



(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)



1-0035068

(51)⁷ C01B 25/22; C04B 11/26; C01F 11/46; (13) B
C01B 25/231; C01B 25/32

(21) 1-2018-05729

(22) 22/06/2017

(86) PCT/EP2017/065371 22/06/2017

(87) WO 2017/220718 28/12/2017

(30) 2016/5463 23/06/2016 BE

(45) 27/03/2023 420

(43) 27/05/2019 374A

(73) PRAYON TECHNOLOGIES (BE)

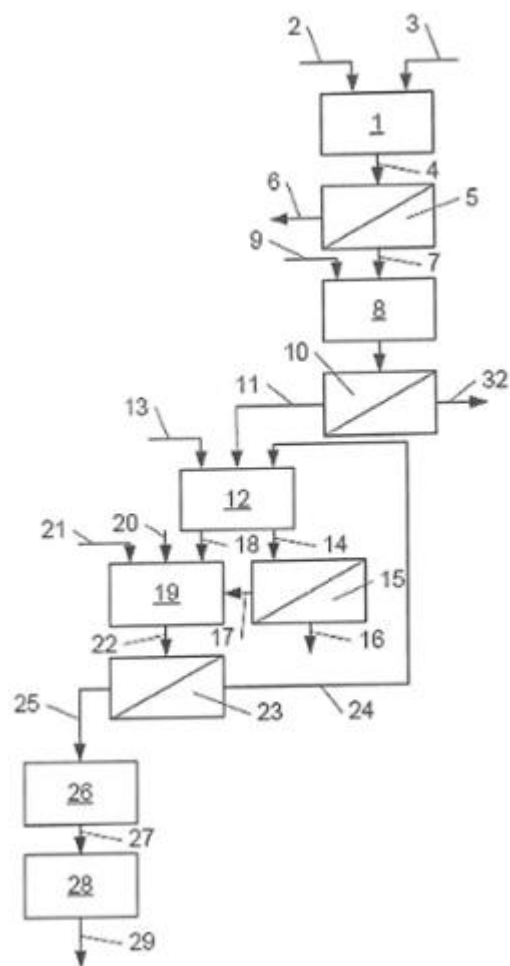
Rue Joseph Wauters, 144 4480 Engis, Belgium

(72) Thomas HENRY (BE); Tibaut THEYS (BE).

(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) PHƯƠNG PHÁP TẠO RA CANXI SULFAT

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra canxi sulfat, trong đó phương pháp này bao gồm bước tạo ra canxi monohydro phosphat (DCP) bằng cách cho axit ăn mòn nguồn phosphat, hòa tan DCP đã phân lập bằng axit sulfuric trong các điều kiện dẫn đến sự tạo ra vữa thạch cao thứ nhất tạo huyền phù trong pha nước có tính axit có hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn hoặc bằng 1,5% và hàm lượng P_2O_5 tự do, chuyển hoá ít nhất một phần vữa thứ nhất này bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn 80°C và có thể bổ sung axit sulfuric, với sự hoà tan tinh thể thạch cao và kết tinh lại canxi sulfat đã hoà tan trong vữa thứ hai chứa tinh thể α -canxi sulfat hemihydrat tạo huyền phù trong pha nước dựa trên axit phosphoric, trong đó hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 10% trọng lượng và sự phân tách giữa pha nước và bánh lọc dựa trên α -canxi sulfat hemihydrat đặc biệt tinh khiết.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra canxi sulfat.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong một khoảng thời gian dài, đã biết các phương pháp khác nhau được sử dụng để tạo ra axit phosphoric bằng quy trình ướt bao gồm việc cho axit sulfuric ăn mòn trên vật liệu phosphat thô, như quặng phosphat và các đá phosphat khác nhau. Các phương pháp này tạo ra nhiều sản phẩm phụ mà có mặt ở dạng canxi sulfat. Phụ thuộc vào các điều kiện áp dụng trong phương pháp này, thu được canxi sulfat, theo cách đã biết, ở dạng dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cũng được gọi là thạch cao, hemihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ hoặc thậm chí là anhydrit CaSO_4 . Các sản phẩm thứ cấp này thường kém ổn định hoặc thậm chí không thể thu hồi được do chất lượng không đạt yêu cầu của chúng.

Nói chung, trong các phương pháp sản xuất axit phosphoric được gọi là ăn mòn axit sulfuric cổ điển, thu được thạch cao, bên cạnh axit phosphoric có hiệu quả chiết xuất P_2O_5 hiệu suất thấp, thạch cao này có độ tinh khiết thấp và cụ thể là vẫn chứa lượng P_2O_5 không chấp nhận được trong tinh thể thạch cao để người thợ trát vữa sử dụng nó. Ở một số địa điểm sản xuất, thạch cao này được xử lý hoàn toàn và đơn giản, cụ thể là xử lý chôn lấp.

Khi bánh lọc dựa trên canxi sulfat hemihydrat thu được khi kết thúc quy trình sản xuất axit phosphoric, bánh lọc này thường được đánh đông để tái hydrat hóa bằng cách sử dụng nước ngâm tẩm hoặc thậm chí được nghiền bột trực tiếp trong môi trường nước, do đó làm biến đổi nó thành dạng canxi sulfat dihydrat. Tiếp theo, thạch cao này được sử dụng trong các ứng dụng giá trị gia tăng thấp khác nhau, ví dụ trong xi măng. Đôi khi, nó được làm khô trong các điều kiện được thiết kế để tái sản xuất hemihydrat, mà khiến cho loại xử lý này đặc biệt đắt. Tuy nhiên, canxi sulfat này vẫn không phù hợp để sử dụng trong các lĩnh vực cần phải có độ tinh khiết cao, ví dụ để sản xuất tấm vữa, sản phẩm đúc khuôn, v.v..

