



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

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



1-0039328

(51)<sup>2020.01</sup> **B01J 41/02**; C02F 1/42; C02F 1/00; (13) **B**  
B01J 41/00; B01J 41/08

(21) 1-2020-05797

(22) 09/10/2020

(45) 25/04/2024 433

(43) 25/03/2022 408

(73) Nguyễn Trung Thành (VN)

Tổ 6, đường Lê Hồng Phong, khóm Vĩnh Đông 2, phường Núi Sam, thành phố Châu Đốc, tỉnh An Giang

(72) Nguyễn Trung Thành (VN); Nguyễn Nhật Huy (VN).

(74) Công ty cổ phần Tư vấn và Đầu tư công nghệ IPS (Công ty CPTV&ĐT công nghệ IPS)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU BISMUT (HYDRO)OXIT TRÊN NỀN NHỰA TRAO ĐỔI ANION ( $AR@Bi_2O_3$ ) ĐỂ HẤP PHỤ VÀ LOẠI BỎ MUỐI TRONG NƯỚC NHIỄM MẶN

(57) Sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (còn gọi là  $AR@Bi_2O_3$ ) để hấp phụ và loại bỏ muối trong nước nhiễm mặn. Vật liệu  $AR@Bi_2O_3$  theo sáng chế được tổng hợp đơn giản bằng phương pháp trao đổi ion kết hợp oxit hóa ion bismut ở điều kiện nhiệt độ phòng và không sử dụng hóa chất độc hại, đồng thời vật liệu này lại có khả năng hấp phụ muối cao và khả năng tái sinh nhiều lần mà vẫn giữ được khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi. Do đó, vật liệu  $AR@Bi_2O_3$  là hữu ích để được ứng dụng trong việc loại bỏ muối trong mẫu nước nhiễm mặn hay ngọt hóa nước nhiễm mặn.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit (bismuth (hydro)oxide) trên nền nhựa trao đổi anion (còn gọi là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) để hấp phụ và loại bỏ muối trong nước nhiễm mặn. Vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thu được theo quy trình của sáng chế là vật liệu mới được tổng hợp đơn giản bằng phương pháp trao đổi ion kết hợp oxit hóa ion bismut ở điều kiện nhiệt độ phòng và không sử dụng hóa chất độc hại, đồng thời vật liệu này lại có khả năng hấp phụ muối cao và khả năng tái sinh nhiều lần mà vẫn giữ được khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi. Do đó, vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là hữu ích để được ứng dụng trong việc loại bỏ muối trong mẫu nước nhiễm mặn hay ngọt hóa nước nhiễm mặn để tạo ra nguồn nước ngọt.

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

Trong mẫu nước mặt nhiễm mặn thường chứa các thành phần bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), clorua (Cl<sup>-</sup>), sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), phosphat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Các thành phần này là thông số dùng để đánh giá nguồn nước mặt cũng như mức độ nhiễm mặn của nguồn nước. Để đánh giá chất lượng nước cũng như mức độ nhiễm mặn của nguồn nước, có thể dựa vào một số chỉ tiêu cơ bản và quy định giới hạn của từng chỉ tiêu đó tuân theo Luật Bảo vệ môi trường quốc gia hoặc tiêu chuẩn quốc tế quy định cho từng loại nước sử dụng cho các mục đích khác nhau. Kết hợp các yêu cầu về chất lượng nước và các ion tạo nên sự nhiễm mặn trong nguồn nước có thể đưa ra một số chỉ tiêu như sau.

#### **Chỉ tiêu nitrat**

Các hợp chất của nitơ trong nước là kết quả của quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ trong tự nhiên, trong các chất thải và trong các nguồn phân bón mà con người

trực tiếp hoặc gián tiếp đưa vào nguồn nước. Các hợp chất này thường tồn tại dưới dạng amoni, nitrit, nitrat và cả dạng nguyên tố nitơ ( $N_2$ ).

#### Chỉ tiêu clorua

Clo tồn tại trong nước ở dạng ion  $Cl^-$ . Ở ngưỡng nồng độ cho phép không gây độc hại, nồng độ cao (250 mg/L) làm cho nước có vị mặn. Sử dụng nước có hàm lượng Clo cao có thể gây bệnh thận. Ion  $Cl^-$  có trong nước do sự hòa tan các muối khoáng hoặc do hóa trình phân hủy của các hợp chất hữu cơ.

#### Chỉ tiêu sulfat

Ion  $SO_4^{2-}$  có trong nước do khoáng chất hoặc có nguồn gốc hữu cơ. Hàm lượng sulfat lớn hơn 250 mg/L gây tổn hại đến sức khỏe con người.

