



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0002732

(51)⁷ **C05B 13/00; C05B 13/02**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00277

(22) 15/07/2019

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/09/2019 378A

(73) Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu (VN)

Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Thị Thu Hà (VN); Đỗ Thanh Hải (VN); Phạm Minh Tứ (VN); Phạm Văn Thành (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PHÂN LÂN TỪ PHÉ THẢI RẮN CHỨA PHOSPHO**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất phân lân từ phế thải rắn chứa phospho, trong đó phương pháp này bao gồm các bước trộn sơ bộ phế thải rắn chứa phospho với quặng apatit; và nghiền hỗn hợp trong thiết bị nghiền ba trục, thổi khí nóng từ đáy của máy nghiền trong suốt quá trình nghiền.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

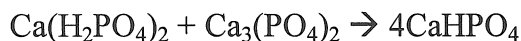
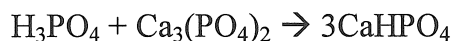
Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất phân lân từ chất phế thải rắn, đặc biệt là từ nguồn phế thải rắn chứa phospho của quá trình chế biến sâu apatit. Cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp chuyển hóa phế thải rắn chứa phospho (phế thải này được gọi là lân trắng và sau đây được viết tắt là LT), thành phân lân mà không phát sinh ra phế thải thứ cấp.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

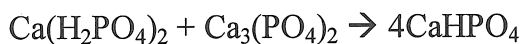
Nguồn khoáng sản apatit Việt Nam ở dạng florơ – apatit (công thức phân tử rút gọn $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) nên trong quá trình chuyển hóa thành axit phosphoric luôn tồn dư một lượng nhất định flo tồn tại dưới dạng axit HF trong sản phẩm axit phosphoric. Lượng axit HF này nếu không được xử lý tách khỏi axit phosphoric sẽ đi vào sản phẩm của quá trình trung hòa với CaCO_3 hoặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để kết tủa thành dạng CaF_2 .

Quá trình tách flo ra khỏi axit phosphoric sản xuất từ quặng apatit hiện nay tại các nhà máy sản xuất phụ gia thức ăn chăn nuôi là sử dụng CaCO_3 hoặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để kết tủa flo dưới dạng CaF_2 ở độ pH khoảng 2,5 – 3,0. Quá trình phản ứng tách loại flo ở giá trị độ pH này luôn kèm theo phản ứng phụ không mong muốn là tạo kết tủa $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sản phẩm phụ này được gọi là lân trắng tại các nhà máy sản xuất phụ gia thức ăn chăn nuôi.

Sản phẩm phụ lân trắng này có hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu cao (thông thường là trên 20%) nên hoàn toàn có thể sử dụng làm phân lân hoặc nguyên liệu lân để sản xuất phân bón hỗn hợp NPK. Tuy nhiên, hàm lượng axit phosphoric dư cao, dễ bị vón cục khi bảo quản hoặc khi gia công để tạo ra phân bón NPK nên lân trắng khó tiêu thụ. Để khắc phục nhược điểm này, lân trắng có thể được xử lý với đá tricanxi phosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ thông qua phản ứng:



Patent Mỹ số US 4177052 đã mô tả phương pháp sản xuất phân bón chứa dicanxi phosphat trực tiếp từ quặng phosphat thông qua quá trình hoạt hóa cơ học. Trong phương pháp này, quặng phosphat được nghiền đến cấp hạt 1 – 4mm, sau đó trộn với monocanxi phosphat và hoạt hóa bằng phương pháp nghiền với tốc độ trục nghiền 70 – 120 m/s. Theo phương pháp này, phản ứng hóa học giữa monocanxi phosphat và tricanxi phosphat:



được hoạt hóa và cung cấp năng lượng bằng năng lượng tạo ra do ma sát trong quá trình nghiền. Ưu điểm chính của phương pháp này là không phát sinh chất thải trong quá trình sản xuất, toàn bộ nguyên liệu là các sản phẩm thương mại (super lân và quặng phosphat), cách thức thực hiện không phức tạp, có thể tận dụng tối đa thành phần đá cacbonat trong quặng phosphat để sử dụng cho các vùng đất chua. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là hiệu suất chuyển hóa tricanxi phosphat thành dicanxi phosphat không cao.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp sản xuất phân lân từ chất thải rắn chứa phospho của quá trình chế biến sâu quặng apatit.

Một mục đích khác của giải pháp hữu ích là chuyển hóa trực tiếp quặng apatit thành phân lân cùng với quá trình xử lý chất thải rắn chứa phospho.

