



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0026114

(51)<sup>2016.01</sup> C25D 21/18; C02F 1/64; C02F 1/72 (13) B

(21) 1-2015-03226

(22) 05/02/2013

(86) PCT/JP2013/052606 05/02/2013

(87) WO 2014/122726 A1 14/08/2014

(45) 25/11/2020 392

(43) 25/11/2015 332A

(73) FUJI SHOJI CO., LTD. (JP)

60, Hirakata 13-chome, Fukujucho, Hashima-shi, Gifu, 5016257 Japan

(72) KANAZAWA Nobuhiro (JP); GOTO Katsuhiko (JP); BANNO Tatsuya (JP).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ WINCO (WINCO CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP TÁI SINH DUNG DỊCH MẠ

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh dung dịch mạ thải làm dung dịch mạ. Phương pháp này tái sinh dung dịch mạ thải có tính axit chứa các ion Fe và ít nhất một nguyên tố kim loại mạ được chọn từ nhóm bao gồm Cu, Ni, Zn, Co, và Mn bằng cách loại bỏ Fe ra khỏi dung dịch này, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước: cho thêm axit phytic vào dung dịch mạ thải để tạo ra dung dịch chứa axit phytic trong đó các ion Fe bị kết tủa, và loại bỏ chất kết tủa ra khỏi dung dịch chứa axit phytic để thu được dung dịch mạ đã được tái sinh.

**Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến phương pháp tái sinh dung dịch mạ thải tạo ra sau khi thực hiện quá trình mạ như mạ đồng hoặc mạ đồng đỏ cho sắt và thép và kim loại tương tự để thu được dung dịch mạ mới.

**Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Một trong số các phương pháp để thực hiện việc mạ đồng hoặc mạ đồng đỏ cho sắt và thép là phương pháp mạ nhúng, trong đó chi tiết cần mạ được nhúng trong dung dịch mạ chứa đồng sulfat hoặc chứa đồng sulfat và thiếc (II) sulfat. Phương pháp mạ nhúng này sử dụng sự khác biệt về xu hướng ion hóa giữa sắt và đồng hoặc thiếc, và sắt được hòa tan với lượng tùy thuộc vào lượng đồng hoặc đồng đỏ mạ trong dung dịch mạ thải.

Do dung dịch mạ thải chứa các cation như ion Cu và Fe và các anion như ion sulfat, dung dịch này được trung hòa và sau đó chất kết tụ được thêm vào để kết tụ các cation để thu hồi kim loại sao cho dung dịch thải đã sạch được tháo ra.

Phương pháp thu hồi kim loại từ dung dịch mạ thải đã được bộc lộ, phương pháp này bao gồm các bước cho dung dịch mạ thiếc thải chứa các ion Fe và Sn đi qua nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh để hấp phụ và thu hồi cation vào nhựa này, và sau đó cho dung dịch axit đi qua nhựa trao đổi cation mà các cation được hấp phụ trên đó để thu hồi cation trong axit, nhờ đó làm kết tủa và tách được Sn (Tài liệu sáng chế 1: JP H7-3500 A (xem phần yêu cầu bảo hộ v.v.))

Tuy nhiên, trong phương pháp được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 1 và phương pháp tương tự, dung dịch mạ thải có tính axit mạnh phải được trung hòa một lần để hấp phụ các cation vào nhựa trao đổi cation. Ngoài ra, cần có axit mạnh để sau đó thu hồi cation từ nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh, và các hóa chất phải được thêm

vào từ bên ngoài, ví dụ, cần bổ sung natri hydroxit để làm kết tủa cation. Do đó, các phương pháp này cần nhiều công đoạn để thu hồi và loại bỏ hóa chất đã thêm vào. Ngoài ra, hóa chất cần được trung hòa.

Phương pháp có bước cho thêm chất kết tụ cần phải làm trung hòa dung dịch mạ thải trước khi tái sinh do chất kết tụ có thể không có đủ hiệu quả kết tụ ở độ pH (khoảng 1) của dung dịch mạ thải.