#### Chỉ tiêu phosphat

Khi nguồn nước bị nhiễm phân rác và các hợp chất hữu cơ, quá trình phân hủy giải phóng ion  $PO_4^{3-}$ . Sản phẩm của quá trình có thể tồn tại ở dạng  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Na_3(PO_3)$ , các hợp chất hữu cơ phospho, v.v. Khi trong nước có hàm lượng phosphat cao sẽ thúc đẩy quá trình phú dưỡng.

#### Nước nhiễm mặn, tác hại và phương pháp xử lý

Xét về định nghĩa, nước nhiễm mặn là nước có chứa hàm lượng muối hòa tan (chủ yếu là  $NaCl$ ) vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Hầu như, hiện tượng nguồn nước nhiễm mặn xuất hiện bởi sự xâm nhập của nước biển đi vào trong đất liền, gây cho nguồn nước ngọt ở các sông, hồ, ao, suối bị nhiễm mặn bởi nước biển. Vì vậy, không những các nguồn nước ở sông, hồ, ao, suối mà chính cả những nguồn nước sinh hoạt, nước giếng khoan của người dân cũng bị nhiễm mặn theo.

Việc sử dụng nguồn nước nhiễm mặn sẽ ảnh hưởng trực tiếp nguy hiểm đến sức khỏe mọi người. Khi nước nhiễm mặn vào trong cơ thể con người sẽ bắt đầu từ từ hút nước từ các tế bào. Làm cho cơ thể con người xuất hiện triệu chứng mất nước. Gây cho tế bào ngày càng bị teo nhỏ đi. Khi các tế bào chết đi, sức đề kháng của con người

bị giảm sút, tạo điều kiện thuận lợi cho các vi khuẩn đi vào cơ thể, gây ra các căn bệnh về tiêu hóa, gan, thận, v.v. Đồng khi sử dụng nguồn nước nhiễm mặn trong sinh hoạt hằng ngày như: tắm rửa, giặt rũ, v.v., sẽ có dấu hiệu gây ra các bệnh ở da như viêm da, ghẻ lở, hắc bào, mọc mụn, v.v. Đặc biệt, khi nguồn nước nhiễm mặn được phun tưới trong nông nghiệp sẽ gây ra hiện tượng đất đai khô cứng, gây thất thu, ảnh hưởng trực tiếp đến cuộc sống sinh hoạt và kinh tế của mọi người. Bên cạnh đó, nguồn nước này còn gây hỏng hóc, ăn mòn các thiết bị, đồ đạc sinh hoạt trong gia đình, nhất là các thiết bị điện.

Phương pháp xử lý nước nhiễm mặn

*Lọc nước nhiễm mặn bằng phương pháp thẩm thấu ngược (máy lọc RO)*

Về cơ bản, phương pháp xử lý nguồn nước nhiễm mặn này là áp dụng máy lọc nước mặn. Lọc nước nhiễm mặn thông qua màng lọc RO công nghiệp thẩm thấu mà có khả năng chỉ cho phép nước đi qua, các thành phần muối hòa tan sẽ bị giữ lại.

*Xử lý nước mặn bằng phương pháp chưng cất nhiệt*

Chưng cất nhiệt là phương pháp đã được áp dụng từ rất lâu. Phương pháp này rất dễ dàng chỉ cần đun nóng nước cho đến khi sôi rồi sau đó để nước bay hơi, ngưng tụ lại thành nước ngọt. Ưu điểm của phương pháp này này là có thể lọc được tất cả các trường hợp nước mặn, thông dụng, dễ thực hiện và giá thành không đáng kể. Ở mặt khác, phương pháp này cũng có nhược điểm lớn là mất nhiều thời gian và cần nhiên liệu đốt nhiều.

Nước ngọt hay nước nhạt là loại nước chứa một lượng tối thiểu các muối hòa tan, đặc biệt là natri clorua, thường có nồng độ các loại muối hay còn gọi là độ mặn trong khoảng 0,01 - 0,5 ppt, hoặc lên đến 1 ppt, vì thế nó được phân biệt tương đối rõ ràng với các loại nước mặn.

Phương pháp thông dụng dùng để xác định chỉ số ion nitrat, phosphat, clorua, sulfat, v.v., trong nguồn nước mặt nhiễm mặn là sắc ký ion.

Có nhu cầu đối với vật liệu, tốt hơn là có thể tái sinh, mà cho phép hấp phụ và loại bỏ muối trong mẫu nước mặt nhiễm mặn.

## Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết

Mục đích của sáng chế là nhằm loại bỏ muối trong nước mặt nhiễm mặn để tạo ra nguồn nước ngọt bằng vật liệu (còn gọi là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) có khả năng hấp phụ muối cao và khả năng tái sinh nhiều lần mà vẫn giữ được khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi. Tốt hơn nếu vật liệu này có thể được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản và không sử dụng hóa chất độc hại.

Để đạt được mục đích nêu trên, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit, trong đó bismut (hydro)oxit là hỗn hợp của Bi(OH)<sub>3</sub> và Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trên nền nhựa trao đổi anion, trong đó nhựa trao đổi anion này là nhựa trao đổi anion thương mại Akualite A420, để hấp phụ muối trong nước nhiễm mặn, quy trình này bao gồm các bước:

i) cho nhựa trao đổi anion vào dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> trong dung môi axit axetic, khuấy trộn trong khoảng thời gian thích hợp để quá trình trao đổi anion (giữa Cl<sup>-</sup> và NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) và hình thành kết tủa (BiOCl) được diễn ra hoàn toàn, trong đó:

dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> trong dung môi axit axetic có nồng độ 4% khối lượng tính theo Bi;

tỷ lệ (g/mL) của nhựa trao đổi anion/dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> là 30/200; và

việc khuấy trộn được thực hiện trong thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút;

ii) tách nhựa trong bước i) bằng cách lọc thông thường, sau đó rửa sơ bộ nhựa này bằng nước khử ion (DI);

iii) ngâm và khuấy vật liệu nhựa này trong dung dịch NaOH 1M để tạo ra các hạt nano Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong các lỗ xốp và bề mặt xốp của nhựa, trong đó:

tỷ lệ (mL/g/mL) của dung dịch NaOH 1M/nhựa trao đổi anion/dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> là 200/30/200;

bước khuấy được thực hiện trong thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút;

iv) rửa vật liệu thu được với nước DI nhiều lần, làm khô để thu được vật liệu.

Theo một phương án, nhựa trao đổi anion thương mại Akualite A420 có đặc tính sau đây:

<b>Mạng lưới (matrix)</b>	<b>Copolymer của styren-divinylbenzen</b>
Nhóm chức	-N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Dạng ion	Cl <sup>-</sup>
Tổng dung lượng	Tối thiểu 1,0 eq/L (dạng Cl <sup>-</sup> )
Kích thước hạt	0,5µm
pH <sub>PZC</sub>	7,1

Theo phương án khác, bismut (hydro)oxit chủ yếu chứa Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với lượng ít nhất là 95%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với lượng ít nhất là 96%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với lượng ít nhất là 97%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với lượng ít nhất là 98%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với lượng ít nhất là 99%.

Theo phương án khác nữa, bước tách nhựa của bước ii) được thực hiện bằng cách lọc thông thường sử dụng giấy lọc.

Theo phương án khác nữa, trong bước iv) vật liệu sau khi được rửa với nước DI được để khô tự nhiên hoặc làm khô ở nhiệt độ phòng.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế còn mô tả vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (còn gọi là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) để hấp phụ muối trong nước nhiễm mặn được chế tạo theo quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án trên đây của khía cạnh thứ nhất, đặc trưng ở chỗ, vật liệu này chứa bismut (hydro)oxit với lượng 4% khối lượng.

Theo một phương án, vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có kích thước là 0,5  $\mu$ m.

Theo một phương án khác, dung lượng hấp phụ muối tối thiểu của vật liệu là 250mg muối/g được xác định bằng thí nghiệm hấp phụ muối tĩnh, và trong đó khả năng tái sử dụng của vật liệu này sau khi tái sinh là rất tốt, cụ thể là có khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi sau ít nhất 10 chu kỳ hấp phụ-hoàn nguyên.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế còn mô tả quy trình tái sinh vật liệu nano bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion trên đây, trong đó vật liệu này, sau khi hấp phụ muối, được tái sinh bằng cách ngâm vật liệu trong dung dịch NaOH 1M trong 45 phút.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Sáng chế đề xuất vật liệu (còn gọi là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) có khả năng tái sinh rất tốt, cho phép hấp phụ và loại bỏ muối mà hoàn toàn khác biệt với các vật liệu đã biết trong lĩnh vực này. Vật liệu theo sáng chế là loại vật liệu mới được tổng hợp đơn giản bằng phương pháp trao đổi ion kết hợp oxit hóa ion bismut ở điều kiện nhiệt độ phòng và không sử dụng hóa chất độc hại, đồng thời vật liệu này lại có khả năng hấp phụ muối cao và khả năng tái sinh nhiều lần (mà sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn sau đây) mà vẫn giữ được khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi. Do đó, vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là hữu ích để được ứng dụng trong việc loại bỏ muối trong mẫu nước nhiễm mặn hay ngọt hóa nước nhiễm mặn để tạo ra nguồn nước ngọt.

**Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Sau đây, sáng chế còn được mô tả một cách chi tiết thông qua các phương án minh họa cho sáng chế với sự tham chiếu đến các hình vẽ, trong đó:

Hình 1 hiện vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), trong đó:

- (A) vật liệu chế tạo được,
- (B) vật liệu sau khi hấp phụ muối,
- (C) vật liệu sau khi hoàn nguyên;

Hình 2 thể hiện bề mặt vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion được chụp kính hiển vi điện tử quét (ảnh chụp SEM vi cấu trúc) với độ phóng đại khác nhau.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sau đây, sáng chế còn được mô tả thông qua các phương án cụ thể minh họa và mô tả chi tiết hơn nữa cho sáng chế. Ngoài ra, cần phải hiểu rằng, các phương án cụ thể sau đây được mô tả chỉ với mục đích minh họa cho sáng chế và sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án cụ thể này. Rõ ràng là, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, trên cơ sở các nội dung mô tả trong bản mô tả này, có thể thực hiện các phương án tương đương mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế như được mô tả trong yêu cầu bảo hộ kèm theo sau đây.

Trong bản mô tả này, các giá trị số nên được hiểu là bao gồm cả nghĩa “khoảng”, cụ thể là chỉ chính giá trị số đó cũng như các giá trị số nằm trong khoảng  $\pm 10\%$ , tốt hơn là  $\pm 5\%$ , và tốt nhất là  $0\%$  của giá trị số đó. Do đó, ví dụ, nếu kích thước vật liệu là  $0,5 \mu\text{m}$ , thì cần phải hiểu rằng kích thước vật liệu có thể là  $0,55 \mu\text{m}$ ,  $0,525 \mu\text{m}$ ,  $0,475 \mu\text{m}$ ,  $0,45 \mu\text{m}$ , kích thước hoặc các giá trị khác nằm trong khoảng các giá trị này đều có thể được sử dụng theo sáng chế. Nguyên tắc này áp dụng tương tự đối với các giá trị số khác trừ khi được quy định theo cách khác.



Ngoài ra, cần phải hiểu rằng các hóa chất sử dụng theo sáng chế đều là các hóa chất thông dụng trong lĩnh vực này, trừ khi được mô tả theo cách khác. Do đó việc mô tả chi tiết cho mỗi hóa chất là không cần thiết và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này được xem là có thể dễ dàng tiếp cận, thu hồi các thông tin liên quan đến hóa chất sử dụng.

#### *Quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit*

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu mới có khả năng hấp phụ và loại bỏ muối trong nguồn nước mặt có hàm lượng muối cao (gọi chung là nước nhiễm mặn) tạo ra nguồn nước ngọt, cụ thể là quy trình tạo ra và sử dụng vật liệu mới là bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (sau đây còn được gọi là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) để hấp phụ và loại bỏ muối trong mẫu nước mặt.

Theo một phương án cụ thể được ưu tiên, sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit, trong đó bismut (hydro)oxit là hỗn hợp của Bi(OH)<sub>3</sub> và Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trên nền nhựa trao đổi anion, trong đó nhựa trao đổi anion này là nhựa trao đổi anion thương mại Akualite A420, để hấp phụ muối trong nước nhiễm mặn, quy trình này bao gồm các bước:

i) cho nhựa trao đổi anion vào dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> trong dung môi axit axetic, khuấy trộn trong khoảng thời gian thích hợp để quá trình trao đổi anion (giữa Cl<sup>-</sup> và NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) và hình thành kết tủa (BiOCl) được diễn ra hoàn toàn, trong đó:

dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> trong dung môi axit axetic có nồng độ 4% khối lượng tính theo Bi;

tỷ lệ (g/mL) của nhựa trao đổi anion/dung dịch Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> là 30/200; và

việc khuấy trộn được thực hiện trong thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút;

ii) tách nhựa trong bước i) bằng cách lọc thông thường, sau đó rửa sơ bộ nhựa này bằng nước khử ion (DI);

iii) ngâm và khuấy vật liệu nhựa này trong dung dịch NaOH 1M để tạo ra các hạt nano  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  trong các lỗ xốp và bề mặt xốp của nhựa, trong đó:

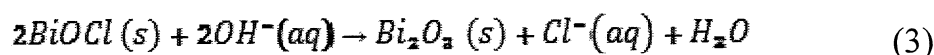
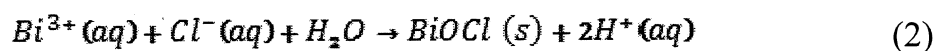
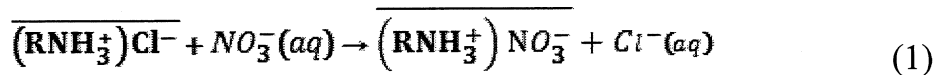
tỷ lệ (mL/g/mL) của dung dịch NaOH 1M/nhựa trao đổi anion/dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  là 200/30/200;

bước khuấy được thực hiện trong thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút;

iv) rửa vật liệu thu được với nước DI nhiều lần, làm khô để thu được vật liệu.