Để đạt mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất sử dụng quặng apatit loại cấp hạt nhỏ để xử lý và chế biến chất thải rắn chứa phospho thành phân lân. Phương pháp này bao gồm các bước trộn sơ bộ chất thải rắn chứa phospho sau khi sấy đến độ ẩm thích hợp nằm trong khoảng từ 3 đến 20%, với quặng apatit loại cấp hạt nhỏ, sau đó hỗn hợp được cấp vào máy nghiền ba trục, sử dụng khí nóng thổi từ dưới đáy lên để thu được sản phẩm sau quá trình chế biến.

Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất phân lân từ phế thải rắn chứa phospho bao gồm các bước:

Bước 1: trộn sơ bộ chất thải rắn chứa phospho sau khi đã được sấy khô đến độ ẩm nằm trong khoảng từ 3 đến 20% (khối lượng) với quặng apatit có độ ẩm nằm trong khoảng từ 3 đến 15% (khối lượng), trong đó lượng quặng apatit được trộn để xử lý phế

thải rắn chứa phospho chiếm 10 – 50% trọng lượng chất thải rắn chứa phospho (tính theo khối lượng quy khô).

Bước 2: nghiền hỗn hợp thu được từ bước 1 trong dòng khí nóng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C trong thời gian 10 đến 120 phút để thu được phân lân.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Thuật ngữ “quá trình chế biến sâu quặng apatit” sử dụng trong giải pháp hữu ích này là quá trình chế biến quặng apatit, sản xuất ra sản phẩm monocanxi phosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) và dicanxi phosphat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) làm phụ gia cho sản xuất thức ăn chăn nuôi. Quá trình chế biến gồm các bước chính: sản xuất axit phosphoric từ quặng apatit; tinh chế axit phosphoric để thu được axit phosphoric sạch; sản xuất monocanxi phosphat và dicanxi phosphat từ axit phosphoric sạch đã tinh chế và $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Thuật ngữ “chất thải rắn chứa phospho” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là chất thải thải ra từ quá trình sản xuất monocanxi phosphat - MCP, dicanxi phosphat - DCP, tricanxi phosphat - TCP từ quặng apatit, nó được tạo ra từ quá trình sử dụng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để tinh chế, tách các anion F^- , SO_4^{2-} ra khỏi axit phosphoric. Quá trình kết tủa CaF_2 , CaSO_4 kèm theo phản ứng phụ tạo kết tủa muối canxi phosphat giữa cation Ca^{2+} với anion PO_4^{3-} ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Để đảm bảo nồng độ thấp của anion F^- trong axit phosphoric thì lượng muối canxi phosphat kết tủa là tương đối lớn. Toàn bộ lượng các muối kết tủa tách ra từ axit phosphoric sau quá trình tinh chế là chất thải rắn chứa phospho.

Thuật ngữ “quặng apatit loại I” là một loại khoáng apatit Việt Nam với công thức rút gọn $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ có hàm lượng $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 32\%$ (khối lượng). Quặng apatit loại I có thể là quặng vụn được thải ra từ quá trình sơ chế nguyên liệu trong các nhà máy sản xuất phospho vàng.

Thuật ngữ “quặng apatit loại II” là một loại khoáng apatit Việt Nam có lẫn khoáng dolomit (công thức rút gọn là $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) và khoáng canxit (CaCO_3).

Thuật ngữ “quặng apatit loại III” là một loại khoáng apatit Việt Nam có lẫn khoáng quarzit (SiO_2).

Thuật ngữ “hàm lượng P_2O_5 ” là một đại lượng đặc trưng cho hàm lượng phospho có muối phosphat, hàm lượng phospho được quy đổi theo hàm lượng P_2O_5 .

Thuật ngữ “hàm lượng P_2O_5 tổng” là tổng toàn bộ lượng phospho có mặt.

Thuật ngữ “hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu” là lượng phospho có thể tan được trong dung dịch axit xitric 1%.

Phương pháp sản xuất phân lân từ phế thải rắn chứa phospho

Phế thải rắn chứa phospho (hàm lượng P_2O_5 thể hiện trong bảng 1) với độ ẩm thích hợp nằm trong khoảng 3 – 20% (khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng 5 – 15% (khối lượng), thích hợp nhất là nằm trong khoảng 10 – 15% (khối lượng) được trộn sơ bộ với quặng apatit (hàm lượng P_2O_5 thể hiện trong bảng 1). Độ ẩm quặng apatit thích hợp là nằm trong khoảng 3 – 15% (khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng 5 – 12% (khối lượng), thích hợp nhất là nằm trong khoảng 7 – 10% (khối lượng). Lượng quặng apatit sử dụng so với tổng khối lượng chất thải rắn chứa phospho thích hợp nằm trong khoảng 10 – 50% (khối lượng), thích hợp hơn là nằm trong khoảng 15 – 40% khối lượng, thích hợp nhất là nằm trong khoảng 20 – 30% (khối lượng).

