



(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)



2-0004481

(51) **C05C 9/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00490

(22) 15/09/2017

(67) 1-2017-03585

(45) 25/11/2025 452

(43) 27/11/2017 356A

(73) Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu (VN)
Số 2 Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

(72) Vũ Thị Thu Hà (VN); Âu Thị Hằng (VN); Phan Thị Chuyên (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẾ PHẨM CHỨA PHỨC MG-URE VÀ CÁC
NGUYÊN TỐ TRUNG, VI LƯỢNG CẦN THIẾT CHO PHÂN BÓN URE**

(21) 2-2020-00490

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón ure, nhằm tăng tính năng về mặt nông học của phân bón này nhưng vẫn thỏa mãn được các yêu cầu về tính chất cơ lý của hạt ure. Đồng thời, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến phương pháp sản xuất chế phẩm và phương pháp sản xuất phân bón ure chứa chế phẩm này. Chế phẩm theo giải pháp hữu ích vừa chứa phức Mg-ure có độ cứng cao, vừa chứa các nguyên tố trung vi lượng như Mg, B, Zn, Fe, Cu v.v.. có thể được sử dụng trực tiếp như một loại phân bón, vừa có thể sử dụng để thay thế lượng lớn chất phụ gia tạo hạt UFC 85 không có lợi cho cây trồng và gây ô nhiễm môi trường, nhằm tăng tính năng về mặt nông học của phân bón này nhưng vẫn thỏa mãn được các yêu cầu về tính chất cơ lý của hạt ure.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón ure, nhằm tăng tính năng về mặt nông học của phân bón này nhưng vẫn thỏa mãn được các yêu cầu về tính chất cơ lý của hạt ure. Đồng thời, giải pháp hữu ích cũng đề cập đến phương pháp sản xuất chế phẩm và phương pháp sản xuất phân bón ure chứa chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Nitơ (N) là nguyên tố rất quan trọng cho cây trồng, nó thúc đẩy sự phát triển lá của thực vật, tăng khả năng quang hợp cho cây trồng, ảnh hưởng trực tiếp đến tốc độ tăng trưởng của thực vật. Nitơ thường kết hợp các nguyên tố như phospho (P), kali (K), và nguyên tố cần thiết khác để bổ sung dưỡng chất cho sự phát triển của cây trồng. Phân bón có chứa hàm lượng lớn nitơ và được sử dụng nhiều nhất trong nông nghiệp là ure, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ với hàm lượng N trong ure lên đến 46% khối lượng. Theo tỉ trọng phân bón Việt Nam, ure chiếm 20% tổng nhu cầu ngành phân bón và là một trong những loại phân bón chiếm tỉ trọng tiêu thụ cao nhất. Ngoài ra, ure là loại phân bón thích hợp với rất nhiều loại đất khác nhau.

Hầu hết phân ure được sử dụng làm phân bón ở dạng hạt. Trong hầu hết các quy trình công nghệ sản xuất phân bón ure dạng hạt, dịch ure nóng chảy được trộn với phụ gia tạo hạt, thường là UFC 85 (Ure Formaldehyde Condense) trước khi phun vào tháp tạo hạt. Trong hạt ure, phụ gia UFC 85 (thường chiếm tỷ lệ 0,5 - 1% khối lượng) đóng vai trò làm tăng độ cứng và làm giảm khả năng hấp thu nước của hạt ure trong quá trình lưu trữ và vận chuyển.

Trong thành phần phân bón, Mg là nguyên tố trong nhóm trung lượng, là thành phần cấu tạo của diệp lục tố, có vai trò quan trọng trong quang hợp. Mg là hoạt chất