Cần phải hiểu rằng, nhựa trao đổi anion được ưu tiên sử dụng theo sáng chế là nhựa trao đổi anion thương mại Akualite A42 có bán sẵn trên thị trường, xuất xứ từ Trung Quốc (China). Tuy nhiên, nhựa trao đổi anion khác có công thức chung  $(\text{RNH}_3^+)\text{Cl}^-$ , trong đó R là polyme hydrocacbon, có thể được sử dụng một cách thích hợp theo sáng chế.

Vật liệu  $\text{AR}@\text{Bi}_2\text{O}_3$  theo sáng chế được tổng hợp bằng cách cho nhựa trao đổi anion vào dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  và axit axetic. Hỗn hợp này được khuấy trộn để tạo  $\text{BiOCl}$  trong khung nhựa trao đổi anion (AR). Cơ chế hình thành  $\text{BiOCl}$  được giải thích như sau : Nhựa trao đổi anion sẽ thực hiện quá trình trao đổi ion với các ion  $\text{NO}_3^-$  trong dung dịch và giải phóng ion  $\text{Cl}^-$  theo phản ứng số (1). Sau đó, các ion  $\text{Bi}^{3+}$  trong dung dịch sẽ phản ứng với các ion  $\text{Cl}^-$  và các phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  để tạo thành các phân tử  $\text{BiOCl}$  kết tủa trong các lỗ xốp của nhựa trao đổi anion theo phản ứng số (2). Tiếp theo, hạt nhựa được có chứa thành phần bismut được ngâm vào dung dịch NaOH 1M trong thời gian 30 phút để thực hiện quá trình (hydro)oxit hóa theo phản ứng số (3).



trong đó *aq*: trong nước; *s*: kết tủa.

Bằng các nghiên cứu sâu rộng, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng sáng chế chỉ giới hạn loại nhựa trao đổi anion có cấu trúc  $(RNH_3^+)Cl^-$  vì nhờ sự trao đổi anion giữa  $Cl^-$  và  $NO_3^-$  để phóng thích  $Cl^-$  theo phản ứng (1); tiếp theo  $Cl^-$  vừa được phóng thích ra sẽ thực hiện phản ứng với  $Bi_3^+$  để tạo thành  $BiOCl$  kết tủa trong mạng lưới (matrix) của hạt nhựa theo phản ứng (2).

Theo một phương án đặc biệt được ưu tiên, nhựa trao đổi anion Akualite A420 có đặc tính sau đây:

<b>Nền (matrix)</b>	<b>Copolymer của styren-divinylbenzen</b>
Nhóm chức	-N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Dạng ion	Cl <sup>-</sup>
Tổng dung lượng	Tối thiểu 1,0 eq/L (dạng Cl <sup>-</sup> )
Kích thước hạt	0,5µm
pH <sub>PZC</sub>	7,1

Trong bản mô tả này, pH<sub>PZC</sub> là pH tại điểm có điện tích bằng 0 (điểm tích điện không). Điểm điện tích không (pH<sub>PZC</sub>) là giá trị pH dung dịch mà ở đó bề mặt của vật liệu được cân bằng về điện tích âm và dương.

Ngoài ra, trong bước i), bằng các nghiên cứu sâu rộng, các tác giả sáng chế phát hiện ra rằng dung dịch  $Bi(NO_3)_3$  trong dung môi axit axetic có nồng độ 4% khối lượng tính theo Bi sẽ đảm bảo cho quá trình tổng hợp bismut (hydro)oxit và quá trình hấp phụ được diễn ra thuận lợi. Nếu nồng độ nhỏ hơn 4%, lượng hóa chất không đủ hiệu quả cho quá trình tổng hợp và hấp phụ. Ngược lại, nếu nồng độ lớn hơn 4% sẽ gây lãng phí hóa chất.

Sáng chế còn ưu tiên sử dụng axit axetic vì muối  $Bi(NO_3)_3$  chỉ tan tốt trong môi trường này và dễ dàng phân tán đều trong hỗn hợp.