Để khắc phục tình trạng này, các phương pháp khác nhau đã được đề xuất để tinh chế canxi sulfat thu được cuối cùng, ví dụ bằng cách sử dụng quy trình rửa cẩn thận bánh được tháo ra khỏi bộ lọc, cụ thể là bằng cách ngâm chiết sử dụng axit sulfuric.

Cũng đã biết các phương pháp sản xuất axit phosphoric mà trước tiên bao gồm bước xử lý đá để chiết xuất phosphat. Các phương pháp này bao gồm các bước:

- tạo ra canxi monohydro phosphat (DCP hoặc dicanxi phosphat) bằng cách
- cho axit ăn mòn trong môi trường nước chứa nguồn phosphat với sự hình thành bột bao gồm pha nước chứa canxi phosphat hoà tan trong nước và pha rắn chứa các tạp chất,
- phân tách pha nước,
- làm trung hoà pha nước bằng cách làm trung hoà hợp chất canxi với sự kết tủa canxi monohydro phosphat trong dung dịch nước, và
- phân lập canxi monohydro phosphat kết tủa khỏi dung dịch nước, và
- hòa tan canxi monohydro phosphat đã phân lập trong môi trường nước bằng axit sulfuric trong các điều kiện dẫn đến sự tạo ra vữa chứa tinh thể canxi sulfat dihydrat tạo huyền phù trong pha nước có tính axit có hàm lượng P_2O_5 tự do (xem ví dụ các công bố đơn quốc tế số WO2010/043262, WO2015/082468, patent Mỹ số US2013970 và US4088738).

Công bố đơn quốc tế số WO2010/043262 bộc lộ quy trình tạo ra axit phosphoric tinh khiết cao nhưng rất phức tạp. Trong một trong số các bước của nó, canxi monohydro phosphat được ăn mòn bởi nồng độ axit sulfuric rất mạnh trong vữa ăn mòn và trong các điều kiện mà tạo ra nồng độ axit phosphoric yếu ở giai đoạn này và thạch cao được loại bỏ ngay lập tức.

Phương pháp theo công bố đơn quốc tế số WO2015/082468 đề cập đến việc tạo ra phosphat dự định dùng cho các mục đích nông nghiệp hoặc nông nghiệp thực phẩm. Công bố này bộc lộ bước hòa tan canxi monohydro phosphat, mà dẫn đến việc tạo ra canxi sulfat dihydrat. Sản phẩm này được tạo ra trực tiếp trong quá trình hòa tan, nghĩa là

có hàm lượng P_2O_5 không thoả mãn mà được đồng kết tinh trong tinh thể thạch cao hoặc nó được tạo ra từ canxi sulfat hemihydrat, thu được trong quá trình hòa tan, mà được chuyển hoá ngay thành thạch cao. Quá trình chuyển hoá này diễn ra bằng cách xử lý hemihydrat bằng axit clohydric hoặc có thể với axit sulfuric, mà dẫn đến mức tiêu thụ axit cao và tạo ra canxi sulfat có mức axit cao không mong muốn. Cũng đã biết rằng các phương pháp được thực hiện trong các điều kiện dẫn đến sự tạo ra hemihydrat trong bước ăn mòn axit sulfuric có hiệu quả chiết xuất P_2O_5 thấp, mà thấp hơn mức thu được bằng các phương pháp ăn mòn axit sulfuric thông thường.

Patent Mỹ số US2013970 bộc lộ phương pháp tạo ra axit phosphoric, như được mô tả trên đây, có các hạn chế về bao nang P_2O_5 quan trọng trong tinh thể thạch cao được tạo ra trong quá trình ăn mòn axit sulfuric, mà khiến cho nó không phù hợp để người thợ trát vữa sử dụng.

Phương pháp theo patent Mỹ số US4088738 bao gồm bước ăn mòn rất phức tạp canxi monohydro phosphat bởi hỗn hợp rất loãng gồm axit phosphoric và axit sulfuric với các bước lặp lại. Trong môi trường dạng lỏng được tạo ra bởi hỗn hợp này, canxi monohydro phosphat đã tạo ra trước được bổ sung vào theo các phần, tiếp theo một phần hỗn hợp này được thu hồi hoàn toàn và được lọc và làm tuần hoàn axit phosphoric thu được trong môi trường dạng lỏng, trong khi các phần nhỏ axit sulfuric được bổ sung liên tiếp vào hỗn hợp này. Các quá trình vận hành này được lặp lại cho đến khi thu được nồng độ axit phosphoric mạnh. Phần cặn lọc được cấu thành từ thạch cao.

Tất cả các phương pháp theo giải pháp kỹ thuật đã biết cho phép tạo ra thạch cao tại thời điểm đã nêu trong quy trình của chúng, thạch cao này là sản phẩm mà có giá trị trực tiếp thấp. Hơn nữa, bốn phương pháp này tiêu thụ lượng axit đáng kể, cụ thể là axit sulfuric, mà làm gia tăng chi phí công nghiệp và dẫn đến sự ăn mòn liên quan đến thiết bị được sử dụng.

