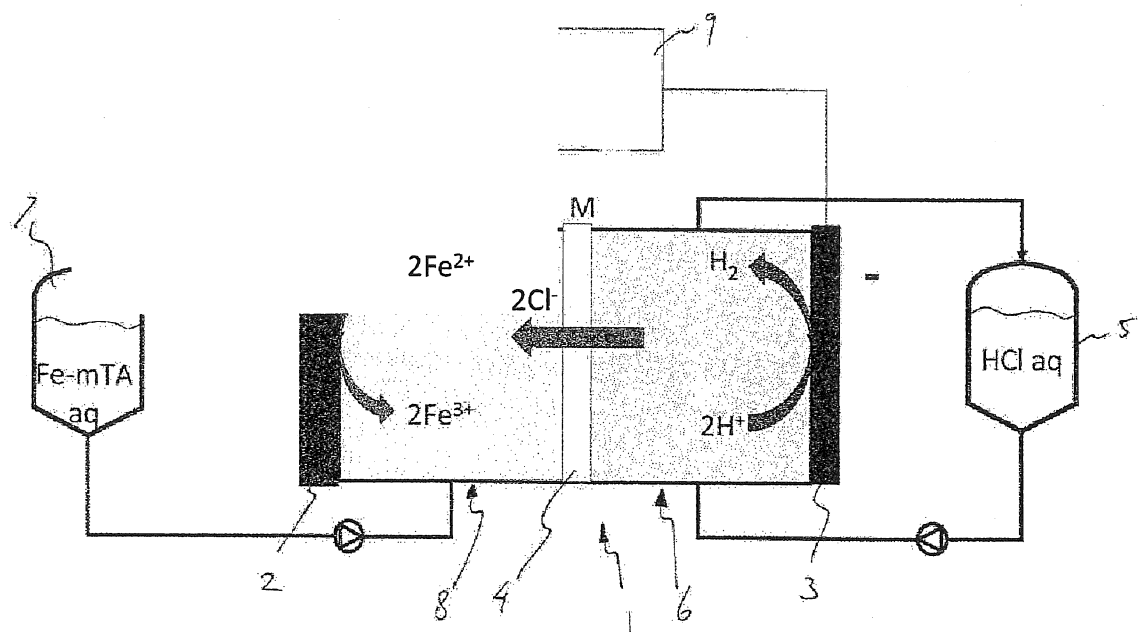


Fig.1

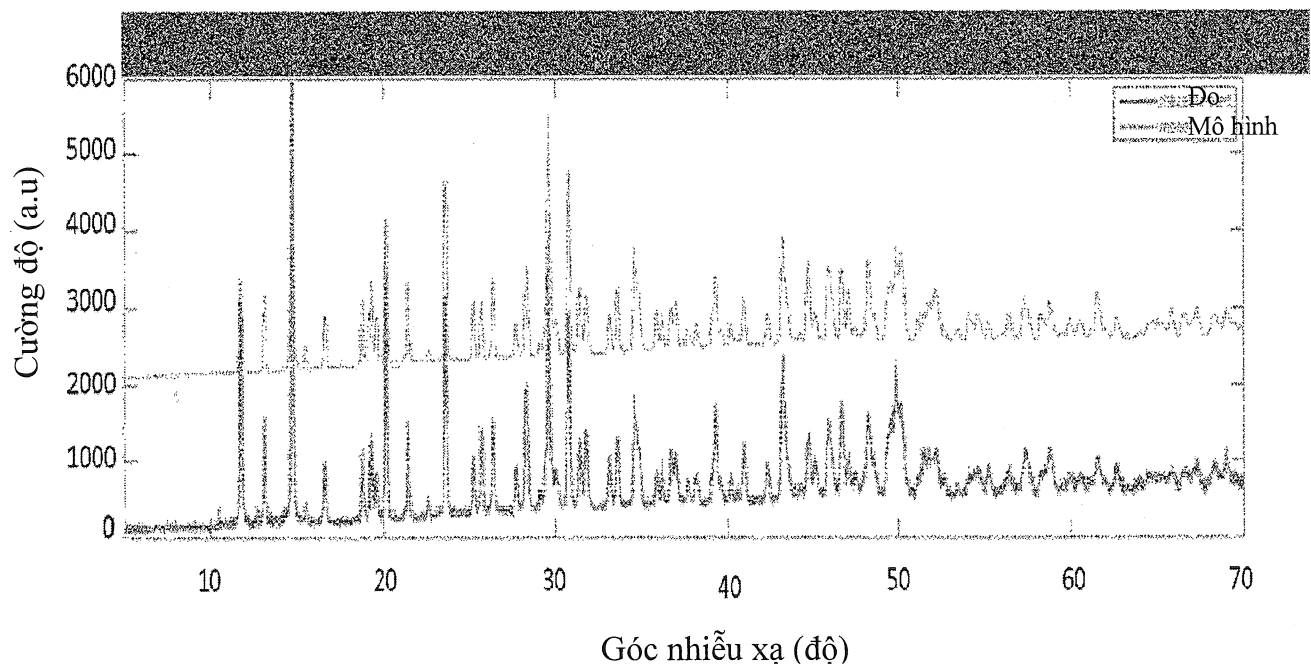


Fig.2