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

Sáng chế đã được hoàn thành khi xem xét các tình huống nêu trên và vấn đề cần giải quyết là đề xuất phương pháp đơn giản để tái sinh dung dịch mạ thải làm dung dịch mạ.

(1) Phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo sáng chế giải quyết được các vấn đề đã mô tả trên đây bằng cách loại bỏ Fe ra khỏi dung dịch mạ thải có tính axit chứa các ion Fe và ít nhất một nguyên tố kim loại mạ được chọn từ nhóm bao gồm Cu, Ni, Zn, Co, và Mn, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước:

cho thêm axit phytic vào dung dịch mạ thải để tạo ra dung dịch chứa axit phytic trong đó các ion Fe bị kết tủa; và

loại bỏ chất kết tủa ra khỏi dung dịch chứa axit phytic để thu được dung dịch mạ đã được tái sinh.

Axit phytic có thể tạo chelat và chuyển các ion Fe thành dạng không tan ngay cả trong môi trường có tính axit mạnh. Do Fe dễ được tạo chelat hơn so với Cu, Ni, Zn, Co và Mn, nên có thể loại bỏ chọn lọc riêng Fe trong khi Cu, Ni, Zn, Co và Mn hữu ích vẫn còn lại trong dung dịch. Do các ion Fe có thể được loại bỏ trong khi môi trường xung quanh vẫn có tính axit mạnh, không cần cho thêm hóa chất để làm trung hòa hoặc công việc tương tự. Do đó, các thành phần không cần thiết sẽ không bị kết tụ và vì thế dung dịch mạ tái sinh được sau khi loại bỏ Fe có thể được tái sử dụng làm dung dịch mạ để sử dụng ngay hoặc bổ sung thêm các ion kim loại cần thiết (Cu, Ni,

Zn, Co và Mn).

Nói theo cách khác, các ion Fe cũng có thể được loại bỏ mà gần như không cần cho thêm hóa chất, ngoài axit phytic, nếu cần, và do đó việc trộn lẫn các hóa chất không cần thiết cho việc mạ trong dung dịch mạ tái sinh được sau khi loại bỏ Fe cũng có thể được làm giảm đến mức tối thiểu. Theo đó, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tái sử dụng dung dịch mạ tái sinh được.

Phương pháp nêu trong mục (1) đã mô tả trên đây để tái sinh dung dịch mạ có thể được kết hợp với ít nhất một trong số các phương pháp nêu trong các mục từ (2) đến (4) sau đây.

(2) Phương pháp có bước oxy hóa trong đó các ion Fe hóa trị hai được oxy hóa thành các ion Fe hóa trị ba, trước bước cho thêm axit đã mô tả trên đây. Do các ion Fe hóa trị ba được tạo chelat bởi axit phytic dễ hơn so với các ion Fe hóa trị hai, tốt hơn nếu oxy hóa các ion Fe thành ion Fe hóa trị ba và sau đó cho thêm axit phytic để đảm bảo việc loại bỏ các ion Fe. Không có giới hạn cụ thể về phương pháp oxy hóa các ion Fe thành ion Fe hóa trị ba, và tốt hơn nếu quá trình oxy hóa được tiến hành bằng cách cho thêm chất oxy hóa. Ví dụ về các chất oxy hóa mong muốn bao gồm  $H_2O_2$  và  $O_3$  (đặc biệt là  $H_2O_2$ ). Có lợi nếu sử dụng  $H_2O_2$  và  $O_3$  do chúng ít ảnh hưởng đến các phản ứng mạ ngay cả khi tham gia phản ứng (trở thành nước và chất tương tự) và khi không tham gia phản ứng và vẫn còn trong dung dịch (chất này có thể được chuyển hóa dễ dàng thành nước và chất tương tự).

(3) Nguyên tố kim loại mạ đã mô tả trên đây chứa ít nhất là đồng. Dung dịch mạ chứa đồng bao gồm dung dịch mạ đồng (chỉ chứa đồng) và dung dịch mạ đồng đỏ (chứa đồng và thiếc).