Trong thực tế, vẫn có nhu cầu, đối với người thợ trát vữa, đối với canxi sulfat mà không chỉ có độ tinh khiết cao, mà còn có cả chất lượng cho phép nó sẽ được sử dụng trong các lĩnh vực chính xác, như để sản xuất tấm vữa, đúc thạch cao hoặc các ứng dụng cần phải có vật liệu có độ bền cơ học cao. Các đặc tính cần đạt được đặc biệt là độ bền

nén, độ bền uốn cũng như trong quá trình đông cứng. Đối với các ứng dụng như vậy, người thợ trát vữa sử dụng canxi sulfat riêng biệt: α -canxi sulfat hemihydrat.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp tạo ra α -canxi sulfat hemihydrat mà có độ tinh khiết hoá học cao và mà có thể được sử dụng trực tiếp bởi người thợ trát vữa, cụ thể là để sản xuất các sản phẩm có độ tinh khiết cao và chất lượng kết lắng và độ bền cơ học tốt. Do đó, cần phải thu được sulfat như vậy mà không ảnh hưởng bất lợi đến việc tạo ra kết hợp axit phosphoric và cụ thể là hiệu quả chiết xuất P_2O_5 trong quá trình ăn mòn vật liệu phosphat.

Do đó, vấn đề này đã được giải quyết bằng cách đề xuất phương pháp tạo ra canxi sulfat, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- tạo ra canxi monohydro phosphat bằng cách:
- cho axit ăn mòn trong môi trường nước chứa nguồn phosphat với sự tạo ra bột bao gồm pha nước chứa canxi phosphat hoà tan trong nước và pha rắn chứa các tạp chất,
- phân tách pha nước,
- làm trung hoà pha trong nước bằng cách làm trung hoà hợp chất canxi với sự kết tủa canxi monohydro phosphat trong dung dịch nước, và
- phân lập canxi monohydro phosphat kết tủa ra khỏi dung dịch nước, và
- hòa tan canxi monohydro phosphat đã phân tách trong môi trường nước bởi axit sulfuric trong các điều kiện dẫn đến sự tạo ra vữa thứ nhất chứa tinh thể canxi sulfat dihydrat tạo huyền phù trong pha nước có tính axit có hàm lượng P_2O_5 tự do.

Theo sáng chế, bước hòa tan được thực hiện để thu được, trong vữa thứ nhất, hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn hoặc bằng 1,5% trọng lượng vữa thứ nhất và phương pháp này còn bao gồm các bước:

- chuyển hoá ít nhất một phần vữa thứ nhất này bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn $80^\circ C$ và có thể bổ sung axit sulfuric, nhờ đó hoà tan tinh thể canxi sulfat

dihydrat và kết tinh lại canxi sulfat đã hoà tan tạo ra vữa thứ hai chứa tinh thể α -canxi sulfat hemihydrat tạo huyền phù trong pha nước dựa trên axit phosphoric, trong đó hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 10% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 8% trọng lượng, cụ thể là nhỏ hơn 5% trọng lượng vữa thứ nhất, và

- phân tách, trong vữa thứ hai, giữa pha nước dựa trên axit phosphoric và bánh lọc dựa trên α -canxi sulfat hemihydrat.

Phương pháp này có ưu điểm là diễn ra đồng thời đến bước hòa tan sulfuric trên vật liệu phosphat mà từ đó nhiều tạp chất đã được loại bỏ và thu được hiệu quả chiết xuất P_2O_5 hữu hiệu. Thực vậy, trong quá trình chuyển hoá, P_2O_5 đồng kết tinh trong tinh thể thạch cao được thu hồi, mà tạo ra canxi sulfat có hàm lượng P_2O_5 nhỏ hơn 0,6% trọng lượng. Các điều kiện chuyển hoá là sao cho thu được sản phẩm cuối cùng tìm kiếm, α -canxi sulfat hemihydrat. Việc này không cần phải có quá trình tinh chế tiếp theo.

Tốt hơn là, phương pháp này còn bao gồm bước làm khô và nghiền α -canxi sulfat hemihydrat đã phân tách. Sau khi làm khô và nghiền đến kích cỡ hạt yêu cầu, sau đó có thể được sử dụng trực tiếp bởi người thợ trát vữa.

Nguồn phosphat được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế có thể là vật liệu bất kỳ chứa hàm lượng đáng kể P_2O_5 , ví dụ quặng phosphat, đá phosphat, tro, bùn của nhà máy xử lý nước thải, xương, phân lợn, hỗn hợp của chúng và các vật liệu tương tự.

Axit cần được sử dụng để ăn mòn nguồn phosphat trong môi trường nước có thể là axit phosphoric, axit clohydric, axit nitric, axit sulfuric hoặc hỗn hợp của chúng. Pha rắn đã phân tách từ bột chứa lượng tạp chất kim loại cao, cụ thể là kim loại nặng, các nguyên tố phóng xạ hoặc các vật liệu trơ không hoà tan. Pha nước đã phân tách từ bột chứa canxi phosphat hoà tan trong nước, nghĩa là canxi dihydro phosphat (MCP hoặc monocanxi phosphat), cũng như các muối không hoà tan mà phụ thuộc vào axit được sử dụng, ví dụ canxi clorua, canxi nitrat và các sản phẩm tương tự.

