



(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



1-0036492

(51)⁸ C05B 7/00; C01B 25/238; C05B 11/00 (13) B

(21) 1-2018-00875

(22) 03/08/2016

(86) PCT/MA2016/000012 03/08/2016

(87) WO2017/023153 09/02/2017

(30) 1557483 03/08/2015 FR

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/07/2018 364A

(73) OCP SA (MA)

Hay Erraha, Rue Al Abtal No. 2-4, Casablanca 20200, Maroc

(72) KHOULOUD, Mehdi (MA); KOSSIR Abdelaali (MA); SAMRANE, Kamal (MA).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PHÂN BÓN AMONI PHOSPHAT CÓ HÀM
LƯỢNG CADIMI THẤP

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón amoni phosphat từ dung dịch nước axit phosphoric có nồng độ P_2O_5 nhỏ hơn 50% và thu được bằng cách xử lý quặng phosphat theo phương pháp ướt, axit phosphoric này chứa lượng vết cadimi, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

(a) trung hoà dung dịch axit phosphoric (1) bằng amoniac (3) với tỷ lệ mol N/P tối đa nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8,

(b) cho dung dịch đã được trung hoà một phần (4) nêu trên phản ứng với nguồn sulfua (6) để tạo ra chất kết tủa cadimi sulfua (9),

(c) tách chất kết tủa (9) nêu trên để thu được dung dịch axit phosphoric đã được amoniac hóa và tinh chế (10),

(d) amoniac hóa và tạo hạt dung dịch đã được tinh chế (10) nêu trên để tạo ra phân bón (12) nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón amoni phosphat có hàm lượng cadimi thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quặng phosphat là nguồn phospho chủ yếu được sử dụng để bón phân cho đất và cải thiện năng suất nông nghiệp. Sự biến đổi quặng này thành phân bón liên quan đến quy trình sản xuất axit photphoric, mà được thực hiện hầu như chỉ bằng phương pháp ướt thông qua quá trình ngâm chiết axit trong quặng để thu được axit mà sau khi biến đổi tạo ra phân bón chứa phần lớn các tạp chất, trong đó có cadimi. Chất lượng của quặng thay đổi và cadimi, một nguyên tố có trong phân bón bị giới hạn ở một số nước, có thể có mặt trong quặng phosphat với mức cao.

Cho đến nay, các quy trình khác để loại bỏ cadimi ra khỏi phosphat và các dẫn xuất của nó đã được nghiên cứu. Một số quy trình can thiệp ở thượng nguồn bằng cách làm giàu hoá học quặng trong khi xử lý quặng phosphat; một số quy trình khác lại xử lý axit phosphoric thu được bằng cách xử lý quặng phosphat theo phương pháp ướt. Các phương pháp loại bỏ cadimi ra khỏi quặng bao gồm bước nung ở nhiệt độ cao: do vậy chúng tiêu thụ nhiều năng lượng. Đối với các phương pháp loại bỏ cadimi sau khi phân hủy quặng, các nguyên tắc cơ bản khác đã được nghiên cứu, trong đó:

- loại bỏ cadimi bằng cách đồng kết tinh trong canxi sulfat khan. Sự phân bố cadimi giữa axit phosphoric và chất kết tủa canxi sulfat cho thấy rằng tỷ lệ của cadimi trong anhydrit có thể gấp 100 lần so với trong dihydrat. Đặc tính này cho phép có thể giảm cadimi trong môi trường phosphoric bằng phương pháp tái kết tinh. Tuy nhiên, nguyên tắc này bị hạn chế khi cần phải giảm hàm lượng cadimi cao.

- loại bỏ cadimi bằng cách chiết lỏng-lỏng. Tuy nhiên, các phương pháp chiết không cho thấy là phù hợp về mặt kỹ thuật và kinh tế để xử lý một lượng lớn dung dịch được thực hiện trong các phương pháp sản xuất phân bón. Điều này đặc biệt là do chi phí cao của các dung môi và các vấn đề kỹ thuật gặp phải, liên quan đáng kể đến sự tạo ra nhũ tương.