của hệ enzym gắn liền với sự chuyển hóa hydrat cacbon và tổng hợp axit nucleic. Muối Mg thường được dùng làm phân bón để bổ sung Mg thiếu hụt trong đất. Tuy nhiên, sự kết hợp đơn thuần giữa MgSO_4 và ure không bền trong quá trình lưu trữ, vì chỉ trong thời gian ngắn hai nguyên tố này nhanh chóng bị chảy và tan ra bởi đặc tính hút ẩm tự nhiên của chúng. Nhằm khắc phục nhược điểm này, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng chỉ khi Mg được thêm vào ure với một tỉ lệ phù hợp để hình thành phức chất giữa MgSO_4 và ure mới có thể không chế được hiện tượng chảy nhão của từng thành phần. Y. Yee và các cộng sự (Journal of the American Chemical Society, 1937, 59, 5701) đã công bố công thức của phức chất giữa MgSO_4 và ure là $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ứng với tỉ lệ mol của của $\text{MgSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ tương ứng là 1:6 và 1:5. Theo các tác giả này, kết tủa phức chất được hình thành khi muối MgSO_4 được trộn đều với ure, trong dung môi rượu, ở tỉ lệ thích hợp của MgSO_4 và ure. Cùng ở tỉ lệ này, T. Todorov và các cộng sự (Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communication, 1998, 54 (12), 1758) đã tổng hợp thành công phức chất bằng phương pháp bay hơi kết tinh. Ngoài ra, đã có một số nghiên cứu điều chế phức chất với tỷ lệ mol của $\text{MgSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ là 1 : 1. C. W. Whittaker và các cộng sự, (Journal of American Society, 1936, 58, 1975) công bố kết quả tạo phức $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bằng phương pháp kết tủa, dựa trên cơ sở phân tích giản đồ pha của phức chất tại 30°C. Z. Fengxing và các cộng sự (Journal of Inorganic Chemistry, 1997, 13(4), 375), đã nghiên cứu bổ sung K_2SO_4 vào phức chất. W. Xiaolan và các cộng sự (Acta Physico-Chemica Sinica, 1998, 14(3), 237) cũng công bố việc bổ sung KCl hoặc K_2SO_4 để tạo phức chất $\text{KCl}(\text{K}_2\text{SO}_4) \cdot \text{MgCl}(\text{MgSO}_4) \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Tuy nhiên, phức giữa Mg và ure với tỉ lệ mol của $\text{MgSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ là 1:1 được cho là không bền và khó tách trong hỗn hợp. Ulrich Kleine-Kleffman và các cộng sự (US Patent 0360239 A1, 2014, Composition of a magnesium sulfate/ure compound), đã nghiên cứu tạo phức $\text{MgSO}_4 \cdot m\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ với giá trị m từ 0,9–1,1 và n từ 2,9–3,1. Armin Dietrich và các cộng sự (US Patent 0046534 A1, 2016, Composition of a magnesium sulfate/ure compound), công bố nghiên cứu thành công phức $\text{MgSO}_4 \cdot m\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, trong đó, giá trị m và x nằm

trong khoảng 0,9-1,1; giá trị n nằm trong khoảng 1,9-2,1 và giá trị y nằm trong khoảng 2,9-3,1. Các tác giả này đề cập đến phương pháp trộn khô các tiền chất tại điều kiện nhiệt độ trên 75°C, để tạo ra chế phẩm làm phân bón hoặc chất bổ sung vào phân bón. Khả năng bổ sung các nguyên tố trung vi lượng vào phức cũng đã được đề cập đến trong giải pháp hữu ích nêu trên nhưng chưa thấy các tác giả trình bày các kết quả nghiên cứu cụ thể.

Sự bổ sung đầy đủ các nguyên tố trong phân bón không chỉ làm tăng tính năng của sản phẩm mà các nguyên tố đó còn tạo ra hiệu ứng hiệp đồng trong các quá trình sinh trưởng và phát triển của cây trồng. Chẳng hạn, Arkadiusz Stepień và cộng sự đã nghiên cứu bón bổ sung các nguyên tố Cu, Zn, Mn cùng phân bón NPK cho lúa mì vụ đông và thu được kết quả rất khả quan (Chilean Journal of Agricultura Research, 2016, 76, 34).

Lourdes Hernández-Apaolaza và cộng sự (Journal of Agricultural and Food Chemistry (ACS Publications) 2009, 57 (19), 9071) đã nghiên cứu điều chế phân bón NPK có chứa thành phần Lignosulfonat Zn, vừa đóng vai trò là chất kết dính, vừa là nguồn bổ sung dinh dưỡng kẽm cho cây ngô. Siladitya và các cộng sự đã nghiên cứu điều chế phân bón giải phóng chậm đa dinh dưỡng có thành phần là polyphosphat kết tinh của Zn-Fe-Mn-Cu-Mg-NH₄ (International Journal of Chemical Engineering, 2014, 14, 7). Theo đó, dựa trên nhu cầu nguyên tố trung vi lượng của cây trồng, thành phần phân bón được đưa ra, bao gồm Zn:Fe:Mn:Cu:Mg:P, với tỉ lệ khối lượng tương ứng là 3:1:0,5:0,25:0,125:8. Kết quả thử nghiệm loại phân bón này trên ba vùng đất khác nhau cho thấy năng suất cây trồng tăng từ 10–55% so với mẫu đối chứng. Bên cạnh đó, chất lượng sản phẩm thu hoạch cũng tăng lên đáng kể. Cụ thể, khi sử dụng phân bón này cho cây khoai tây, hàm lượng vitamin C trong củ khoai tây tăng khoảng 30% so với mẫu đối chứng. Một nghiên cứu khác của tác giả Daniela Mihalache và các cộng sự (Agrolife scientific journal, 2017, 6, 1) về thử nghiệm phân bón chứa nguyên tố trung vi lượng được tiến hành đối với cây hoa hướng dương, vừa được công bố. Theo đó, trong thành phần của các loại phân bón này, ngoài các nguyên tố đa lượng N, P, K

còn có mặt các nguyên tố trung, vi lượng như B, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, S, Zn. Kết quả cho thấy, sử dụng loại phân bón này có thể làm tăng năng suất hạt hướng dương lên đến 20-40% so với khi không sử dụng.