Việc làm trung hoà hợp chất canxi được sử dụng để làm trung hoà pha nước chứa canxi phosphat hoà tan trong nước tốt hơn là vôi nung hoặc vôi tôi, canxi cacbonat hoặc muối canxi khác có tác dụng làm trung hoà. Việc làm trung hoà tốt hơn là được thực hiện ở độ pH được chọn sao cho canxi monohydro phosphat kết tủa, trong khi các muối của

một hoặc nhiều axit áp dụng vẫn còn trong dung dịch. Tốt hơn là, độ pH này nằm trong khoảng từ 2,5 đến 4.

α -canxi sulfat hemihydrat thu được trong bánh lọc cuối cùng chứa nước ngậm tẩm nằm trong khoảng từ 10 đến 25% trọng lượng. Do đó, tốt hơn là, hemihydrat phải được làm khô trực tiếp để ngăn không cho quá trình khử hydrat hoá bất kỳ thành dạng dihydrat. Tốt hơn là, α -canxi sulfat có hàm lượng nước kết tinh nằm trong khoảng từ 6,2% đến 1,5% trọng lượng sau khi làm khô. Tốt hơn là, hàm lượng nước của canxi sulfat hemihydrat thu được sau khi làm khô là 6,2%.

Do đó, bước nghiền α -canxi sulfat hemihydrat đã làm khô được thực hiện phụ thuộc vào các đặc tính về tốc độ kết lắng hoặc độ bền cơ học mong muốn bởi người dùng. Bước nghiền và bước làm khô có thể diễn ra đồng thời hoặc theo cách riêng biệt. Nếu sản phẩm α -canxi sulfat hemihydrat có độ axit dư, có thể cần phải làm trung hoà nó, cụ thể là bằng cách bổ sung tác nhân làm trung hoà, như oxit, hydroxit hoặc canxi cacbonat hoặc hỗn hợp của chúng. Các chất phụ gia cần để sản xuất vữa cũng có thể được bổ sung vào canxi sulfat này.

Theo sáng chế, việc hòa tan được thực hiện trong các điều kiện dẫn đến sự tạo ra thạch cao trong vữa thứ nhất. Theo các điều kiện này, vữa thứ nhất có hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn hoặc bằng 1,5% trọng lượng, mà tốt hơn là hàm lượng thấp.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, bước hòa tan bởi axit sulfuric được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ cao hơn 65°C đến thấp hơn 75°C , tốt hơn là ở khoảng 70°C , ở hàm lượng P_2O_5 tự do trong pha nước có tính axit nằm trong khoảng từ 30 đến 38% trọng lượng vữa thứ nhất và ở hàm lượng SO_3 tự do trong pha nước có tính axit này lớn hơn 0,5% trọng lượng vữa thứ nhất, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2% trọng lượng, tốt hơn là khoảng 1% trọng lượng. Trong các điều kiện này, canxi sulfat thu được được tạo ra từ thạch cao, mà được kết tinh bằng cách bao nang đồng thời các trị số P_2O_5 mà không chấp nhận được đối với người thợ trát vữa. P_2O_5 được giải phóng trong bước chuyển hoá, trong đó thạch cao được hoà tan và hemihydrat kết tinh trong vữa thứ hai do đó có thể có hàm lượng P_2O_5 nhỏ hơn 0,6% trọng lượng.

Theo phương án như vậy, phương pháp này còn có thể bao gồm, trước bước chuyển hoá, các bước:

- chia vữa thứ nhất thành phần thứ nhất và phần thứ hai, và
- lọc phần thứ nhất bằng việc tách axit phosphoric tạo ra, dưới dạng phần lọc và canxi sulfat dihydrat, dưới dạng bánh lọc, mà được trộn với phần thứ hai để được đưa vào bước chuyển hoá.

bước chuyển hoá này được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 85 đến 90°C, với axit sulfuric bổ sung, để thu được, trong pha nước dựa trên axit phosphoric của vữa thứ hai, hàm lượng SO_3 tự do lớn hơn 2% trọng lượng vữa thứ hai, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 6,5% trọng lượng.

Do đó, phương án này bao gồm bước lọc sau mỗi bước hòa tan và chuyển hoá. Thạch cao tạo ra bánh lọc thứ nhất được đưa vào phần vữa không lọc mà được đưa vào bước chuyển hoá và do đó tất cả canxi sulfat được phân tách trong quy trình này là ở dạng α -canxi sulfat hemihydrat tinh khiết và có thể được sử dụng ngay bởi người thợ trát vữa, tốt hơn là sau khi làm khô và nghiền đơn giản ở kích cỡ hạt định trước. Mặt khác, axit phosphoric được lọc trong bước lọc thứ nhất là axit tạo ra chất lượng cao. Tốt hơn là, pha nước dựa trên axit phosphoric được phân tách khỏi bánh lọc dựa trên α -canxi sulfat hemihydrat được tuần hoàn trong bước hòa tan nêu trên. Nó chứa hỗn hợp gồm axit phosphoric và axit sulfuric mà tốt hơn là thích hợp để sử dụng ở bước hòa tan.

