



(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) 
2-0002075

(51)⁷ **C05B 17/00, C05C 3/00**

(13) **Y**

(21) 2-2016-00388

(22) 28.10.2016

(45) 26.08.2019 377

(43) 25.01.2017 346

(76) 1. **VŨ THỊ THU HÀ (VN)**

Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu - số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội.

2. **VŨ TUẤN ANH (VN)**

Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu - số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội.

3. **CAO THỊ THÚY (VN)**

Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu - số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội.

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PHÂN BÓN LỎNG ĐA DINH DƯỠNG TỪ CÁC
PHẾ THẢI CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT PHÂN BÓN**

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng, bao gồm các thành phần N, P, K, S từ phế thải rắn của quá trình chế biến sâu quặng apatit (phosphogypsum, sau đây được viết tắt là PG) và nước thải rửa bụi của quá trình sản xuất phân bón NPK.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích sử dụng nguồn nguyên liệu là chất thải rắn PG và nước thải từ quá trình rửa bụi trong sản xuất NPK. Do đó, phương pháp theo giải pháp hữu ích không chỉ sản xuất được phân bón lỏng đa dinh dưỡng mà còn giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường cũng như tận thu được các dưỡng chất từ các chất thải rắn và lỏng của quá trình chế biến sâu quặng apatit và quá trình sản xuất phân bón.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng từ phế thải của quá trình sản xuất phân bón, cụ thể là phế thải của quá trình chế biến sâu quặng apatit (phế thải này được gọi là phosphogypsum và sau đây được viết tắt là PG) và nước thải của quá trình rửa bụi trong nhà máy sản xuất phân bón NPK.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Phân amoni sunfat (SA) là loại phân có chứa cả hai dưỡng chất quan trọng là đạm (N) và lưu huỳnh (S). Phân này chứa 20-21 % N và 24-25 % S. Trong đó, nitơ (N) là hợp phần quan trọng của hợp chất hữu cơ cấu tạo nên diệp lục tố, nguyên sinh chất, axit nucleic, protein; thúc đẩy sự sinh trưởng và phát triển của các mô sống. Nitơ góp phần quyết định đến năng suất và chất lượng cây trồng. Lưu huỳnh (S) tham gia quá trình hình thành protein. Lưu huỳnh cũng là thành phần của một số axit amin cũng như axit amin liên quan đến hoạt động trao đổi chất của vitamin và các coenzym A, giúp cho cấu trúc protein được vững chắc. Các phương pháp chủ yếu để sản xuất amoni sunfat (SA) bao gồm: (i) Phương pháp sản xuất SA như một sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất caprolactam. Dung dịch SA có nồng độ 35% được thu hồi, kết tinh, ly tâm và sấy để tạo thành SA dạng tinh thể. (ii) Phương pháp sản xuất SA bằng phản ứng trực tiếp giữa khí amoniac và axit sunfuric (*US2021093*); (iii) Phương pháp sản xuất SA từ amoniac thu hồi từ lò khí hóa than với axit sunfuric; (iv) Phương pháp sản xuất SA bằng phản ứng giữa thạch cao (gypsum) và khí CO₂, NH₃ hoặc dung dịch amoni cacbonat ((NH₄)₂CO₃). Trong đó, thạch cao có thể là thạch cao tự nhiên, phế thải của quá trình chế biến sâu quặng apatit (phosphogypsum) hoặc thạch cao tổng hợp được sản xuất từ quá trình khử khói lò cao của nhà máy nhiệt điện (*US1902649*, *US8758719*, *WO2005/118222*).