Quá trình bọc hạt ure cũng đang ngày càng được quan tâm phát triển, quy trình bọc hạt ure giúp tăng độ cứng hạt, giảm khả năng chảy nhão trong quá trình lưu trữ bảo quản phân bón. Sáng chế US 20090035384A1 đã công bố quá trình tạo polyme giữa ure và formaldehyt, với việc thêm một số thành phần chống mốc, có thể được sử dụng trong nhiều lĩnh vực không chỉ trong ngành nông nghiệp, mà còn sử dụng như chất phụ gia trong ngành giấy, sơn, vecni. Sáng chế US 8419819B2 đã mô tả quá trình bọc hạt phân bón ure bằng phương pháp trộn dạng chất rắn, hoặc dạng nóng chảy polyme formandehit ure và ure nóng chảy hoặc ure rắn để tạo thành phân bón với mục đích tăng độ cứng hạt, giảm hàm lượng biuret, dễ dàng trong công đoạn lưu trữ bảo quản phân bón. Ở công bố này, hàm lượng polymetyl ure có trong thành phần phân bón chiếm khoảng từ 0,01–12%. Trong sáng chế US 6187074B1 đã mô tả quy trình bọc sử dụng dụng cụ bọc tầng sôi bọc hạt phân bón. Theo đó, các hạt phân bón được làm nóng bằng dòng khí nóng đến nhiệt độ phù hợp, sau đó các chất bọc có thành phần polyme được phun vào thông qua các vòi phun của thiết bị tạo thành lớp bọc đều trên bề mặt các hạt phân bón, sau quá trình phun. Để điều chỉnh tốc độ nhả chậm của một số loại phân bón, hàm lượng chất bọc sẽ được điều chỉnh phù hợp.

Như vậy, các loại phân bón được đề cập đến trong các tài liệu này hoặc là phức của Mg và ure, $\text{MgSO}_4 \cdot m\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, với hàm lượng Mg rất cao (trong khoảng 4-10% khối lượng), hoặc là polyphosphat kết tinh của Zn-Fe-Mn-Cu-Mg- NH_4 , hoặc là phân bón NPK có bổ sung trung vi lượng (B, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, S, Zn). Chưa có công trình nào công bố phương pháp điều chế phân bón ure có bổ sung các nguyên tố trung, vi lượng. Đồng thời, chưa có công bố nào đề cập đến quá trình bổ sung các nguyên tố trung, vi lượng vào ure trong hệ thống thiết bị tạo hạt ure công nghiệp. Cụ thể, chưa có nghiên cứu nào đề cập đến sự ảnh hưởng của hàm lượng clo trong nguyên liệu chứa nguyên tố trung, vi lượng đến khả năng ăn mòn thiết bị trong quá trình sản

xuất phân bón ở quy mô công nghiệp. Những nghiên cứu trong các tài liệu trên mới chỉ đề cập đến phương pháp tạo ra sản phẩm từ hóa chất tinh khiết, với hàm lượng clo thấp. Khi áp dụng thực tiễn, việc sử dụng các hóa chất tinh khiết sẽ làm tăng giá thành dẫn đến làm giảm sức cạnh tranh của sản phẩm.

Vì những lý do đó, việc tìm ra phương pháp sản xuất phân bón ure, chứa các nguyên tố trung, vi lượng, thích hợp để triển khai ở quy mô công nghiệp, vừa đáp ứng được các yêu cầu về tính chất cơ lý của hạt ure, vừa làm tăng tính năng về mặt nông học của loại phân bón này và đa dạng hóa được các sản phẩm phân bón, là rất có ý nghĩa.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón ure nhằm gia tăng tính năng về mặt nông học của phân bón này và tăng độ bền vững và thỏa mãn được các yêu cầu về tính chất cơ lý của phân bón ure.

Mục đích khác của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón ure có giá thành thấp an toàn cho thiết bị sản xuất phân bón ure.

Mục đích khác nữa của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp sản xuất phân bón ure trong đó sử dụng chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng này, để thay thế phần lớn lượng chất phụ gia UFC85 (Ure Formaldehyde Condense) tạo hạt, là chất phụ gia không có lợi cho cây trồng, tránh ô nhiễm môi trường và đa dạng hóa sản phẩm phân bón ure của nhà máy sản xuất phân bón ure. Với mục đích này, chế phẩm sẽ được nung chảy nhão lại và được trộn cùng dòng UFC85, sau đó được đưa trộn đều cùng dòng urea nóng chảy và phun vào tháp tạo hạt. Quá trình bọc hạt bổ sung chế phẩm không những giảm thiểu ô nhiễm môi trường do giảm lượng UFC85 sử dụng mà còn tăng độ cứng của hạt ure.