- loại bỏ cadimi bằng nhựa trao đổi ion. Trong bối cảnh này, có thể dự đoán được hai cơ chế: (i) trao đổi cation, cần thiết, trong trường hợp cadimi, thấp có kích thước lớn vì lý do về ái lực cadimi; lượng lớn dung dịch tái sinh cũng được tạo ra và cần phải xử lý đầy đủ; (ii) trao đổi anion, cần phải sử dụng các nguồn halogenua (đặc

biệt là bromua hoặc iđua) để tạo ra các ion halogenua/cađimi có ái lực cao với nhựa được sử dụng.

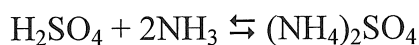
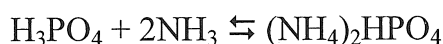
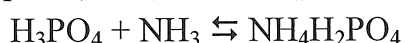
- kết tủa cađimi bằng phương pháp hoá học.

Trong số các phương pháp dựa trên việc kết tủa hoá học cađimi, có thể trích dẫn phương pháp là đối tượng của patent US 4,986,970 mà sử dụng các muối kim loại của các este axit đithio cacbonic-O làm các chất tạo kết tủa. Các chất tạo kết tủa này là các sản phẩm hữu cơ sulfuric đắt tiền, khiến cho phương pháp này không phải là hấp dẫn theo quan điểm kinh tế.

Phương pháp khác để loại bỏ cađimi ra khỏi axit phosphoric, là dựa trên việc kết tủa bằng sulfua, mà được đề cập trong patent US 4,378,340, trong đó có đề xuất việc trung hoà sơ bộ axit phosphoric trước khi kết tủa bằng sulfua (Na_2S) bằng cách sử dụng amoni hydroxit, kali hydroxit hoặc natri hydroxit làm bazơ. Phương pháp này tạo ra các axit đã được loại bỏ cađimi không tương thích với phương pháp thông thường để sản xuất phân bón MAP (Mono-Amoni-Phosphat) và DAP (Đi-Amoni-Phosphat). Thực vậy, chúng có thể dẫn đến việc làm pha loãng đáng kể trong trường hợp dung dịch amoni hydroxit (dung dịch bão hoà chứa lượng tương đương 0,308 kg amoniac/l) hoặc làm thay đổi môi trường thông qua việc đưa vào các nguyên tố khác trong trường hợp kali hydroxit hoặc natri hydroxit, ngăn cản việc thu được các phân bón MAP và DAP.

Theo hiểu biết của các tác giả sáng chế, hiện vẫn chưa có phương pháp loại bỏ cađimi nào được thực hiện trong các quy trình sản xuất phân bón amoni phosphat.

Phân bón amoni phosphat được sản xuất bằng cách cho axit phosphoric phản ứng với amoniac để tạo ra hoặc là mono-amoni phosphat (MAP) hoặc đi-amoni phosphat (DAP) theo các phản ứng sau:



trong khi kiểm soát tỷ lệ mol amoniac/axit phosphoric trong quá trình trung hoà. Nói chung, việc trung hoà axit phosphoric bằng amoniac được thực hiện bằng một số bước bằng các thiết bị phản ứng khác: bình khuấy, thiết bị phản ứng dạng ống, thiết bị tạo hạt, v.v..

Trong phần lớn các phương pháp trong số các phương pháp hiện đang được sử dụng, bước thứ nhất là bước trung hoà, nói chung được thực hiện trong thiết bị phản ứng sơ bộ, tỷ lệ mol nitơ/phospho (N/P) trong huyền phù đặc được tạo ra ở bước này được duy trì ở trị số để cho phép độ hòa tan của amoni phosphat là cao nhất. Tỷ lệ mol này nói chung được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 1,4 đến 1,5 trong trường hợp phân bón DAP và nằm trong khoảng từ 0,6 đến 0,7 trong trường hợp phân bón MAP. Do đó, huyền phù đặc thu được có thể được đưa vào thiết bị phản ứng bổ sung

nói chung có dạng ống để trải qua quá trình amoniac hóa mà trong đó trước khi được phun, trong thiết bị tạo hạt-thiết bị amoniac hóa, lên lớp sản phẩm được tái tuần hoàn mà trên đó amoniac cũng được phun, hoặc thay vào đó là được đưa trực tiếp vào thiết bị tạo hạt-thiết bị amoniac hóa từ thiết bị phản ứng sơ bộ mà không cần có bước amoniac hóa trung gian.