Hỗn hợp nguyên liệu được nghiền trong máy nghiền 3 trục và thổi khí nóng từ đáy máy nghiền. Nhiệt độ dòng khí nóng thích hợp nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C, thích hợp hơn là trong khoảng từ 60 đến 80°C, thích hợp nhất là trong khoảng từ 70 đến 80°C. Thời gian nghiền thích hợp là 10 – 120 phút, thích hợp hơn là trong khoảng 10 – 90 phút, thích hợp nhất là trong khoảng 30 – 60 phút. Độ ẩm của nguyên liệu trong suốt quá trình nghiền được duy trì trong khoảng 7 – 15% (khối lượng).

Sau quá trình nghiền, sản phẩm thu được đạt yêu cầu sử dụng làm phân lân.

Bảng 1. Hàm lượng P_2O_5 tổng và P_2O_5 hữu hiệu trong nguyên liệu phế thải chứa phospho và quặng apatit loại I

Nguyên liệu	P_2O_5 tổng số (%kl)	P_2O_5 hữu hiệu (%kl)
Phế thải rắn chứa phospho	37	25
Quặng apatit loại I	32	1

Quặng apatit loại II	24	0
Quặng apatit loại III	20	0

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa nhưng không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Ví dụ 1

Bước 1: Cho 700g (quy khô) phế thải chứa phospho có độ ẩm 15% trộn sơ bộ với 300g (quy khô) quặng apatit loại I có độ ẩm 10%. Sau khi trộn sơ bộ, hàm lượng P_2O_5 tổng của hỗn hợp là 35,5% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của hỗn hợp là 17,8% (khối lượng).

Bước 2: Cho hỗn hợp sau khi trộn ở bước 1 vào máy nghiền và nghiền trong dòng khí nóng 70°C trong 30 phút. Kết quả sau quá trình nghiền, thu được 1000g (quy khô) sản phẩm phân lân không bị vón cục, hàm lượng P_2O_5 tổng là 35,5% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu là 21,6% (khối lượng). Sản phẩm phân lân có độ ẩm 10% (khối lượng).

Ví dụ 2

Bước 1: Cho 700g (quy khô) phế thải chứa phospho có độ ẩm 15% trộn sơ bộ với 300g (quy khô) quặng apatit loại II có độ ẩm 7%. Sau khi trộn sơ bộ, hàm lượng P_2O_5 tổng của hỗn hợp là 33,1% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của hỗn hợp là 17,5% (khối lượng).

Bước 2: Cho hỗn hợp sau khi trộn ở bước 1 vào máy nghiền và nghiền trong dòng khí nóng 70°C trong 30 phút. Kết quả sau quá trình nghiền, thu được 1000g (quy khô) sản phẩm phân lân không bị vón cục, hàm lượng P_2O_5 tổng là 33,1% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu là 18,9% (khối lượng). Sản phẩm phân lân có độ ẩm 9% (khối lượng).

Ví dụ 3

Bước 1: Cho 700g (quy khô) phế thải chứa phospho có độ ẩm 15% trộn sơ bộ với 300g (quy khô) quặng apatit loại III có độ ẩm 10%. Sau khi trộn sơ bộ, hàm lượng P_2O_5 tổng của hỗn hợp là 31,9% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của hỗn hợp là 17,5% (khối lượng).

Bước 2: Cho hỗn hợp sau khi trộn ở bước 1 vào máy nghiền và nghiền trong dòng khí nóng 70°C trong 30 phút. Kết quả sau quá trình nghiền, thu được 1000g (quy khô) sản phẩm phân lân không bị vón cục, hàm lượng P_2O_5 tổng là 31,9% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu là 20,2% (khối lượng). Sản phẩm phân lân có độ ẩm 10% (khối lượng).

Ví dụ 4

Bước 1: Cho 700g (quy khô) phế thải chứa phospho có độ ẩm 15% trộn sơ bộ với 150g (quy khô) quặng apatit loại I có độ ẩm 10% và 150g (quy khô) quặng apatit loại II có độ ẩm 7%. Sau khi trộn sơ bộ, hàm lượng P_2O_5 tổng của hỗn hợp là 34,3% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của hỗn hợp là 17,6% (khối lượng).