(4) Dung dịch mạ thái đã mô tả trên đây có độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 2. Do các ion kim loại được mạ được sử dụng cùng với axit mạnh như sulfat, dung dịch mạ thái cũng có tính axit mạnh. Nếu dung dịch mạ thái có thể được xử lý như nêu trên, sẽ không cần thêm nhân công để xử lý, và việc tái sử dụng dung dịch mạ tái sinh được

cũng được tạo điều kiện thuận lợi.

### Hiệu quả đạt được của sáng chế

Phương pháp tái sinh dung dịch mạ thải theo sáng chế có các bước như đã mô tả trên đây và do đó có thể được sử dụng để loại bỏ dễ dàng các ion Fe ra khỏi dung dịch mạ thải chứa nhiều ion kim loại.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, một phương án của phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo sáng chế sẽ được giải thích chi tiết. Phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo phương án này là phương pháp tái sinh dung dịch mạ thải tạo ra sau khi tiến hành mạ đồng (bằng phương pháp mạ nhúng) cho chi tiết cần được mạ làm dung dịch mạ để có thể dùng để mạ lại. Chi tiết cần được mạ làm bằng kim loại (sắt và thép) chứa sắt làm thành phần chính. Dung dịch mạ này chứa các ion Cu và ion sulfat làm ion đối. Ngoài ra, các ion của nguyên tố như Sn (các nguyên tố quý hơn Fe) cũng có thể được đưa vào cùng với ion Cu. Chi tiết cần mạ được mạ Sn cùng với Cu (phương pháp mạ đồng đỏ). Phương pháp mạ và thiết bị mạ theo phương án này được thực hiện bằng cách sử dụng dung dịch mạ nêu trên. Ngoài ra, đối với các dung dịch mạ thải thu được từ dung dịch mạ chứa Ni, Zn, Co, và Mn, ngoài các ion Cu, các ion Fe có thể được loại bỏ bằng các bước tương tự. Dung dịch mạ thải và dung dịch mạ được sử dụng khi tiến hành quá trình mạ nhúng được giải thích trong phương án này nhưng phương án này có thể được áp dụng cho phương pháp tái sinh dung dịch mạ trong phương pháp mạ còn được gọi là mạ không điện. Ngoài ra, trong quá trình mạ không điện, phản ứng tương tự với phản ứng trong quá trình mạ nhúng, ví dụ, ở giai đoạn mạ ban đầu, làm hòa tan chi tiết cần được mạ (sắt) trong dung dịch mạ thải. Do đó, cần loại bỏ các ion sắt đã được hòa tan. Điều này có nghĩa là quá trình mạ mà phương pháp tái sinh này được áp dụng là quá trình trong đó các ion sắt được hòa tan trong dung dịch mạ thải.

Phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo phương án này bao gồm bước cho thêm axit phytic (myo-inositol-1,2,3,4,5,6-hexaphosphat) (bước cho thêm axit) để tạo chelat các ion Fe có mặt trong dung dịch mạ thải, nhờ đó tách các ion Fe này để tái sinh dung dịch mạ từ dung dịch mạ thải. Các ion Fe được tạo chelat bằng axit phytic có thể được tách ra để chuyển thành dạng không tan (bước loại bỏ chất kết tủa). Ví dụ về các phương pháp tách cụ thể bao gồm các phương pháp thông thường như phương pháp lọc và kết tủa (ví dụ, tách và ly tâm tự nhiên).

Do phản ứng tạo chelat bằng axit phytic diễn ra nhanh, chất kết tủa có thể được loại bỏ ngay sau khi cho thêm axit phytic. Trong khi các ion Fe tách ra được tạo chelat bằng axit phytic chứa hơi ẩm, chất lỏng tách ra được sử dụng để tái sinh ngay và có thể có bước tách hơi ẩm chứa trong chất kết tủa tách được. Chất kết tủa có thể được cho thêm vào chất kết tủa để làm giảm lượng ẩm (và các ion kim loại đã sử dụng trong quá trình mạ) có mặt trong chất kết tủa được tạo chelat bằng axit phytic.