Để đạt được mục đích nêu trên, theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón ure bao gồm các bước:

Bước 1. Tinh chế $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp được kết tinh lại để thu được $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lần lượt có hàm lượng clo không vượt quá 80ppm và 5ppm

Bước 2. Trộn đều hỗn hợp nguyên liệu

Trộn đều $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ thu được ở bước 1 và ure theo tỷ lệ khối lượng từ 2/1 đến 5/1, ở nhiệt độ nằm trong khoảng 30°C - 90°C , để thu được phức Mg-ure, sau đó bổ sung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ khối lượng từ 1/3 đến 1/1 và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thu được ở bước 1 theo tỷ lệ khối lượng 1/8 đến 1/1 so với khối lượng của phức Mg-ure để thu được chế phẩm.

Hoặc trộn đồng thời ure, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ thu được ở bước 1, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thu được ở bước 1, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 90°C , trong thời gian từ 10-24 giờ, lần lượt theo tỷ lệ khối lượng tính theo ure từ 1:2:1:0,4 đến 1:5:6:6 để thu được chế phẩm.

Bước 3. Tùy ý, bổ sung thêm các nguyên tố vi lượng khác như đồng (Cu), sắt (Fe), coban (Co), molybden (Mo), bo, v.v.. vào chế phẩm tạo thành để thu được chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón ure phù hợp cho từng loại cây trồng.

Trong đó, đồng, coban, sắt được ưu tiên sử dụng ở dạng các hợp chất chelat (hợp chất càng cua) như EDTA. Molybden thường được sử dụng ở dạng muối natri hoặc muối amoni molybdat hoặc hỗn hợp của hai loại. Bo được sử dụng ở dạng muối natri borat hoặc axit boric.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề xuất chế phẩm thu được bằng phương pháp nêu trên, chứa phức Mg-Ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết

cho phân bón như Mg, B, Zn, với hàm lượng clo không vượt quá 50ppm, và có thành phần Mg = 5-10%, Zn = 2-5%, B= 1-2%, N = 6-12% và có độ cứng không dưới 2 kgf/mm², có khả năng chảy lỏng trở lại khi nâng nhiệt độ đến 110°C.

Ngoài ra, chế phẩm này có thể được bổ sung thêm các nguyên tố vi lượng khác như đồng (Cu), sắt (Fe), coban (Co), molybden (Mo) v.v..tùy thuộc vào yêu cầu đối với từng loại phân bón.

Theo khía cạnh thứ ba, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất phân bón ure trong đó sử dụng chế phẩm theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước:

Pha loãng chế phẩm theo giải pháp hữu ích bằng một lượng xác định của dịch ure nóng chảy có chứa UFC 85 (Ure formaldehyde condense), với tỷ lệ nhất định. Sau đó, phun đồng thời hỗn hợp thu được và dịch ure nóng chảy vào tháp tạo hạt, ở nhiệt độ 110°C. Tiếp theo, làm nguội hạt ure rơi xuống bằng quạt gió.

Theo khía cạnh thứ tư, giải pháp hữu ích đề cập đến phân bón ure trong đó sử dụng chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích này.

Phân bón ure được sản xuất bằng phương pháp nêu trên vừa đảm bảo được tính năng cơ học của hạt ure, vừa có đầy đủ các thành phần dinh dưỡng bổ sung cho cây trồng.

Việc tinh chế MgSO₄.7H₂O và ZnSO₄.6H₂O công nghiệp cho phép giảm thiểu được hàm lượng clo dùng trong chế phẩm nên có thể áp dụng trong các thiết bị tạo hạt ure công nghiệp mà không sợ bị ăn mòn. Ngoài ra, việc sử dụng chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích trong quá trình tạo hạt của phân bón ure không những góp phần làm giảm đáng kể lượng UFC 85 sử dụng mà còn đảm bảo giữ nguyên được độ cứng cũng như các đặc tính khác của hạt ure.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Thuật ngữ “nguyên tố trung lượng” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là nguyên tố Mg, được điều chế từ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Thuật ngữ “nguyên tố vi lượng” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là các nguyên tố Zn, Cu, Fe, B, Mn v.v..được điều chế tương ứng từ nguyên liệu $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Fe-EDTA, $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Thuật ngữ “phức Mg-Ure” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là phức được tạo thành từ MgSO_4 và ure với tỷ lệ thích hợp, có công thức phân tử là $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, trong đó $x = 0,9-1,1$; $y = 2,1-3,1$.

Thuật ngữ “dịch ure nóng chảy” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là dòng ure có hàm lượng ure từ 80% đến 95% được nóng chảy tại nhiệt độ từ 100°C đến 130°C .

Thuật ngữ “dịch ure nóng chảy có chứa UFC 85” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là dòng ure nóng chảy đã được phối trộn với UFC 85, với một tỷ lệ 0,1% đến 1% UFC-85. Dòng dịch ure nóng chảy này được trích ra từ dây chuyền sản xuất ure của nhà máy đạm, trước khi phun vào tháp tạo hạt.