Theo một phương án ưu tiên đặc biệt của sáng chế, bước hòa tan được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 90°C, ở nồng độ P_2O_5 tự do trong pha nước có tính axit nằm trong khoảng từ 38 đến 50% trọng lượng vữa thứ nhất và ở hàm lượng SO_3 tự do trong pha nước có tính axit nhỏ hơn 0,5% trọng lượng và nhiều hơn 0,05% trọng lượng vữa thứ nhất. Trong các điều kiện nhiệt độ và điều kiện nồng độ P_2O_5 , hemihydrat thường sẽ thu được. Tốt hơn là, bằng cách bổ sung axit sulfuric trong quá trình hòa tan trong các tỷ phần gần theo tỷ lượng, canxi sulfat dihydrat thu được một lần nữa.

Tốt hơn là, theo phương án này, việc chuyển hoá được thực hiện đối với tất cả vữa thứ nhất ở nhiệt độ bằng 90°C hoặc cao hơn, để thu được, trong pha nước dựa trên axit phosphoric của vữa thứ hai, hàm lượng P_2O_5 tự do nằm trong khoảng từ 35 đến 45%

trọng lượng và hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 2% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 1,0% trọng lượng và lớn hơn 0,1% trọng lượng, so với trọng lượng của vữa thứ hai, pha nước dựa trên axit phosphoric, sau bước phân tách, là axit phosphoric tạo ra. Bánh từ bước lọc duy nhất diễn ra đến bước chuyển hoá là α -canxi sulfat hemihydrat rất tinh khiết mà có thể được sử dụng trực tiếp, cụ thể là sau khi làm khô và nghiền đến kích cỡ hạt mong muốn.

Cần phải lưu ý rằng, theo phương án này, lượng rất nhỏ axit sulfuric có thể được bổ sung vào trong quá trình chuyển hoá. Có thể xảy ra rằng bước chuyển hoá không bao gồm việc bổ sung như vậy. Trong trường hợp bất kỳ, mức tiêu thụ axit sulfuric theo phương án của phương pháp này theo sáng chế là đặc biệt thấp.

Theo một số ứng dụng, phương pháp theo sáng chế cũng có thể được cho là còn bao gồm việc làm chín α -canxi sulfat hemihydrat đã phân tách để tạo ra β -canxi sulfat dihydrat. Bãi chứa α -canxi sulfat hemihydrat dần được tái hydrat hóa và do đó thạch cao dạng β thu được còn được làm khô tiếp.

Các phần mô tả chi tiết và các dấu hiệu khác của sáng chế có thể thu được từ các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Bây giờ, phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả theo cách chi tiết hơn, có dựa trên các hình vẽ kèm theo.

Trên các hình vẽ khác nhau, các phần tử giống nhau hoặc tương tự có cùng các số chỉ dẫn.

Fig. 1 thể hiện, ở dạng sơ đồ khối, ví dụ minh họa thực hiện phương pháp theo một phương án của sáng chế.

Fig. 2 thể hiện, theo cùng một cách này, ví dụ minh họa thực hiện phương pháp theo phương án khác của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phản minh hoạ được thể hiện trên Fig. 1 bao gồm bình phản ứng ăn mòn 1 mà trong đó đá phosphat đã nghiền 2 và axit mạnh 3, ví dụ axit clohydric được đưa vào. Các điều kiện sau được áp dụng trong bình phản ứng này:

Nhiệt độ: 50 đến 70°C

Thời gian ổn định: <1 giờ

Bột 4 thu được trong bình phản ứng 1 được tạo ra từ pha nước, trong đó canxi dihydro phosphat (MCP) và canxi clorua được hoà tan và pha rắn chứa tạp chất kim loại và nguyên tố phóng xạ có mặt trong đó. Hai pha này được phân tách trong thiết bị lọc 5. Các tạp chất được loại bỏ trong 6, trong khi pha nước 7 được làm trung hoà trong bể 8 bằng cách thêm tác nhân bazơ 9, ví dụ canxi cacbonat vào trong đó. Việc bổ sung này được kiểm soát để làm tăng độ pH để đạt đến trị số tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 3,0. Do đó, canxi monohydro phosphat (DCP) được tạo kết tủa, trong khi các muối khác, như canxi clorua, vẫn ở trạng thái không hoà tan. Tiếp theo, huyền phù thu được được chuyển vào thiết bị lọc 10, mà được sử dụng để phân tách, ở dạng rắn, canxi monohydro phosphat 11 khỏi dung dịch nước chứa canxi clorua 32, mà được loại bỏ để được sử dụng trong các lần xử lý khác hoặc để tuần hoàn.

Tiếp theo, canxi monohydro phosphat được bổ sung vào trong bình phản ứng hòa tan 12, trong đó nó được cho vào tác dụng của sulfuric bổ sung trong 13, ví dụ axit sulfuric ở nồng độ nằm trong khoảng từ 98 đến 99% trọng lượng. Phản ứng này là toả nhiệt và không cần phải hấp thu calo, nhưng đơn thuần là điều chỉnh nhiệt của bình phản ứng nhờ phương tiện đã biết.

Các điều kiện vận hành sau được áp dụng trong bình phản ứng này:

Nhiệt độ: từ >65 đến <75°C, tốt hơn là 70°C

%P₂O₅ tự do: từ 30 đến 38% trọng lượng

%SO₃ tự do: từ >0,5% đến 1,5% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,2%, cụ thể là 1,0% trọng lượng.

Thời gian ổn định: từ 2 đến 4 giờ, tốt hơn là 3 giờ.