Bước tạo hạt như vậy cấu thành bước amoniac hóa cuối cùng kèm theo việc tạo hình các hạt bởi sự chuyển động khuấy của lớp này, gây ra bởi sự quay của thiết bị tạo hạt. Bước này cũng cho phép có thể loại bỏ một phần độ ẩm của sản phẩm đã được tạo ra, nhưng bước làm khô bổ sung trong bộ phận chuyên dụng của thiết bị nói chung là cần thiết. Sau khi làm khô, sản phẩm được phân loại cỡ hạt, một bước mà cũng tạo ra lượng quay vòng được tái tuần hoàn tới thiết bị tạo hạt, tiếp đó sản phẩm có cỡ hạt phù hợp được làm nguội và được xử lý bằng lớp phủ để cho phép có thể cải thiện chất lượng vật lý của nó đối với sự tạo bụi và/hoặc vón cục.

Với quy trình sản xuất phân bón phosphat này, toàn bộ cađimi ban đầu trong axit phosphoric lại có trong phân bón được sản xuất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên và đề xuất phương pháp sản xuất phân bón amoni phosphat có hàm lượng cađimi thấp có thể được thực hiện ở quy mô công nghiệp và không làm tăng thêm gánh nặng về chi phí cho phân bón này.

Theo sáng chế, phương pháp được đề xuất để sản xuất phân bón amoni phosphat từ dung dịch nước axit phosphoric có nồng độ P_2O_5 nhỏ hơn 50% và thu được bằng cách xử lý quặng phosphat theo phương pháp ướt, axit phosphoric này chứa lượng vết cađimi, bao gồm các bước sau:

(a) trung hoà dung dịch axit phosphoric này bằng amoniac với tỷ lệ mol N/P tối đa nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8,

(b) cho dung dịch đã được trung hoà một phần nêu trên phản ứng với nguồn sulfua để tạo ra chất kết tủa cađimi sulfua (9),

(c) tách chất kết tủa nêu trên để thu được dung dịch axit phosphoric đã được amoniac hóa và tinh chế,

(d) amoniac hóa và tạo hạt dung dịch đã được tinh chế nêu trên để tạo ra phân bón nêu trên.

Theo một phương án, trước bước amoniac hóa tạo hạt, việc amoniac hóa bổ sung dung dịch đã được tinh chế được thực hiện để thu được tỷ lệ mol N/P xác định nhằm thu được phân bón loại NP hoặc NPK.

Có lợi nếu, nồng độ của dung dịch axit phosphoric nằm trong khoảng từ 20 đến 50% P_2O_5 , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 45% P_2O_5 .

Theo phương án được ưu tiên, tỷ lệ mol N/P trong khi thực hiện bước kết tủa cadimi sulfua (b) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,6, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,5.

Có lợi nếu, nguồn sulfua được sử dụng với lượng dư so với lượng cadimi có mặt trong dung dịch axit phosphoric.

Nguồn sulfua được đưa vào nói chung nằm trong khoảng từ 3 đến 15 kg tương đương với NaHS rắn cho mỗi tấn P_2O_5 .

Theo một phương án, nguồn sulfua là dung dịch nước NaHS hoặc nguồn sulfua khác bất kỳ có độ hòa tan đủ trong axit phosphoric để đạt được lượng theo hệ số tỷ lượng cần thiết để loại bỏ cadimi.

Theo một phương án, bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua được thực hiện trong thiết bị phản ứng khuấy có áp.