Lượng axit phytic cần được thêm vào có thể được xác định theo lượng ion Fe có trong dung dịch mạ thải. Lượng axit phytic này được xác định theo lượng ion Fe có thể có mặt trong dung dịch mạ tái sinh được. Ví dụ, khi các ion Fe có thể có mặt với lượng rất nhỏ, axit phytic được thêm vào với lượng bằng hoặc nhỏ hơn một chút so với lượng ion Fe. Khi muốn loại bỏ hoàn toàn các ion Fe, axit phytic được thêm vào với lượng dư. Lượng ion Fe có thể được xác định bằng các phương pháp xác định lượng ion Fe (như phương pháp trắc phổ phát xạ plasma cảm ứng tổ hợp (ICP) phương pháp phân tích phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng (ICP-MS) và phép phân tích so màu), giá trị theo lý thuyết (tính được từ độ dày của lớp mạ, diện tích bề mặt của chi tiết cần được mạ và thông số tương tự; tính được từ sự thay đổi khối lượng giữa trước và sau khi mạ của chi tiết cần được mạ và thông số tương tự) và giá trị dự kiến (ước tính theo chi tiết được mạ).

Tốt hơn, nếu các ion Fe có mặt trong dung dịch mạ thải được oxy hóa thành các ion Fe hóa trị ba để được tạo chelat dễ dàng bằng axit phytic. Tốt hơn, nếu phương

pháp oxy hóa các ion Fe thành ion Fe hóa trị ba được tiến hành bằng cách cho thêm hydro peroxit. Trong khi không có giới hạn cụ thể về lượng chất oxy hóa cần được thêm vào, chất này có thể được thêm vào theo lượng ion Fe, hoặc có thể được thêm vào với lượng dư nếu không gây ảnh hưởng bất lợi hoặc gây ảnh hưởng bất lợi ở mức không đáng kể đến các ion kim loại, ngoài các ion Fe.

Dung dịch mạ tái sinh được mà từ đó các ion Fe đã được loại bỏ được sử dụng ngay hoặc lượng ion kim loại cần thiết (ion đồng trong quá trình mạ đồng, ion đồng và thiếc trong quá trình mạ đồng đỏ, và các ion kim loại tương ứng trong quá trình mạ khác) được thêm vào đó. Việc cho thêm các ion kim loại có thể được tiến hành bằng cách sử dụng một số muối (ví dụ, muối sulfat).

Không nhất thiết phải kiểm soát độ pH của dung dịch mạ thải, và dung dịch mạ thải có tính axit mạnh, ví dụ, dung dịch mạ thải được xử lý có thể có độ pH = 1.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

#### Thử nghiệm 1

Một trăm (100) lít dung dịch mạ thải được xử lý bằng axit phytic để tạo ra 65 lít dung dịch mạ tái sinh. Dung dịch mạ thải trước khi xử lý chứa thiếc, đồng và sắt với nồng độ tương ứng là 0,44 g/l, 5,65 g/l và 8,67 g/l.

Dung dịch mạ thải này được cho thêm nước hydro peroxit 35% (1502,6g: 1508,6g là giá trị tính được tương ứng với lượng sắt chứa trong đó) được thêm vào, và các thành phần này được khuấy và trộn lẫn. Sau đó, dung dịch axit phytic 50% trong nước được thêm vào với lượng nhỏ hơn giá trị theo tính toán (giá trị theo lý thuyết) (5376,0g: 5635,5g là giá trị tính được tương ứng với lượng sắt có mặt trong dung dịch), và sau đó tiến hành quá trình tách bằng cách lọc.

Kết quả là dung dịch mạ tái sinh thu được chứa thiếc, đồng và sắt với nồng độ tương ứng là 0 g/l, 5,42 g/l và 1,87 g/l.

Từ kết quả này, có thể thấy rằng việc cho thêm axit phytic với lượng nhỏ hơn

giá trị theo lý thuyết làm giảm hàm lượng đồng không đáng kể trong khi lượng sắt được loại bỏ đáng kể. Tuy nhiên, khi axit phytic được thêm vào với lượng nhỏ hơn giá trị theo lý thuyết, sắt vẫn còn lại trong dung dịch mạ tái sinh được.