Trong các điều kiện này, vữa thạch cao được tạo ra trong pha nước có tính axit có hàm lượng P_2O_5 tự do đáng kể. Phần thứ nhất 14 của vữa này được chuyển vào thiết bị lọc 15. Phần lọc 16 thu được là axit phosphoric tạo ra chất lượng cao và bánh lọc 17 tạo ra từ thạch cao được vận chuyển, dưới dạng phần thứ hai 18 của vữa từ bước hòa tan, vào bể chuyển hoá 19. Nhiệt độ được gia tăng trong bể này theo cách đã biết, ví dụ bằng cách bổ sung hơi nước vào 20 và lượng bổ sung nhỏ axit sulfuric được bổ sung vào môi trường phản ứng trong 21.

Các điều kiện vận hành sau được áp dụng trong bể chuyển hoá:

Nhiệt độ: $>80^{\circ}C$, tốt hơn là từ 85 đến $90^{\circ}C$

% P_2O_5 tự do: từ 24 đến 32% trọng lượng

% SO_3 tự do: từ 2 đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 5 đến 8,0% trọng lượng

Thời gian ổn định: từ 45 đến 90 phút, tốt hơn là 60 phút.

Trong các điều kiện này, canxi sulfat dihydrat được hoà tan, giải phóng trị số P_2O_5 mà nó chứa và được kết tinh lại ở dạng α -canxi sulfat hemihydrat đặc biệt nguyên chất và dễ lọc mà chỉ có hàm lượng P_2O_5 rất thấp.

Do đó, vữa thứ hai tạo ra 22 tiếp theo được chuyển vào thiết bị lọc 23. Phần lọc 24, tạo ra từ hỗn hợp gồm axit phosphoric và axit sulfuric, có thể được tuần hoàn trong bình phản ứng hòa tan 12. Bánh lọc được tạo ra từ α -canxi sulfat hemihydrat mà vẫn được thấm nước có thể được chuyển ngay vào 25 đến thiết bị làm khô 26, trong đó nó được làm khô sao cho tốt hơn là chứa không nhiều hơn 6,2% nước kết tủa, mà ngăn không cho nó trở nên bị tái hydrat hóa. Tiếp theo, hemihydrat đã làm khô được vận chuyển vào 27 đến thiết bị nghiền 28 (ví dụ máy nghiền cắt), mà từ đó sản phẩm đã nghiền đến kích cỡ hạt mong muốn có thể được chuyển vào 29 đến các ứng dụng mà ở đó nó có thể được thấm trực tiếp, cuối cùng với các chất phụ gia thích hợp khác nhau, để tạo ra các sản phẩm có các đặc tính cơ học phát triển đặc biệt.

Tốt hơn là, bước làm khô 26 và bước nghiền 28 có thể được thực hiện đồng thời trong máy nghiền khô; trong trường hợp này, không cần phải có thiết bị vận chuyển 27.

Cần phải hiểu rằng phương pháp này, mà được thể hiện như được thể hiện trong một quy trình, có thể diễn ra trực tiếp. Ví dụ, DCP đã phân tách có thể được lưu trữ trước khi được sử dụng ở bước hòa tan.

Fig. 2 thể hiện một phương pháp theo sáng chế mà, sau khi phân tách DCP, diễn ra theo cách thay thế. Do đó, một phần của phương pháp này diễn ra trong bình phản ứng hòa tan 12 có thể nhìn thấy được trên Fig. 1.

Theo phương án làm ví dụ, các điều kiện vận hành trong bình phản ứng hòa tan 12 là như sau:

Nhiệt độ: từ 70 đến 90°C, tốt hơn là từ 70 đến 80°C

%P₂O₅ tự do: từ 38 đến 50% trọng lượng

%SO₃ tự do: từ 0,05% đến <0,5% trọng lượng

Thời gian ổn định: từ 2 đến 4 giờ.

Ngạc nhiên là, vữa thạch cao được tạo ra trong các điều kiện này không được lọc và được chuyển toàn bộ vào 30 đến bể chuyển hoá 19.

Vữa được gia nhiệt, ví dụ nhờ hơi nước, trong 20 và một lượng nhỏ axit sulfuric có thể được bổ sung vào 21, tuy nhiên không hoàn toàn nhất thiết. Các điều kiện vận hành trong bể chuyển hoá 19 là như sau:

Nhiệt độ: >90°C, tốt hơn là từ 90 đến 105°C

%P₂O₅ tự do: từ 35% đến 45% trọng lượng

%SO₃ tự do: <2% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến <1,0% trọng lượng

Thời gian ổn định: từ 0,5 đến 1,5 giờ.

Vữa thứ hai 22 chứa α -canxi sulfat hemihydrat thu được theo cách này, mà sau đó được chuyển vào trong thiết bị lọc 23. Phần lọc 31 là axit phosphoric chất lượng rất cao, chứa hàm lượng cao P₂O₅, mà là axit tạo ra. Bánh lọc 25 được thấm nước, như theo

phương án làm ví dụ thứ nhất, được làm khô tiếp theo được nghiền để tạo ra α -canxi sulfat hemihydrat sẵn để sử dụng ngay.

Ví dụ thực hiện sáng chế

α -canxi sulfat hemihydrat đã được tạo ra trong các điều kiện vận hành của phương pháp được thể hiện trên Fig. 1.