Phế thải của quá trình chế biến sâu quặng apatit (phosphogypsum, sau đây được ký hiệu là PG) là phế thải có thành phần chủ yếu là CaSO₄.2H₂O. Việc tận dụng phế thải PG này cũng đã được đề xuất bao gồm:

(i) ứng dụng để sản xuất axit sunfuric, đồng thời thu sản phẩm phụ là clinke. Theo phương pháp này, phosphogypsum được trộn với quặng pyrit theo tỷ lệ thích

hợp và được nung trong thời gian từ 1 đến 3 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 700°C đến 1100°C trong lò quay để tạo ra SO_2 và clinke xi măng. SO_2 được tiếp tục chuyển hóa thành axit sunfuric (*US2528103*); Nhược điểm của quá trình này là tiêu hao nhiên liệu lớn để nâng nhiệt độ lò đến nhiệt độ phản ứng rất cao (khoảng 1400°C). Chi phí đầu tư nhà máy cao, quá trình công nghệ và thiết bị phức tạp, kích thước thiết bị lớn nên vận hành khó hơn nhà máy sản xuất axit sunfuric theo công nghệ đốt lưu huỳnh và nhà máy sản xuất xi măng theo công nghệ truyền thống (nguyên liệu là đá vôi và đất sét). Do vậy, giá thành axit H_2SO_4 được sản xuất theo phương pháp này tương đối cao.

(ii) ứng dụng để tận thu lưu huỳnh nguyên tố. Quy trình sản xuất bao gồm khử CaSO_4 bằng than đá thành CaS trong lò quay. CaS tiếp tục được chuyển hóa thành H_2S nhờ cho phản ứng với CO_2 và nước. Cuối cùng, lưu huỳnh nguyên tố được tạo thành theo quy trình PIPco, bằng phản ứng của CO_2 và H_2S (N. R. Nengovhela, etc “Recovery of sulphur and calcium carbonate from waste gypsum”, Water SA, Vol.33, No.5, October 2007). Nhược điểm phương pháp này là chi phí nhiên liệu, năng lượng cao.

(iii) sử dụng làm vật liệu xây dựng trong ngành sản xuất phụ gia xi măng, gạch không nung, tấm thạch cao nhân tạo, vật liệu composit và chất kết dính (Manjit. Singh, “Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture”, Cement and concrete research, Volume 32, Issue 7, Pages 1033-1038, 2002; L.Yang, Y.Yan and Z. H. Hu, “Utilization of phosphogypsum as raw material for manufacturing of non-fired load-bearing wall bricks”, Advanced materials research, Vols. 374-377, pp. 787-791, 2012; M.Singh and M. Garg, “Phosphogypsum based composite binder, Journal of scientific & industrial research, Vol.60, pp. 812 -817, 2001). Tuy nhiên, nhược điểm của các giải pháp xử lý không qua chế biến sâu này nhìn chung chưa thực sự có hiệu quả về mặt kinh tế - kỹ thuật và môi trường. Thật vậy, đối với các giải pháp chuyển hóa PG thành vật liệu xây dựng nêu trên, chi phí năng lượng trong quá trình xử lý nhiệt để tạo ra thạch cao luôn làm cho giá thành sản phẩm tăng lên đáng kể. Ngoài ra, cần chi phí cao cho việc loại bỏ hết phospho trong PG bởi vì, sự có mặt của phospho trong PG làm phụ gia xi măng sẽ có ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng của xi măng do làm giảm cường độ chịu lực của xi măng. Nguyên nhân cơ bản của những vấn đề nêu trên là các sản phẩm được tạo ra từ PG đều là các sản phẩm có giá

trị thấp, trong khi vẫn đòi hỏi quá trình xử lý môi trường phức tạp, tốn nhiều chi phí.