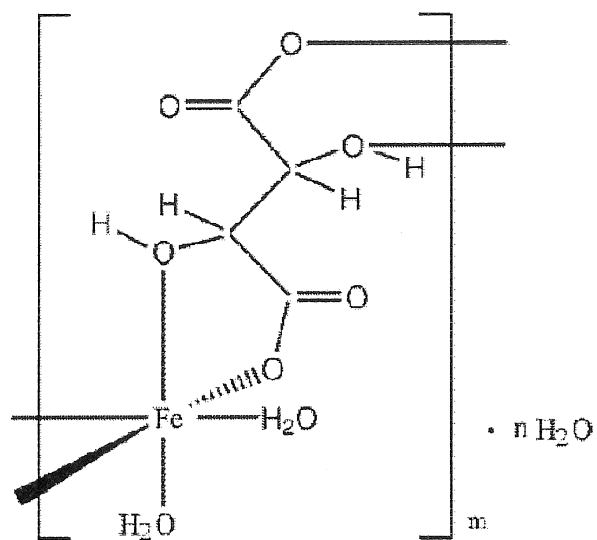


Fig.3

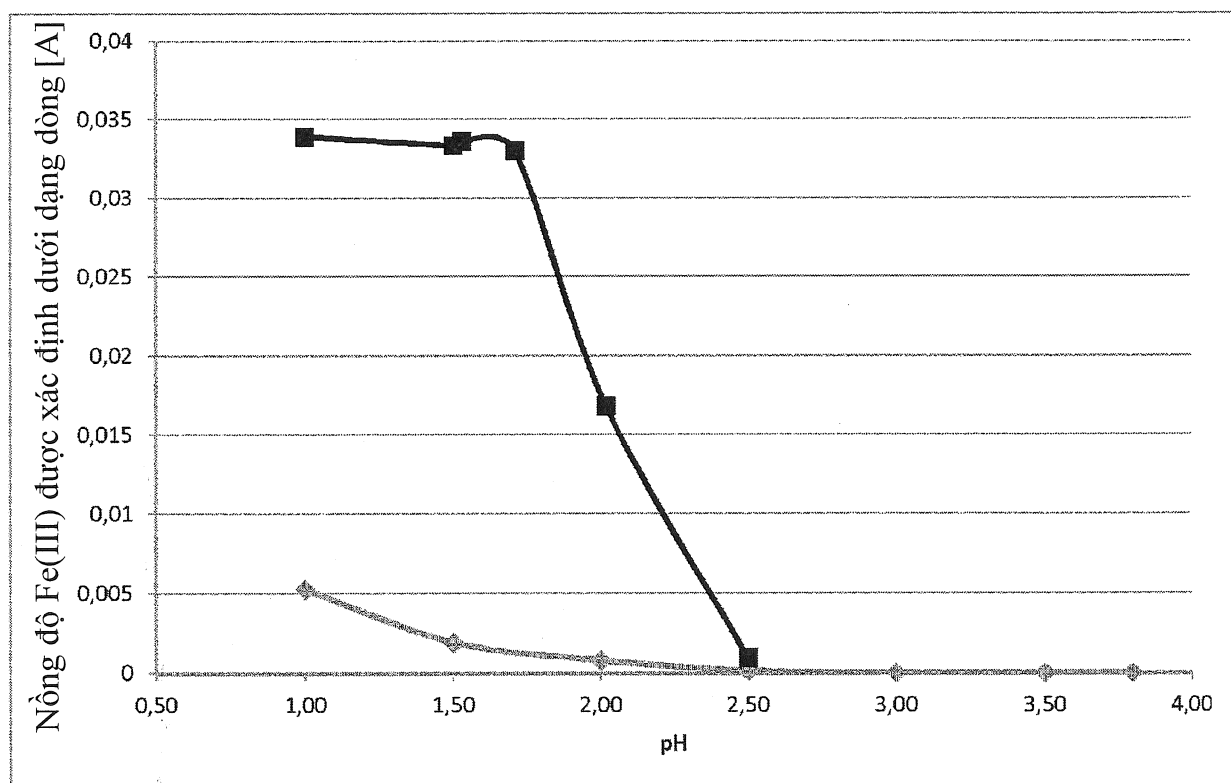


Fig.4