Liên quan đến tốc độ khuấy, tốc độ khuấy được ưu tiên theo sáng chế tốt hơn là được duy trì trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút vì hạt nhựa to nên ở tốc độ này để quá trình khuấy trộn được diễn ra thuận lợi, nhất là thuận lợi cho quá trình trao đổi ion giữa nhựa và môi trường lỏng, và kết quả là quá trình tổng hợp được diễn ra tốt nhất.

Nhựa của bước i) sau khi phân tách được rửa với nước khử ion (DI). Ưu điểm của việc sử dụng hóa chất này trong bước ii) là ở chỗ, nước khử ion là nước đã loại bỏ tất cả các khoáng chất và muối ion hóa (cả hữu cơ và vô cơ) thông qua quá trình trao đổi ion, nhờ đó nó không chứa các ion hòa tan và không có các nguyên tử tích điện, nên việc sử dụng hóa chất này đảm bảo chất lượng, tính ổn định và độ sạch hạt nhựa thu được. Trái lại, nước thường có nhiều ion, nên việc sử dụng hóa chất này là không có lợi.

Trong bước iii), tỷ lệ dung dịch NaOH 1M/nhựa trao đổi anion/dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (mL/g/mL) là 200/30/200. Tỷ lệ này là tối ưu để để thực hiện quá trình (hydro)oxit hóa, tạo ra vật liệu chứa chủ yếu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với khả năng hấp phụ và hoàn nguyên (tái sinh) rất tốt.

Theo một phương án, bismut (hydro)oxit chủ yếu chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Theo phương án khác, bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 95%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 96%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 97%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 98%.

Theo phương án khác nữa, bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 99%.

Theo phương án khác nữa, bước tách nhựa của bước ii) được thực hiện bằng cách lọc thông thường sử dụng giấy lọc.

Theo phương án khác nữa, trong bước iv) vật liệu sau khi được rửa với nước DI được để khô tự nhiên hoặc làm khô ở nhiệt độ phòng.

*Vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế mô tả vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) để hấp phụ muối trong nước nhiễm mặn được chế tạo theo quy trình theo phương án bất kỳ trong số các phương án trên đây của khía cạnh thứ nhất, đặc trưng ở chỗ, vật liệu này chứa bismut (hydro)oxit với lượng 4% khối lượng.

Như được thể hiện trong Hình 1, các vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (tên là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) theo sáng chế được thể hiện, trong đó:

- (A) vật liệu chế tạo được,
- (B) vật liệu sau khi hấp phụ muối,
- (C) vật liệu sau khi hoàn nguyên;

Kết quả cho thấy kích thước hạt của vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vào khoảng 0,5 μm. Vật liệu ban đầu có màu trắng vàng (A), vật liệu sau khi hấp phụ bão hòa muối có màu vàng đậm (B), và vật liệu sau khi hoàn nguyên có màu trắng vàng trở lại (C). Màu trắng vàng là màu của Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, khi hấp phụ, chuyển về trạng thái Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl có màu vàng đậm, và sau khi hoàn nguyên thì vật liệu chuyển về trạng thái Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ban đầu có màu trắng vàng.

Hình 2 thể hiện bề mặt vật liệu bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion được chụp kính hiển vi điện tử quét (ảnh chụp SEM vi cấu trúc) với độ phóng đại khác nhau.

Kết quả cho thấy vật liệu được tổng hợp thành công, các hạt nano bismut oxit được gắn trên khung nền nhựa trao đổi anion, chúng không làm thay đổi cấu trúc hạt nhựa vẫn hình cầu. Bên cạnh đó, kết quả cũng cho thấy các hạt bismut oxit được gắn vào nhựa có hình dạng như hoa hồng.

Theo một phương án khác, dung lượng hấp phụ muối tối thiểu của vật liệu là 250mg muối/g được xác định bằng thí nghiệm hấp phụ muối tĩnh, và trong đó khả năng tái sử dụng của vật liệu này sau khi tái sinh là rất tốt, cụ thể là có khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi sau ít nhất 10 chu kỳ hấp phụ-hoàn nguyên.

Trong bản mô tả này, “dung lượng hấp phụ của vật liệu” được tính bằng lượng muối bị hấp phụ trên một g (1 g) vật liệu và được xác định bằng thí nghiệm hấp phụ tĩnh muối, trong đó 0,5 g vật liệu được cho vào 50 mL dung dịch muối có nồng độ 4 g/L và lắc ở nhiệt độ ổn định ở tốc độ 120 vòng/phút. Sau khi đạt được cân bằng, nồng độ muối trong dung dịch được xác định bằng máy sắc ký ion ICS-900 (Thermo Scientific DIONEX, Mỹ).