Phương pháp sản xuất chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau:

Bước 1. Tinh chế $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp được tinh chế bằng phương pháp tái kết tinh ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 100°C , để thu được tinh thể $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết có hàm lượng tổng clo tương ứng là 80ppm và 5 ppm.

Bước 2. Trộn đều hỗn hợp nguyên liệu

Trộn đều $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết thu được ở bước 1 với ure $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ theo tỷ lệ khối lượng từ 2/1 đến 5/1, ở nhiệt độ nằm trong khoảng 30°C - 90°C , trong thời gian 5

giờ, để thu được phức Mg-ure. Sau đó, cho thêm từ từ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (với hàm lượng clo không vượt quá 51ppm) theo tỷ lệ khối lượng từ 1/3 đến 1/1 và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết thu được ở bước 1 theo tỷ lệ khối lượng 1/8 đến 1/1 so với khối lượng của phức Mg-ure, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 50°C , trong thời gian 10 - 24 giờ, thu được chế phẩm ở dạng rắn, cứng.

Hoặc trộn khô đồng thời ure, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết thu được ở bước 1, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (hàm lượng clo không vượt quá 51 ppm) và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thu được ở bước 1 lần lượt theo tỷ lệ khối lượng tính theo ure từ 1:2:1:0,4 đến 1:5:6:6 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 70°C , trong thời gian 12 - 24 giờ để thu được chế phẩm ở dạng rắn.

Chế phẩm thu được ở bước 2 chứa phức Mg-ure có độ cứng cao, hàm lượng clo trong chế phẩm không quá 50ppm và, có tác dụng làm giảm khả năng chảy nhão của hạt ure. Hàm lượng các nguyên tố trong chế phẩm là Mg = 5-10%, Zn = 2-5%, B = 1-2,1%, N = 6-12%.

Bước 3. Tùy ý, bổ sung thêm các nguyên tố vi lượng khác như đồng (Cu), sắt (Fe), coban (Co), molybden (Mo) v.v.. vào chế phẩm, tùy thuộc vào yêu cầu đối với từng loại phân bón cụ thể, để thu được chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng phù hợp với từng loại phân bón.

Chế phẩm thu được bằng phương pháp nêu trên, chứa phức Mg-Ure và các nguyên tố trung, vi lượng cần thiết cho phân bón như Mg, B, Zn, với tỷ lệ mol của các nguyên tố trong chế phẩm này là $\text{Mg:N:Zn:B} = \text{x:y:n:m}$, trong đó $\text{x} = 0,9-1$; $\text{y} = 1,9-3,1$; $\text{n} = 0,6-0,8$; $\text{m} = 0,4-0,6$. Ngoài ra, chế phẩm này có thể được bổ sung các nguyên tố vi lượng khác như đồng (Cu), sắt (Fe), coban (Co), molybden (Mo) v.v.. tùy thuộc vào yêu cầu đối với từng loại phân bón.

Trong đó, đồng, coban, sắt được ưu tiên sử dụng ở dạng các hợp chất chelat (hợp chất càng cua) như EDTA. Molybden thường được sử dụng ở dạng muối natri hoặc muối amoni molybden hoặc hỗn hợp gồm hai loại. Bo được sử dụng dưới dạng muối natri borat hoặc axit boric v.v..

Chế phẩm thu được theo phương pháp này rất phù hợp để sản xuất phân bón ure giàu nguyên tố trung, vi lượng nhưng vẫn thỏa mãn được các yêu cầu về tính chất cơ lý của hạt ure.

Trong bước 1, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp được tinh chế bằng cách hòa tan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp trong nước đến trạng thái dung dịch bão hòa ở nhiệt độ của nước nằm trong khoảng từ 50°C đến 100°C , tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70°C đến 100°C , tốt nhất là nằm trong khoảng từ 80°C đến 90°C .

Nhiệt độ kết tinh phù hợp nằm trong khoảng từ âm 10°C đến nhiệt độ trong phòng, phù hợp hơn là từ âm 4°C đến nhiệt độ trong phòng, phù hợp nhất là ở nhiệt độ trong phòng.

Việc tinh chế $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp cho phép điều chế được chế phẩm có hàm lượng clo thấp, có thể áp dụng được trong các thiết bị tạo hạt ure công nghiệp mà không sợ bị ăn mòn.

Trong bước 2, nhiệt độ của bước trộn hỗn hợp nguyên liệu thích hợp nằm trong khoảng $30\text{-}90^\circ\text{C}$, tốt hơn là nằm trong khoảng $50^\circ\text{C}\text{-}70^\circ\text{C}$, tốt nhất là từ 50°C đến 60°C . Ở nhiệt độ thấp hơn, hỗn hợp nguyên liệu không thể chảy nhão để có thể phản ứng với nhau. Nhiệt độ cao hơn sẽ tiêu tốn năng lượng hơn, đồng thời nước trong hỗn hợp sẽ thoát ra nhanh hơn, làm cho quá trình tạo phức và đóng rắn sản phẩm diễn ra không hiệu quả.