Theo cách khác, bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống có áp.

Bước (a) là bước trung hoà một phần bằng amoniac và bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua có thể được thực hiện một cách riêng rẽ hoặc đồng thời.

Theo một phương án, phương pháp bao gồm bước cô dung dịch đã được tinh chế ở giữa bước tách (c) và bước tạo hạt (d).

Mục đích khác của sáng chế là đề cập đến phân bón có thể thu được từ phương pháp như nêu trên và khác biệt ở chỗ, phân bón này có hàm lượng cadimi nhỏ hơn 40 mg/kg P_2O_5 .

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các đặc điểm và ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng qua phần mô tả chi tiết dưới đây, bằng cách dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

- Fig.1 là sơ đồ khối thể hiện phương pháp sản xuất phân bón theo một phương án của sáng chế,
- Fig.2 là sơ đồ khối thể hiện phương pháp sản xuất phân bón theo một phương án khác của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp loại bỏ cadimi được thực hiện trong sáng chế là dựa trên việc kết tủa cadimi dưới dạng sulfua trong phương pháp sản xuất phân bón amoni phosphat.

Sulfua, giống như cacbonat, oxit và hydroxit là các muối không tan trong nước. Giống như cadimi, các nguyên tố kim loại vết khác cũng tạo ra các chất kết tủa M_nS_m (M là kim loại đang nói đến, n và m là tỷ lệ theo hệ số tỷ lượng của kim loại

này và lưu huỳnh trong chất kết tủa) có độ hòa tan rất thấp. Tuy nhiên, việc kết tủa bị ảnh hưởng nhiều bởi độ axit của môi trường.

Phương pháp theo sáng chế là dựa trên sự điều chỉnh lại các bước phản ứng giữa amoniac và axit phosphoric cần thiết để tạo ra phân bón amoni phosphat, bởi sự hợp nhất ở đó, khi môi trường phản ứng ủng hộ nó, bước kết tủa cadimi dưới dạng cadimi sulfua.

Các bước chính phương pháp sản xuất này là:

- bước thứ nhất là cho axit phosphoric phản ứng với amoniac. Việc trung hoà một phần được thực hiện để có được tỷ lệ mol N/P sao cho tránh được việc tạo ra amoni phosphat trong các điều kiện vận hành của phương pháp này. Tuỳ thuộc vào nồng độ P_2O_5 trong dung dịch axit phosphoric, mà có thể đạt tới đa 50% P_2O_5 , tỷ lệ mol N/P nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8 có thể được sử dụng.

- bổ sung nguồn sulfua vô cơ, như dung dịch NaHS, để tạo ra chất kết tủa cadimi sulfua.

- tách chất kết tủa nêu trên ra khỏi axit đã được amoniac hóa, bằng kỹ thuật tách đã biết trong lĩnh vực này, để thu được dung dịch axit phosphoric đã được amoniac hóa và tinh chế.

- tuỳ ý, cô dung dịch đã được tinh chế này,

- nếu cần, tiến hành việc amoniac hóa bổ sung dung dịch đã được tinh chế (tuỳ ý được cô) để thu được tỷ lệ mol N/P mong muốn đối với phân bón,

- tạo hạt axit đã được amoniac hóa để tạo ra phân bón.

Fig.1 minh họa phương pháp nêu trên theo một phương án của sáng chế.

Sản phẩm ban đầu là dung dịch nước axit phosphoric 1, chứa P_2O_5 với lượng tối đa 50%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50% P_2O_5 , và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 45% P_2O_5 . Dung dịch này có hàm lượng cadimi có thể vượt quá 150mg/kg P_2O_5 .

Dung dịch 1 được đưa vào thiết bị phản ứng khí-lỏng 2 mà trong đó khí amoniac 3 cũng được đưa vào. Thiết bị phản ứng 2 có thể là loại bình khuấy hoặc thiết bị phản ứng dạng ống. Tỷ lệ mol nitơ/phospho trong axit đã được amoniac hóa 4 được tạo ra trong thiết bị phản ứng 2 nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 và 0,6, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,5.