Việc phân tích hoá học hai mẫu khô đã được thực hiện và được tổng kết trong bảng 1 dưới đây:

Bảng 1

Phân tích ở 250°C	Mẫu 1	Mẫu 2
P ₂ O ₅ , %	0,18	0,19
CaO, %	41,48	41,16
Al ₂ O ₃ , %	0,0364	0,0763
F, %	0,1188	0,0626
SiO ₂ , %	0,1550	0,1575
Fe ₂ O ₃ , %	0,0189	0,0187
MgO, %	<0,0050	<0,0050
Na ₂ O, %	0,0406	0,0468
K ₂ O, %	0,0563	0,1006
Th, ppm	<6,1500	<6,2500
Sr, %	0,0332	0,0525
Ti, ppm	22,5092	41,0467
U ₃ O ₈ , ppm	12,6691	<1,250
Cd, ppm	<0,615	<0,625
As, ppm	3,5670	0,3044
Pb, ppm	148,4894	160,0000
Hg, ppm	<0,123	<0,125
Tổng C, ppm	84,8708	85,0000

Bảng này thể hiện rằng α -canxi sulfat hemihydrat được tạo ra là đặc biệt tinh khiết, cụ thể là thích hợp để sử dụng bởi người thợ trát vữa.

Như được thể hiện, canxi sulfat hemihydrat chứa hàm lượng P₂O₅ rất thấp, mà là yêu cầu then chốt đối với người thợ trát vữa. Thực vậy, P₂O₅ là yếu tố mà cản trở thời gian kết lắng của xi măng và thạch cao.

Mặt khác, hàm lượng dư Na₂O được thể hiện thấp hơn rất nhiều 1.500ppm, thậm chí thấp hơn 500ppm, mà ưu tiên đặc biệt để sử dụng canxi sulfat trong tấm vữa thạch cao. Thực vậy, Na₂O có nhược điểm là gây ra sự bay màu canxi sulfat sau khi lắp đặt.

Tiếp theo, các thử nghiệm độ bền uốn đã được thực hiện theo phương pháp sau:

Các mẫu hemihydrat được phân tích trên đây đã được tái hydrat hóa theo quan điểm tạo ra thạch cao (tỷ lệ nước/canxi sulfat khoảng 0,34). Do đó, rót thạch cao được tạo ra theo cách này vào trong khuôn hình hộp chữ nhật (3,9 x 3,9 x 16,2cm). Khi được hoá rắn, tháo các mẫu thử nghiệm thạch cao ra khỏi khuôn và đưa vào thử nghiệm độ bền uốn. Đặt mỗi mẫu thử nghiệm dạng thanh lên ba điểm chịu tải và tác dụng ứng suất vào điểm giữa. Ứng suất dần được gia tăng cho đến khi mẫu thử thử nghiệm bị vỡ.

Các thử nghiệm độ bền uốn này đã được thực hiện sau các giai đoạn thời gian khác nhau sau quá trình đóng rắn và tháo khuôn đúc.

Bảng 2

Thời gian sau khi tháo khuôn đúc (ngày)	1	7	21
Độ bền uốn cong (MPa)	4,81	6,08	6,37

Do đó, các kết quả này thể hiện canxi sulfat hemihydrat có độ bền uốn cong lớn hơn 2,5MPa, tốt hơn là lớn hơn 4MPa.

Trong các thử nghiệm nén, các mẫu cũng thể hiện độ bền lớn hơn 5MPa, tốt hơn là lớn hơn 10MPa.

Cần phải hiểu rằng sáng chế không chỉ bị giới hạn ở phương án làm ví dụ được bộc lộ trên đây và các cải biến khác nhau có thể được tạo ra mà không chệch khỏi phạm vi bảo hộ của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo ra canxi sulfat, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- tạo ra canxi monohydro phosphat bằng cách:

+ cho axit ăn mòn trong môi trường nước chứa nguồn phosphat với sự hình thành bột bao gồm pha nước chứa canxi phosphat hoà tan trong nước và pha rắn chứa các tạp chất,

+ phân tách pha nước,

+ làm trung hoà pha nước bằng cách làm trung hoà hợp chất canxi với sự kết tủa canxi monohydro phosphat trong dung dịch nước, và

+ phân lập canxi monohydro phosphat kết tủa khỏi dung dịch nước, và

- hòa tan canxi monohydro phosphat đã phân lập trong môi trường nước bằng axit sulfuric trong các điều kiện dẫn đến sự tạo ra vữa thứ nhất chứa tinh thể canxi sulfat dihydrat tạo huyền phù trong pha nước có tính axit chứa P_2O_5 tự do,

đặc trưng ở chỗ bước hòa tan được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ cao hơn 65°C đến thấp hơn 75°C , ở hàm lượng P_2O_5 tự do trong pha nước có tính axit nằm trong khoảng từ 30 đến 38% trọng lượng vữa thứ nhất và ở hàm lượng SO_3 tự do trong pha nước có tính axit lớn hơn 0,5% trọng lượng vữa thứ nhất và nhỏ hơn hoặc bằng 1,5% trọng lượng vữa thứ nhất, và

trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

- chuyển hoá ít nhất một phần vữa thứ nhất bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn 80°C và có thể bổ sung axit sulfuric, nhờ đó hoà tan tinh thể canxi sulfat dihydrat và kết tinh lại canxi sulfat đã hoà tan để tạo ra vữa thứ hai chứa tinh thể α -canxi sulfat hemihydrat tạo huyền phù trong pha nước dựa trên axit phosphoric, mà hàm lượng của SO_3 tự do nhỏ hơn 10% trọng lượng vữa thứ hai, và