Thời gian cho phản ứng ở bước 2 nằm trong khoảng 10 - 24 giờ tùy thuộc vào nhiệt độ trong quá trình phản ứng. Nếu thời gian phản ứng dưới 10h, phức Mg-ure tạo thành có chứa hàm lượng nước cao nên có độ cứng thấp. Nếu thời gian phản ứng quá 24 giờ, phức Mg-ure tạo thành sẽ mất nước, cứng và không có khả năng nóng chảy lại. Điều này sẽ gây khó khăn cho quá trình bổ sung tạo hạt ure sau này.

Sau đây, phương pháp sản xuất phân bón ure sử dụng chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết.

Phương pháp sản xuất phân bón ure theo giải pháp hữu ích này bao gồm bước:

Bổ sung chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích vào quá trình tạo hạt ure để tạo ra phân bón ure.

Cụ thể là, đầu tiên, chế phẩm được pha loãng với một lượng xác định của dịch ure nóng chảy có sẵn UFC 85 được trích ra từ dây chuyền sản xuất ure của nhà máy đạm theo tỷ lệ khối lượng của dịch ure nóng chảy có chứa UFC 85:chế phẩm không nhỏ hơn 0,2.

Sau đó, phun đồng thời hỗn hợp thu được và dịch ure nóng chảy vào tháp tạo hạt với tỷ lệ khối lượng của chế phẩm tính trên tổng lượng dịch ure tạo hạt (bao gồm cả lượng ure chứa UFC 85 để pha loãng chế phẩm và lượng ure phun vào tháp tạo hạt) là nằm trong khoảng từ 0,6 đến 1% ở nhiệt độ 110°C. Hạt ure rơi xuống được làm nguội bằng quạt gió. Hạt ure thu được có kích cỡ nằm trong khoảng từ 3 đến 5 mm. Hàm lượng của các nguyên tố trong hạt ure là Mg = 400-1000 ppm, Zn = 400-1000 ppm, B = 400-800ppm và N = 42-46%. Hàm lượng clo trong hạt ure không lớn hơn 0,5ppm.

Để có thể phối trộn đồng đều chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích vào dịch ure nóng chảy trong tháp tạo hạt, chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích nên được pha loãng trước với dịch ure có chứa từ 0,1% đến 1% khối lượng UFC 85 (được trích ra từ dây chuyền sản xuất ure của nhà máy đạm) theo tỷ lệ khối lượng dịch ure nóng chảy có chứa UFC 85:chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích không nhỏ hơn 0,2, tốt hơn là từ 0,2 đến 1, tốt nhất là 0,5. Nếu tỷ lệ khối lượng dịch ure nóng chảy chứa UFC 85:chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích nhỏ hơn 0,2, lượng dịch ure cho vào là quá ít, không đủ nhiệt để làm chảy lỏng lại chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích nên sẽ ảnh hưởng đến quá trình phối trộn chế phẩm trong tháp tạo hạt.

Chế phẩm chứa phức Mg-ure và các thành phần trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích đóng vai trò thay thế được một lượng đáng kể UFC 85, dẫn đến làm giảm được đáng kể lượng UFC 85 sử dụng cho quy trình tạo hạt phân bón ure. Cụ thể là, với sản phẩm ure thương mại, hàm lượng UFC 85 chiếm khoảng 0,9-1,1%, khi sử dụng chế phẩm theo giải pháp hữu ích bổ sung cho quá trình tạo hạt ure, hàm lượng UFC 85 có thể giảm xuống chỉ còn khoảng 0,05-0,25%. Vì vậy, chế phẩm chứa phức Mg-ure và các thành phần trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích không làm ảnh hưởng tới độ bền thiết bị sản xuất ure (gây ra do ăn mòn bởi clo), giảm thiểu được hàm lượng UFC85 cần sử dụng trong quá trình tạo hạt, giảm ô nhiễm môi trường và hỏng hóc thiết bị.

Chế phẩm chứa phức Mg-ure ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{mCO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) và các thành phần trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích, khi được phối trộn với ure trong quá trình tạo hạt không chỉ làm tăng độ cứng của hạt ure mà còn làm giảm sự chảy nhão của các thành phần trong hạt ure trong quá trình bảo quản, gây ra bởi tính hút ẩm tự nhiên của chúng.

Tùy theo nhu cầu cụ thể, chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích còn có thể được sử dụng trực tiếp như một loại phân bón đa dinh dưỡng, với các thành phần như N, Mg, B, Zn v.v..