Bước 2: Cho hỗn hợp sau khi trộn ở bước 1 vào máy nghiền và nghiền trong dòng khí nóng 70°C trong 30 phút. Kết quả sau quá trình nghiền, thu được 1000g (quy khô) sản phẩm phân lân không bị vón cục, hàm lượng P_2O_5 tổng là 34,3% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu là 19,8% (khối lượng). Sản phẩm phân lân có độ ẩm 10% (khối lượng).

Ví dụ 5

Bước 1: Cho 700g (quy khô) phế thải chứa phospho có độ ẩm 15% trộn sơ bộ với 150g (quy khô) quặng apatit loại I có độ ẩm 10% và 150g (quy khô) quặng apatit loại III có độ ẩm 10%. Sau khi trộn sơ bộ, hàm lượng P_2O_5 tổng của hỗn hợp là 33,7% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của hỗn hợp là 17,6% (khối lượng).

Bước 2: Cho hỗn hợp sau khi trộn ở bước 1 vào máy nghiền và nghiền trong dòng khí nóng 70°C trong 30 phút. Kết quả sau quá trình nghiền, thu được 1000g (quy khô) sản phẩm phân lân không bị vón cục, hàm lượng P_2O_5 tổng là 33,7% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu là 20,9% (khối lượng). Sản phẩm phân lân có độ ẩm 10% (khối lượng).

Ví dụ 6

Bước 1: Cho 700g (quy khô) phế thải chứa phospho có độ ẩm 15% trộn sơ bộ với 150g (quy khô) quặng apatit loại II có độ ẩm 7% và 150g (quy khô) quặng apatit loại III có độ ẩm 10%. Sau khi trộn sơ bộ, hàm lượng P_2O_5 tổng của hỗn hợp là 32,5% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của hỗn hợp là 17,5% (khối lượng).

Bước 2: Cho hỗn hợp sau khi trộn ở bước 1 vào máy nghiền và nghiền trong dòng khí nóng 70°C trong 30 phút. Kết quả sau quá trình nghiền, thu được 1000g (quy khô) sản phẩm phân lân không bị vón cục, hàm lượng P_2O_5 tổng là 32,5% (khối lượng), hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu là 18,1% (khối lượng). Sản phẩm phân lân có độ ẩm 10% (khối lượng).

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất được phân lân từ chất thải rắn chứa phospho và các nguồn quặng apatit khác nhau. Sản phẩm phân lân với hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu cao, có thể sử dụng bón trực tiếp cho cây trồng hoặc sử dụng làm nguyên liệu trong sản xuất phân bón hỗn hợp NPK.

Phương pháp sản xuất phân lân từ chất thải rắn chứa phospho sẽ giảm phát thải rắn gây ô nhiễm môi trường, tăng thêm doanh thu và lợi nhuận cho các nhà máy chế biến sâu quặng apatit.

Một lợi ích nữa của giải pháp hữu ích là đã sử dụng được trực tiếp nguồn quặng apatit loại I vụn là loại quặng thải ra trong quá trình sản xuất phospho vàng để sản xuất được phân lân. Như vậy, toàn bộ đầu vào sản xuất đều là chất thải, sản phẩm đầu ra là phân lân, hơn nữa, toàn bộ quá trình sản xuất không phát sinh chất thải thứ cấp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất phân lân từ phế thải rắn chứa phospho bao gồm các bước:

bước 1: trộn sơ bộ chất thải rắn chứa phospho sau khi đã được sấy khô đến độ ẩm nằm trong khoảng từ 3 đến 20% (khối lượng) với quặng apatit có độ ẩm nằm trong khoảng từ 3 đến 15% (khối lượng), trong đó lượng quặng apatit được trộn để xử lý phế thải rắn chứa phospho chiếm 10 – 50% trọng lượng chất thải rắn chứa phospho (tính theo khối lượng quy khô); và

bước 2: nghiền hỗn hợp thu được từ bước 1 trong dòng khí nóng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C, thời gian nghiền nằm trong khoảng 10 – 120 phút, để thu được phân lân.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, quặng apatit sử dụng là quặng apatit loại I vụn được thải ra từ quá trình sơ chế nguyên liệu trong các nhà máy sản xuất phospho vàng.

3. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, quặng apatit sử dụng là quặng apatit loại I, loại II hoặc loại III.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, sử dụng dòng khí nóng có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 90°C thổi từ đáy trong quá trình nghiền.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, thời gian nghiền thích hợp hơn là nằm trong khoảng 10 – 90 phút, thích hợp nhất là nằm trong khoảng 30 – 60 phút.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, phế thải rắn chứa phospho là phế thải của quá trình chế biến sâu quặng apatit.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, luôn duy trì độ ẩm của nguyên liệu trong suốt quá trình nghiền trong khoảng 7 – 15% (khối lượng).