Tiếp theo, axit đã được amoniac hóa 4 được cho phản ứng với nguồn sulfua 6 như dung dịch nước NaHS hoặc Na_2S trong thiết bị phản ứng 5 để thu được dung dịch 7 chứa chất kết tủa cadimi sulfua. Nói chung, nguồn sulfua có thể là nguồn sulfua bất kỳ có độ hòa tan đủ trong axit phosphoric để thu được lượng theo hệ số tỷ lệ cần thiết để loại bỏ cadimi. Thiết bị phản ứng 5 có thể là loại bình khuấy có áp hoặc thiết bị phản ứng dạng ống. Do chúng bao gồm các phản ứng nhanh, các bước

trung hoà sơ bộ và kết tủa có thể được thực hiện một cách đồng thời, nên các thiết bị phản ứng 2 và 5 được kết hợp.

Theo cách đặc biệt có lợi, nguồn sulfua được sử dụng với lượng dư so với lượng cadimi có mặt trong axit phosphoric, để đảm bảo việc kết tủa hầu như toàn bộ cadimi có mặt. Vì cadimi thường có trong axit phosphoric, nên tốt hơn là lượng NaHS rắn nằm trong khoảng từ 3 đến 15 kg cho mỗi tấn P_2O_5 .

Chất kết tủa 9 được tách ra trong thiết bị tách 8 bằng kỹ thuật tách đã biết, như lọc, lắng gạn hoặc ly tâm.

Tiếp theo, dung dịch đã được tinh chế 10 thu được ở cuối bước tách được amoniác hóa bổ sung trong một hoặc nhiều bước, trong khi và/hoặc trước khi tạo hạt trong thiết bị tạo hạt 11 bằng amoniác ở trạng thái khí và/hoặc ở trạng thái lỏng sau khi được nén 13 để đạt được tỷ lệ mol N/P mong muốn đối với phân bón 12.

Quá trình tạo hạt trong thiết bị tạo hạt 11 có thể được thực hiện với sự có mặt của các chất khác: phân bón được tái tuần hoàn (lượng tuần hoàn), các nguồn nguyên tố dinh dưỡng và nguyên tố lượng vết, đá balat, chất phụ gia, v.v. theo các phương pháp hiện hành.

Phân bón đã được tạo hạt 12 có thể là phân bón hai thành phần (thuộc loại: MAP, DAP, v.v.) hoặc phân bón ba thành phần (NPK) nếu nguồn kali được sử dụng trong khi sản xuất, nguồn này được bổ sung trong khi tạo hạt.

Fig.2 minh họa phương pháp nêu trên theo một phương án khác của sáng chế. Các phần tử trên Fig.2 giống với các phần tử trên Fig.1 có cùng một số chỉ dẫn và do vậy không cần phải mô tả nữa.

Phương án này bao gồm, sau bước tách được thực hiện trong thiết bị 8, nồng độ của dung dịch đã được tinh chế 10 bằng cách làm bay hơi trong thiết bị làm bay hơi 14.

Do vậy có thể thực hiện các bước ưu tiên với nồng độ P_2O_5 thấp, (điều đó có nghĩa là thường nhỏ hơn 30%), là thuận lợi hơn để kết tủa cadimi sulfua. Bước tạo hạt và, tùy ý, bước amoniác hóa bổ sung, có thể được thực hiện với dung dịch đã được tinh chế 10 và dung dịch đã được cô 15.

Cho dù phương án thực hiện nào, thì đều thu được phân bón có hàm lượng cadimi nhỏ hơn 40 mg/kg P_2O_5 .

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Sản phẩm ban đầu là dung dịch nước axit phosphoric chứa 42% P_2O_5 và chứa 61ppm cadimi (tức là 145,2 mg Cd/kg P_2O_5), được sản xuất bằng phương pháp ướt bằng cách sử dụng axit sulfuric để phân hủy quặng phosphat.