### Thử nghiệm 2

Dung dịch mạ được tái sinh bằng phương pháp tương ứng với Thử nghiệm 1 được mạ, và 75 lít dung dịch mạ thải thu được được xử lý bằng axit phytic để tạo ra 50 lít dung dịch mạ tái sinh. Dung dịch mạ thải trước khi xử lý chứa thiếc, đồng và sắt với nồng độ tương ứng là 0,44 g/l, 5,26 g/l và 10,98 g/l.

Dung dịch mạ thải này được cho thêm nước hydro peroxi 35% (1713,2g: 1432,9g là giá trị tính được tương ứng với lượng sắt có mặt trong dung dịch này) được thêm vào, và các thành phần này được khuấy và trộn lẫn. Sau đó, dung dịch axit phytic 50% trong nước được thêm vào với lượng lớn hơn giá trị theo tính toán một chút (giá trị theo lý thuyết) (5565,8g: 5352,75g là giá trị tính được tương ứng với lượng sắt có mặt trong dung dịch này), và sau đó tiến hành quá trình tách bằng cách lọc.

Kết quả là dung dịch mạ tái sinh thu được chứa thiếc, đồng và sắt với nồng độ tương ứng là 0 g/l, 4,11 g/l và 0,17 g/l.

Từ kết quả này, có thể thấy rằng việc cho thêm axit phytic với lượng lớn hơn giá trị theo lý thuyết làm giảm hàm lượng đồng không đáng kể nhưng lượng sắt được loại bỏ đáng kể. Cũng đã phát hiện được rằng các thành phần được phân tích khác bị thay đổi không đáng kể và không có hiện tượng kết tụ các thành phần không cần thiết ngay cả sau khi phương pháp tái sinh của sáng chế được tiến hành nhiều lần.

### Thử nghiệm 3

Axit phytic được thay thế bằng EDTA, axit xitric hoặc DTPA để thử nghiệm. Các ion Fe đã tạo chelat được hòa tan ngay khi chúng có mặt, và khó tách chúng bằng phương pháp tách chất rắn-chất lỏng như phương pháp lọc. Trong môi trường có tính



axit mạnh, các ion Fe được tạo chelat nhưng được tách ra rất nhanh nên không thể phát triển khả năng tạo chelat. Do đó, rất khó tạo phức các ion Fe.

#### Đánh giá

Như thấy rõ từ kết quả của các Thử nghiệm từ 1 đến 3, đã phát hiện được rằng việc tái sinh dung dịch mạ từ dung dịch mạ thải có thể được tiến hành nhiều lần. Các kim loại khử như đồng có thể được thêm vào dưới dạng sulfat để được tái sử dụng trong quá trình mạ khi chúng có mặt.

#### Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Phương pháp tái sinh dung dịch mạ thải theo sáng chế có các bước như đã mô tả trên đây và do đó có thể được dùng để loại bỏ dễ dàng các ion Fe ra khỏi dung dịch mạ thải chứa các ion kim loại.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Phương pháp tái sinh dung dịch mạ bằng cách loại bỏ Fe ra khỏi dung dịch mạ thải có tính axit chứa các ion Fe và ít nhất một nguyên tố kim loại mạ được chọn từ nhóm bao gồm Cu, Ni, Zn, Co, và Mn, phương pháp này bao gồm các bước:  
cho thêm axit phytic vào dung dịch mạ thải để tạo ra dung dịch chứa axit phytic trong đó các ion Fe bị kết tủa; và  
loại bỏ chất kết tủa ra khỏi dung dịch chứa axit phytic để thu được dung dịch mạ đã được tái sinh.
2. Phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo điểm 1, trong đó trước bước cho thêm axit, phương pháp này còn bao gồm bước oxy hóa, trong bước oxy hóa này các ion Fe hóa trị hai được oxy hóa thành ion Fe hóa trị ba.
3. Phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo điểm 1 hoặc 2, trong đó nguyên tố kim loại mạ chứa ít nhất là đồng.
4. Phương pháp tái sinh dung dịch mạ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó dung dịch mạ thải có độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 2.