Phân bón ure thu được theo phương pháp của giải pháp hữu ích có hàm lượng clo không vượt quá 0,5ppm. Việc khống chế hàm lượng clo trong phân bón ure được thực hiện bằng cách bổ sung chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích vào tháp tạo hạt vừa tạo ra phân bón ure có chất lượng cao chứa nhiều thành phần dinh dưỡng mà không gây ra hiện tượng ăn mòn thiết bị do sự có mặt của clo.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được hiểu một cách rõ ràng hơn từ các ví dụ dưới đây. Dưới đây là các ví dụ mang tính chất minh họa, không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Ví dụ 1. Tinh chế $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ với khối lượng 600g được hòa tan từ từ trong 300 ml nước cất đến trạng thái bão hòa ở nhiệt độ vào khoảng 95°C . Tiến hành lọc sản phẩm ở trạng thái dung dịch nóng để loại toàn bộ tạp chất rắn, thu được dịch lọc bằng thiết bị lọc hút chân không. Để dịch lọc kết tinh tự nhiên tại nhiệt độ trong phòng trong thời gian 24 giờ. Tiến hành lọc để thu phần muối kết tinh. Gôm nước lọc, còn chứa một lượng muối hòa tan nhất định, để tái sử dụng. Thu được $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (300g) sau tinh chế.

Hàm lượng clo trong sản phẩm $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế được đặc trưng bằng phương pháp sắc ký ion (IC). Kết quả thu được $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế có hàm lượng clo nằm trong khoảng từ 50 đến 80ppm.

Ví dụ 2. Tinh chế $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1kg) được thêm từ từ vào 500ml nước cất ở nhiệt độ vào khoảng 95°C . Tiến hành lọc sản phẩm ở trạng thái dung dịch nóng để loại toàn bộ tạp chất rắn, thu được dịch lọc bằng thiết bị lọc hút chân không. Để dịch lọc kết tinh tự nhiên ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian 24 giờ. Tiến hành lọc để thu phần muối kết tinh (420g). Gôm nước lọc, còn chứa một lượng muối hòa tan nhất định, để tái sử dụng.

Hàm lượng clo trong sản phẩm $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế được đặc trưng bằng phương pháp sắc ký ion (IC). Kết quả thu $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế có hàm lượng clo nằm trong khoảng 3–5ppm.

Ví dụ 3. Sản xuất chế phẩm chứa phức Mg-ure và các thành phần trung, vi lượng

562g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế, 137,2g ure, 146g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ và 124g $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế, được cho vào bình phản ứng. Nâng nhiệt của hỗn hợp phản ứng lên khoảng 70°C . Khuấy trộn hỗn hợp bằng máy khuấy cơ, ở tốc độ 100 vòng/phút. Ban đầu, hỗn hợp bột rắn chuyển dần sang dạng lỏng. Sau 12 giờ phản ứng, hỗn hợp trở thành dạng sền sệt. Tiếp tục khuấy thêm 12 giờ, trong khi vẫn giữ nhiệt độ ở 70°C . Sau đó, dừng phản ứng, lấy hỗn hợp khỏi bình phản ứng rồi làm nguội từ từ

hỗn hợp đến nhiệt độ trống phòng. Thu được 969g sản phẩm, dưới dạng chế phẩm dạng rắn, cứng.

Chế phẩm chứa phức Mg-ure được đặc trưng tính chất bằng các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (ASS), phương pháp phân tích phổ plasma cảm ứng (ICP), phương pháp đo độ cứng và phương pháp sắc ký ion (IC). Kết quả cho thấy hàm lượng các nguyên tố trong chế phẩm thu được là $Mg = 5,73\%$, $B = 1,7\%$, $Zn = 3,05\%$. Độ cứng của chế phẩm là $2,9 \text{ kgf/mm}^2$. Hàm lượng clo trong chế phẩm thu được là 40ppm.

Theo cách khác, trộn đều 349g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sau tinh chế với 120g ure $(NH_2)_2CO$, ở nhiệt độ vào khoảng $50^\circ C$, trong thời gian 5 giờ, để thu được phức Mg-ure. Sau đó, cho thêm từ từ 260,5g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (với hàm lượng clo không vượt quá 51ppm) và 117,2g $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ sau tinh chế, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ $50^\circ C$, trong thời gian 24 giờ, thu được 846g chế phẩm chứa phức Mg-Ure ở dạng rắn, cứng.

Chế phẩm chứa phức Mg-Ure thu được theo cách này được đặc trưng tính chất bằng các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (ASS), phương pháp phân tích phổ plasma cảm ứng (ICP), phương pháp đo độ cứng và phương pháp sắc ký ion (IC). Kết quả cho thấy hàm lượng các nguyên tố trong chế phẩm thu được là $Mg = 4,02\%$, $B = 3,49\%$, $Zn = 3,38\%$. Độ cứng của chế phẩm là $2,7 \text{ kgf/mm}^2$. Hàm lượng clo trong chế phẩm thu được là 45ppm.