Việc amoniac hóa dung dịch nêu trên được thực hiện để có được tỷ lệ mol N/P=0,4 trong thiết bị phản ứng thứ nhất.

Sau đó, axit đã được amoniac hóa được đưa một cách liên tục ở tốc độ 110 g/phút với lượng 1,53 g/phút dung dịch NaHS 30% trọng lượng được điều chế từ rắn NaHS có độ tinh khiết 70% (chứa khoảng 30% nước kết tinh), vào thiết bị phản ứng thứ hai, dạng ống.

Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng này là 3 phút và nhiệt độ phản ứng là 80°C.

Sản phẩm phản ứng được lọc để loại bỏ chất kết tủa cadimi sulfua, sau đó dung dịch đã được tinh chế được amoniac hóa để đạt tỷ lệ N/P 1,85 và được tạo hạt để thu được phân bón DAP.

Phân bón thu được khác biệt ở chỗ có hàm lượng cadimi là 19,2 mg Cd/kg P₂O₅.

Ví dụ 2

Mục đích của ví dụ thứ hai này là để thấy được tác dụng của nồng độ P₂O₅ trong axit phosphoric ban đầu đến tính năng loại bỏ cadimi, bằng cách so sánh thử nghiệm của Ví dụ 1 với hai thử nghiệm khác được thực hiện theo quy trình giống như trong Ví dụ 1 nhưng với nồng độ axit phosphoric khác.

Bảng 1 tóm tắt các điều kiện thử nghiệm và tính năng thu được:

Bảng 1			
Hàm lượng P ₂ O ₅ trong axit phosphoric (%)	29	38	42
Hàm lượng cadimi trung bình (ppm) trong sản phẩm ban đầu (axit phosphoric)	45,7	55,9	61,0
Tỷ lệ Cd/P ₂ O ₅ (mg/kg) trong sản phẩm ban đầu	152,3	147,0	145,2
Tỷ lệ mol amoniac hóa (N/P)	0,4	0,4	0,4
Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng chứa hỗn hợp axit đã được amoniac hóa sơ bộ/NaHS (phút)	3	3	3
Tốc độ chảy vào của axit phosphoric đã được amoniac hóa (g/phút)	95,95	102,52	109,39
Tốc độ chảy vào tính theo trọng lượng	0,87	1,30	1,53

của dung dịch NaHS (g/phút)			
Hàm lượng cadimi (mg Cd/kg P₂O₅) trong thành phẩm (phân bón)	6,4	128	19,2
Hiệu suất loại bỏ cadimi (%)	95,8	91,3	86,8

Các kết quả được thể hiện trong bảng 1 đã cho thấy rằng, đối với cùng một tỷ lệ N/P ở cuối bước trung hoà sơ bộ, hiệu suất loại bỏ cadimi là cao hơn với nồng độ P₂O₅ giảm.

Ví dụ 3

Mục đích của Ví dụ 3 là nhằm nghiên cứu tác dụng của tỷ lệ mol N/P trong axit đã được amoniac hóa trong khi kết tủa cadimi sulfua đến tính năng loại bỏ cadimi trong phân bón.

Nhằm mục đích này, các thử nghiệm được thực hiện với nồng độ axit phosphoric ban đầu là 29% P₂O₅ và tỷ lệ mol N/P trung hoà một phần lần lượt là 0,2, 0,4 và 0,6 được so sánh.