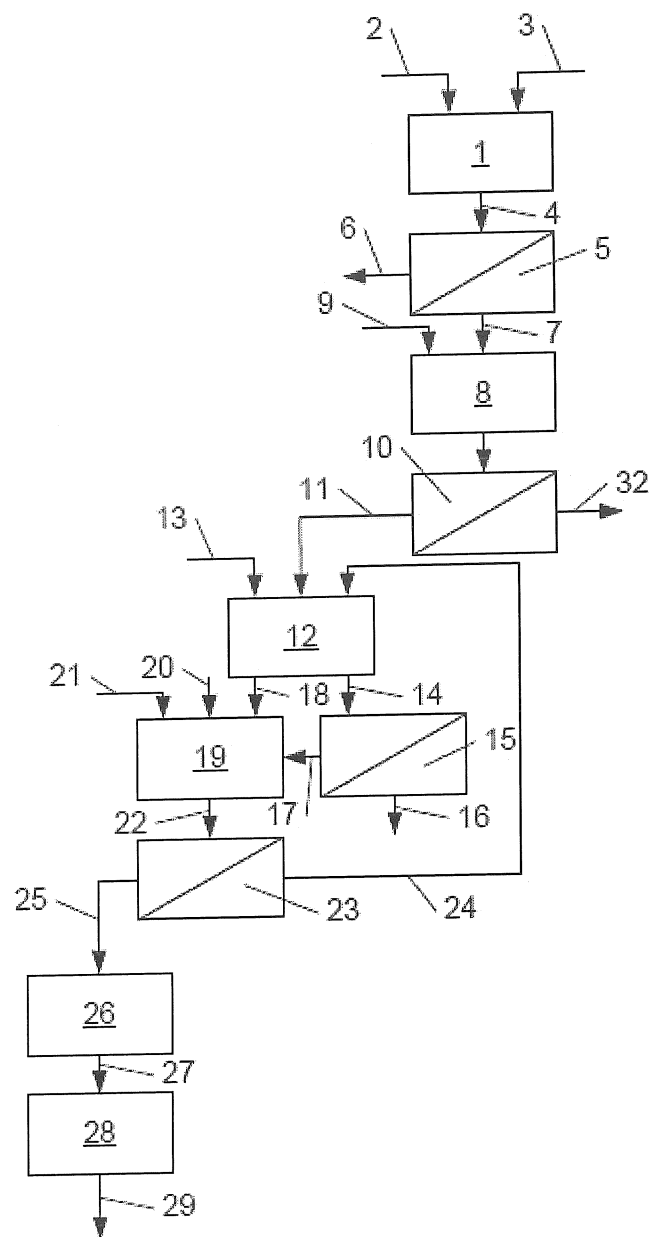
- phân tách, trong vữa thứ hai, pha nước dựa trên axit phosphoric khỏi bánh lọc dựa trên α -canxi sulfat hemihydrat.

2. Phương pháp tạo ra canxi sulfat theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm khô và nghiền α -canxi sulfat hemihydrat đã phân tách.
3. Phương pháp theo điểm 2, đặc trưng ở chỗ α -canxi sulfat hemihydrat đã làm khô chứa hàm lượng nước kết tinh nằm trong khoảng từ 6,2% đến 1,5% trọng lượng.
4. Phương pháp theo điểm 2 hoặc 3, đặc trưng ở chỗ bước nghiền và làm khô α -canxi sulfat hemihydrat đã phân tách diễn ra đồng thời hoặc riêng biệt.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, đặc trưng ở chỗ α -canxi sulfat hemihydrat đã phân tách có độ axit dư và trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm trung hoà độ axit dư này.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, đặc trưng ở chỗ hàm lượng SO_3 tự do trong pha nước dựa trên axit phosphoric ở bước chuyển hoá nhỏ hơn 8% trọng lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 5% trọng lượng vữa thứ hai.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, đặc trưng ở chỗ nguồn phosphat là quặng phosphat, đá phosphat, tro, bùn của nhà máy xử lý nước thải, xương, phân lợn hoặc hỗn hợp của chúng.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, đặc trưng ở chỗ phương pháp này còn bao gồm, trước bước chuyển hoá, các bước:
 - chia vữa thứ nhất thành phần thứ nhất và phần thứ hai, và
 - lọc phần thứ nhất bằng việc phân tách axit phosphoric tạo ra dưới dạng phân lọc, và canxi sulfat dihydrat dưới dạng bánh lọc, mà được trộn với phần thứ hai để được đưa vào bước chuyển hoá,
 và trong đó bước chuyển hoá được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 85 đến 90°C, với axit sulfuric bổ sung, để thu được, trong pha nước dựa trên axit phosphoric của vữa thứ hai, hàm lượng SO_3 tự do lớn hơn 2% trọng lượng vữa thứ hai.

9. Phương pháp theo điểm 8, đặc trưng ở chỗ pha nước dựa trên axit phosphoric được phân tách khỏi bánh lọc dựa trên α -canxi sulfat hemihydrat được tuần hoàn trong bước hòa tan.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và từ điểm 6 đến 9, đặc trưng ở chỗ phương pháp này còn bao gồm bước làm chín α -canxi sulfat hemihydrat đã phân tách để tạo ra β -canxi sulfat dihydrat.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, đặc trưng ở chỗ bước hòa tan và chuyển hoá diễn ra trong các bình phản ứng riêng biệt.

**Fig. 1**