Ví dụ 4. Phương pháp sản xuất phân bón ure trong đó sử dụng chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích

Trước tiên, 6kg chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích được pha loãng bởi 3kg dịch ure nóng chảy có chứa UFC 85 được trích ra từ dây chuyền sản xuất ure của nhà máy đạm. Sau đó, phun đồng thời hỗn hợp thu được và 1000kg dịch ure nóng chảy vào tháp tạo hạt, ở nhiệt độ $110^\circ C$. Hạt ure rơi xuống được làm nguội bằng quạt gió.

Hạt ure có kích cỡ nằm trong khoảng từ 3 đến 5mm. Hàm lượng của các nguyên tố trong hạt ure là $Mg = 400\text{-}1000\text{ppm}$, $Zn = 400\text{-}1000\text{ppm}$, $B = 400\text{-}800 \text{ ppm}$ và $N =$

42-46%. Hạt ure thu được có độ cứng không dưới 1,9 kgf/mm², và có hàm lượng clo không vượt quá 0,5 ppm.

Những lợi ích có thể đạt được

Chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng theo giải pháp hữu ích vừa chứa các thành phần nguyên tố cần thiết cho cây trồng, vừa giảm được nhược điểm của từng thành phần trong phân bón như khả năng chảy nhão trong quá trình lưu trữ và vận chuyển. Đồng thời, với việc sử dụng chế phẩm theo giải pháp hữu ích kết hợp với UFC 85 trong quá trình tạo hạt ure không chỉ đảm bảo độ cứng của phân bón ure, mà còn tăng tính năng nông học của phân bón ure, đa dạng hóa sản phẩm phân bón thu được. Do đó, phân bón ure theo giải pháp hữu ích có chất lượng được cải thiện và hiệu quả kinh tế của phân bón được gia tăng. Việc bổ sung các nguyên tố trung vi lượng vào phân bón giúp giảm hàm lượng clo trong sản phẩm xuống dưới 0,5ppm nên hạn chế được sự ăn mòn thiết bị trong quá trình điều chế phân bón.

Theo giải pháp hữu ích này, phân bón ure dạng hạt không chỉ giữ nguyên được các đặc tính kỹ thuật của phân bón ure, mà còn có thêm các ưu điểm của chế phẩm theo giải pháp hữu ích như chứa nhiều thành phần dinh dưỡng trung vi lượng bổ sung cho cây trồng, đảm bảo độ cứng, giảm sự kết tảng của sản phẩm trong quá trình bảo quản, vận chuyển. Điều này góp phần tăng hiệu quả sử dụng của phân ure khi bón cho cây trồng, giảm thất thoát và tiết kiệm phân bón, nâng cao chất lượng và giá trị thương hiệu sản phẩm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất chế phẩm chứa phức Mg-ure và các nguyên tố trung, vi lượng bao gồm các bước:

- Bước 1: tinh chế $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ công nghiệp bằng phương pháp tái kết tinh để thu được $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau tinh chế có hàm lượng clo tương ứng không vượt quá 80 ppm và 5 ppm;

- Bước 2: trộn đều hỗn hợp nguyên liệu như sau:

Trộn $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết thu được ở bước 1 với ure $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 2/1 đến 5/1, ở nhiệt độ nằm trong khoảng 30°C - 90°C , trong thời gian 5 giờ, để thu được phức Mg-ure, sau đó cho thêm từ từ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (với hàm lượng clo không vượt quá 51ppm) theo tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ 1/3 đến 1/1 và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết thu được ở bước 1 theo tỷ lệ khối lượng từ 1/8 đến 1/1 so với khối lượng của phức Mg-ure, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 50°C , trong thời gian 10 - 24 giờ, thu được chế phẩm ở dạng rắn, cứng;

Hoặc trộn khô đồng thời ure, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết thu được ở bước 1, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (hàm lượng clo không vượt quá 51 ppm) và $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ thu được ở bước 1 lần lượt theo tỷ lệ khối lượng tính theo ure từ 1:2:1:0,4 đến 1:5:6:6 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 70°C , trong thời gian từ 12-24 giờ để thu được chế phẩm ở dạng rắn; và

- Bước 3: tùy ý bổ sung thêm các nguyên tố vi lượng thích hợp khác, như đồng (Cu), sắt (Fe), coban (Co), molybden (Mo), mangan (Mn) tùy thuộc vào yêu cầu đối với từng loại phân bón, trong đó, đồng, coban, sắt được ưu tiên sử dụng dưới dạng các hợp chất chelat (hợp chất cằng cua) như EDTA; molybden thường được sử dụng dưới dạng muối natri hoặc muối amoni molybdat hoặc hỗn hợp của hai loại này; bo được sử dụng ở dạng muối natri borat hoặc axit boric; mangan thường được sử dụng dưới dạng muối sulfat hoặc dưới dạng các hợp chất chelat.