Bảng 2 tóm tắt các điều kiện thử nghiệm và tính năng thu được:

Bảng 2

Hàm lượng P₂O₅ trong axit phosphoric (%)	29	29	29
Hàm lượng cadimi trung bình (ppm) trong sản phẩm ban đầu (axit phosphoric)	45,7	45,7	45,7
Tỷ lệ Cd/P₂O₅ (mg/kg) trong sản phẩm ban đầu	152,3	152,3	152,3
tỷ lệ mol amoniac hóa (N/P)	0,2	0,4	0,6
Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng chứa hỗn hợp axit đã được amoniac hóa sơ bộ/NaHS (phút)	3	3	3
Tốc độ chảy vào của axit phosphoric đã được amoniac hóa (g/phút)	95,95	95,95	95,95
Tốc độ chảy vào tính theo trọng lượng của dung dịch NaHS (g/phút)	0,87	0,87	0,87

Hàm lượng cadimi (mg Cd/kg P₂O₅) trong thành phẩm (phân bón)	21,2	6,4	24
Hiệu suất loại bỏ cadimi (%)	86,1	95,8	98,4

Các kết quả được thể hiện trong bảng 2 đã cho thấy rằng, đối với cùng một nồng độ của axit phosphoric ban đầu, thì hiệu suất loại bỏ cadimi là cao hơn với tỷ lệ mol amoniac hóa (N/P) cao.

Ví dụ 4

Ví dụ này cho thấy ưu điểm của tính năng loại bỏ cadimi tốt bằng phương pháp sử dụng dung dịch axit phosphoric loãng, ở đây với nồng độ P₂O₅ là 27%, và sau đó cô, như được thể hiện trên Fig.2.

Bảng 3 thể hiện các điều kiện thử nghiệm và tính năng thu được với hai tỷ lệ mol amoniac hóa (lần lượt là 0,2 và 0,4):

Bảng 3		
Ví dụ trong tài liệu đối chứng	4,1	4,2
Hàm lượng P₂O₅ (%) trong axit phosphoric	27	
Hàm lượng cadimi trung bình (ppm) trong sản phẩm ban đầu (axit phosphoric)	41,2	
Tỷ lệ Cd/ P₂O₅ (mg/kg) trong sản phẩm ban đầu	152	
Tỷ lệ mol amoniac hóa (N/P)	0,2	0,4
Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng chứa hỗn hợp axit đã được amoniac hóa sơ bộ/NaHS (phút)	3	3
Tốc độ chảy của axit đã được amoniac hóa phosphoric (g/phút)	96	96
Tốc độ chảy tính theo trọng lượng của dung dịch NaHS (g/phút)	0,87	0,87
Hàm lượng Cd trung bình khi đi ra (ppm)	5,1	< l.d.
Hàm lượng cadimi (mg Cd/kg P₂O₅) trong dung dịch đã được tinh chế trước bước cô	18,9	-

Như được thể hiện trong ví dụ 3, tính năng loại bỏ cadimi là tốt hơn với tỷ lệ mol N/P cao nhất.

Hai axit đã được amoniac hóa sơ bộ này được xử lý bằng NaHS và được tinh chế, sau đó được cô trong chân không với áp suất 0,2ba.

Bảng 4 thể hiện các điều kiện thử nghiệm và tính năng thu được với hai dung dịch đã được tinh chế :

Bảng 4

Ví dụ trong tài liệu đối chứng		4,1	4,2
Axit phosphoric	P ₂ O ₅ (%)	51,70	48,80
đã được amoniac sơ bộ hóa, được xử lý bằng NaHS và được cô	Hàm lượng Cd trung bình (ppm)	9,7	1,0
Hàm lượng cadimi (mg Cd/kg P ₂ O ₅) trong thành phẩm (phân bón)		18,80	211
Hiệu suất loại bỏ cadimi (%)		85,2	98,6

Tài liệu đối chứng

US 4,986,970

US 4,378,340

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất phân bón amoni phosphat từ dung dịch nước axit phosphoric có nồng độ P_2O_5 nhỏ hơn 50% và thu được bằng cách xử lý quặng phosphat theo phương pháp ướt, axit phosphoric này chứa lượng vết cadimi, bao gồm các bước sau:

(a) trung hoà dung dịch axit phosphoric (1) này bằng khí amoniac (3) với tỷ lệ mol N/P tối đa nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,8,

(b) cho dung dịch đã được trung hoà một phần (4) nêu trên phản ứng với nguồn sulfua (6) để tạo ra chất kết tủa cadimi sulfua (9),