#### *Quy trình tái sinh vật liệu nano bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion*

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế mô tả quy trình tái sinh vật liệu nano bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion trên đây, trong đó vật liệu này, sau khi hấp phụ muối, được tái sinh bằng cách ngâm vật liệu trong dung dịch NaOH 1M trong 45 phút.

Vật liệu này sau khi tái sinh thể hiện vẫn duy trì khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi sau ít nhất 10 chu kỳ hấp phụ-hoàn nguyên.

#### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Sau đây, sáng chế còn được mô tả chi tiết hơn nữa thông qua các ví dụ. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng, các ví dụ này không làm giới hạn sáng chế theo bất kỳ cách nào.

Ví dụ 1: Quy trình tổng hợp vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Trong ví dụ này, vật liệu được tổng hợp theo các bước như được mô tả trên đây.

Cụ thể:

- Cân chính xác 30 g nhựa trao đổi anion cho vào 200 mL dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  trong dung môi axit axetic có nồng độ 4% khối lượng tính theo Bi;
- Khuấy hỗn hợp trên trong khoảng thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút để thực hiện quá trình trao đổi ion  $\text{Bi}^+$  vào trong nhựa;
- Tách lọc nhựa bão hòa  $\text{Bi}^+$  sau đó rửa sơ bộ nhựa này bằng nước khử ion;
- Ngâm và khuấy vật liệu nhựa này trong 200 mL dung dịch NaOH 1M trong 30 phút để tạo ra các hạt nano  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  trong các lỗ xốp và bề mặt xốp của nhựa;
- Cuối cùng vật liệu  $\text{AR}@\text{Bi}_2\text{O}_3$  thu được bằng cách rửa mẫu vài lần với nước khử ion và để khô tự nhiên hoặc làm khô phù hợp.

Ví dụ 2: Đặc tính của sản phẩm thu được

Đặc tính của sản phẩm được tạo ra là dung lượng hấp phụ muối tối thiểu của vật liệu  $\text{AR}@\text{Bi}_2\text{O}_3$  là 250 mg muối/g  $\text{AR}@\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Lượng vật liệu sử dụng được tính toán dựa trên hàm lượng muối (độ mặn) của nước.

Cụ thể, dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính bằng lượng muối bị hấp phụ trên 1 g vật liệu và được xác định bằng thí nghiệm hấp phụ tĩnh muối, trong đó 0,5 g vật liệu được cho vào 50 mL dung dịch muối có nồng độ 4 g/L và lắc ở nhiệt độ ổn định ở tốc độ 120 vòng/phút. Sau khi đạt được cân bằng, nồng độ muối trong dung dịch được xác định bằng máy sắc ký ion ICS-900 (Thermo Scientific DIONEX, Mỹ).

Ví dụ 3: Tái sinh vật liệu sau khi hấp phụ

Vật liệu  $\text{AR}@\text{Bi}_2\text{O}_3$  sau khi hấp phụ được tái sinh bằng cách ngâm trong dung dịch NaOH 1M trong 45 phút và sau đó rửa vài lần với nước khử ion và để ráo nước tự nhiên. Vật liệu sau khi tái sinh có thể sử dụng lại như vật liệu mới, cụ thể sau khi

tái sinh thể hiện vẫn duy trì khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi sau ít nhất 10 chu kỳ hấp phụ-hoàn nguyên.

#### Thảo luận

Vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> theo sáng chế cho hiệu quả loại bỏ muối cao với dung lượng hấp phụ 250 mg muối/g AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Vật liệu này có khả năng hấp phụ clorua (Cl<sup>-</sup>), sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), phosphat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) và các anion khác trong mẫu nước nhiễm mặn thực tế.

Khả năng tái sử dụng của vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là rất tốt, đã được thử nghiệm là có khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi sau ít nhất 10 chu kỳ hấp phụ-hoàn nguyên.

#### Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Sáng chế đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit trên nền nhựa trao đổi anion (còn gọi là AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) để hấp phụ và loại bỏ muối trong nước nhiễm mặn. Vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> theo sáng chế được tổng hợp đơn giản bằng phương pháp trao đổi ion kết hợp oxit hóa ion bismut ở điều kiện nhiệt độ phòng và không sử dụng hóa chất độc hại, đồng thời vật liệu này lại có khả năng hấp phụ muối cao và khả năng tái sinh nhiều lần mà vẫn giữ được khả năng hấp phụ muối gần như không thay đổi. Do đó, vật liệu AR@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là hữu ích để được ứng dụng trong việc loại bỏ muối trong mẫu nước nhiễm mặn hay ngọt hóa nước nhiễm mặn.



### Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano bismut (hydro)oxit, trong đó bismut (hydro)oxit là hỗn hợp của  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  và  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , trên nền nhựa trao đổi anion, trong đó nhựa trao đổi anion này là nhựa trao đổi anion thương mại Akualite A420 mà chứa liên kết chéo styren-divinylbenzen, để hấp thụ muối trong nước nhiễm mặn, quy trình này bao gồm các bước:

i) cho nhựa trao đổi anion vào dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  trong dung môi axit axetic, khuấy trộn trong khoảng thời gian thích hợp để quá trình trao đổi anion (giữa  $\text{Cl}^-$  và  $\text{NO}_3^-$ ) và hình thành kết tủa ( $\text{BiOCl}$ ) được diễn ra hoàn toàn, trong đó:

dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  trong dung môi axit axetic có nồng độ 4% khối lượng tính theo Bi;

tỷ lệ (g/mL) của nhựa trao đổi ion/dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  là 30/200; và

việc khuấy trộn được thực hiện trong thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút;

ii) tách nhựa trong bước i) bằng cách lọc thông thường, sau đó rửa sơ bộ nhựa này bằng nước khử ion (DI);

iii) ngâm và khuấy vật liệu nhựa này trong dung dịch NaOH 1M để tạo ra các hạt nano  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  trong các lỗ xốp và bề mặt xốp của nhựa, trong đó:

tỷ lệ (mL/g/mL) của dung dịch NaOH 1M/nhựa trao đổi ion/dung dịch  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  là 200/30/200;

bước khuấy được thực hiện trong thời gian 30 phút ở tốc độ khuấy trong khoảng từ 120 đến 200 vòng/phút;

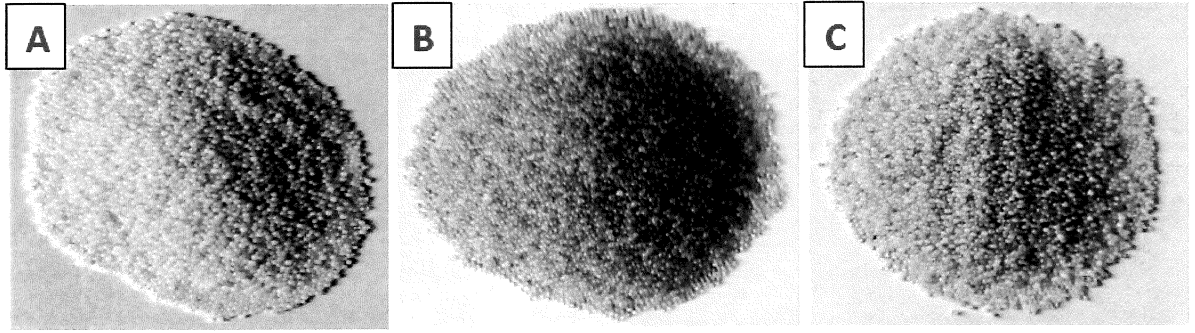
iv) rửa vật liệu thu được với nước DI nhiều lần, làm khô để thu được vật liệu.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bismut (hydro)oxit chủ yếu chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

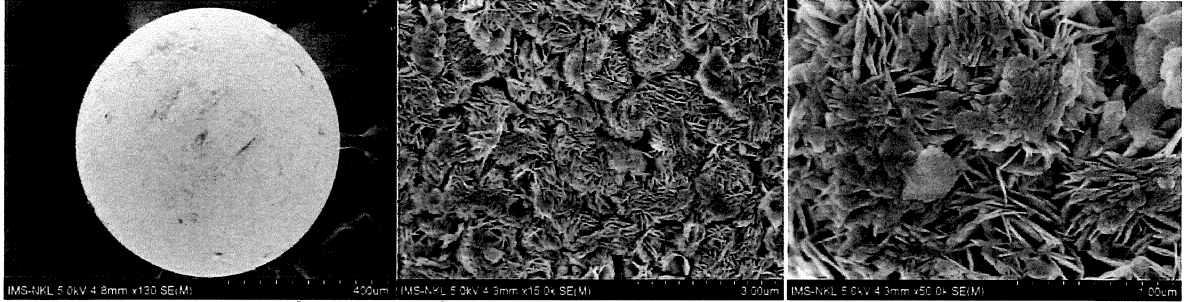
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 95%.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 96%.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 97%.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 98%.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bismut (hydro)oxit chứa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  với lượng ít nhất là 99%.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước tách nhựa của bước ii) được thực hiện bằng cách lọc thông thường sử dụng giấy lọc.
9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vật liệu sau khi được rửa với nước DI được để khô tự nhiên hoặc làm khô ở nhiệt độ phòng.



**Hình 1**



**Hình 2**