(c) tách chất kết tủa (9) nêu trên để thu được dung dịch axit phosphoric đã được amoniac hóa và tinh chế (10),

(d) amoniac hóa và tạo hạt dung dịch đã được tinh chế (10) nêu trên để tạo ra phân bón (12) nêu trên.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, trước bước amoniac hóa tạo hạt, việc amoniac hóa bổ sung dung dịch đã được tinh chế (10) được thực hiện để thu được tỷ lệ mol N/P xác định nhằm thu được phân bón loại NP hoặc NPK.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, nồng độ của dung dịch axit phosphoric (1) nằm trong khoảng từ 20 đến 50% P_2O_5 , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25 đến 45% P_2O_5 .

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ mol N/P trong khi thực hiện bước kết tủa cadimi sulfua (b) nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,6, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,5.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, nguồn sulfua (6) được sử dụng với lượng dư so với lượng cadimi có mặt trong dung dịch axit phosphoric (1).

6. Phương pháp theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, nguồn sulfua (6) được đưa vào sử dụng nằm trong khoảng từ 3 đến 15 kg tương đương với NaHS rắn cho mỗi tấn P_2O_5 .

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, nguồn sulfua (6) là dung dịch nước NaHS hoặc nguồn sulfua khác bất kỳ có độ hòa tan đủ trong axit phosphoric để đạt được lượng theo hệ số tỷ lệ cần thiết để loại bỏ cadimi.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ, bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua (6) được thực hiện trong thiết bị phản ứng khuấy có áp.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ, bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống có áp.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ, bước (a) là bước trung hoà một phần bằng amoniac và bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua được thực hiện một cách riêng rẽ.

11. Phương pháp theo các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ, bước (a) là bước trung hoà một phần bằng amoniac và bước (b) là bước cho dung dịch này phản ứng với nguồn sulfua được thực hiện một cách đồng thời.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm, giữa bước tách (c) và bước tạo hạt (d), là bước cô dung dịch đã được tinh chế.

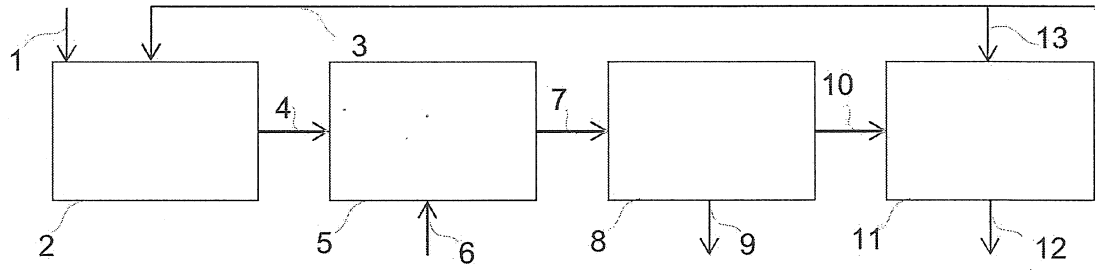


FIG. 1

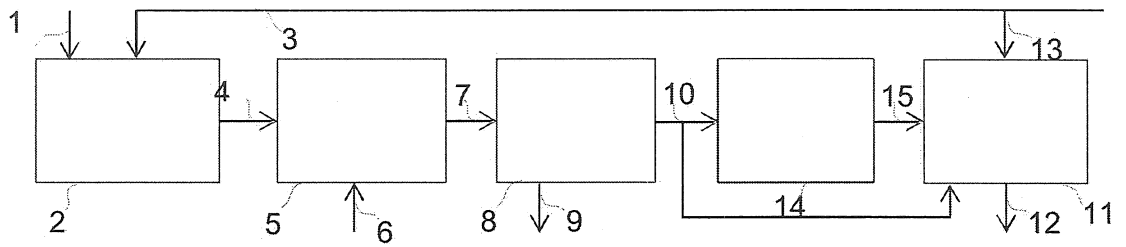


FIG. 2