(iv) ứng dụng trong nông nghiệp như làm chất bọc hoặc phụ gia trong sản xuất phân hỗn hợp NPK hoặc sử dụng để cải tạo đất chua (P. Borris, W. Boody, "Proceedings of the international symposium phosphogypsum, Floria Institute of phosphate research bartow, November 1980). PG có thể được dùng để sản xuất phân bón SA theo quy trình Mereseberg. Quy trình này bao gồm 2 giai đoạn chính. Giai đoạn thứ nhất, CO_2 được phản ứng với dung dịch amoniacc để tạo ra $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Giai đoạn tiếp theo, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ phản ứng tiếp với PG. Hỗn hợp sau phản ứng còn dư $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (thường cho dư $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ để chuyển dịch cân bằng phản ứng theo chiều tăng sản phẩm amoni sunfat-(SA)) sẽ được trung hòa bằng H_2SO_4 . Sau đó tiến hành lọc, tách chất rắn. Phần rắn chứa chủ yếu là CaCO_3 . Phần dung dịch amoni sunfat (SA) thu được, được cho bay hơi và kết tinh tạo ra amoni sunfat (SA) dạng rắn (Khalid K. Abbas, "Study on the production of ammonium sulfate fertilizer from phosphogypsum, Eng. & Tech. Journal, Vol.29, No.4, 2011). PG cũng có thể phản ứng với NH_4F để tạo ra SA và CaF_2 (US 3923964). Tuy nhiên, phương pháp này có chi phí nguyên liệu NH_4F đắt tiền nên chỉ có hiệu quả kinh tế khi nâng cao được giá trị nguồn phụ phẩm CaF_2 mà điều này không phải lúc nào cũng thực hiện được một cách hiệu quả. Vì vậy, xét về tổng thể, phương pháp này vẫn kém hiệu quả hơn so với phương pháp chỉ sản xuất phân bón amoni sunfat (SA).

Mặc dù có một số ứng dụng nêu trên, song hiện nay trên thế giới chỉ một phần nhỏ PG được tận dụng cho các mục đích khác nhau, phần lớn PG được tồn trữ ở các bãi chứa. Ở Việt Nam, lượng PG thải ra ngày càng nhiều, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường. Chỉ riêng nhà máy sản xuất phân bón điamini phosphat (DAP) tại Hải Phòng, mỗi ngày thải ra 2.000 tấn PG, tương đương lượng thải PG là 600.000 tấn/năm. Sau vài năm vận hành, bãi thải PG của nhà máy hiện nay đang chứa khoảng 2,5 triệu tấn. Ngoài ra, nhà máy sản xuất phân bón điamini phosphat (DAP) số 2 tại Lào Cai và các nhà máy sản xuất đicanxi phosphat (DCP) đang vận hành cũng thải ra khoảng 700.000 tấn/năm. Trong khi đó, chỉ có một phần không đáng kể loại phế thải này được tận dụng cho mục đích sản xuất vật liệu xây dựng như làm phụ gia xi măng, tấm thạch cao, gạch không nung, vật liệu làm nền đường, nền cảng. Phần còn lại chưa được xử lý.

Các giải pháp tận dụng nguồn phế thải PG nêu trên ít nhiều có hạn chế. Chẳng hạn, phương pháp sản xuất phân bón amoni sunfat (SA), mặc dù được xem là có nhiều ưu điểm hơn cả như nâng cao được giá trị của PG, quy trình tương đối đơn giản, hiệu quả nhưng lại tiêu tốn khá nhiều năng lượng cho quá trình kết tinh amoni sunfat (SA) từ dung dịch. Hơn nữa, vấn đề quay vòng nước lọc sau quá trình kết tinh có thể gây nên sự tích tụ tạp chất, làm ảnh hưởng đến độ sạch của tinh thể kết tinh. Ngoài ra, quá trình này vẫn thải ra nước thải từ công đoạn rửa PG, cần xử lý.

Ngoài ra, nước thải của nhà máy sản xuất phân bón vô cơ NPK sau khi đã tách chất rắn lơ lửng, là loại nước thải có chứa các hợp chất của nitơ (N), (P), (K), và một lượng nhỏ axit sunfuric (H_2SO_4) tự do (khoảng 1,78%) và có độ pH axit yếu (4,5-5), nên cần phải xử lý trước khi xả bỏ. Tuy nhiên, nguồn nước thải này đang được xả ra môi trường và chưa được tận dụng cho mục đích làm phân bón hoặc các mục đích có lợi khác.

Vì vậy, việc tận dụng nguồn nguyên liệu phế thải dùng cho các mục đích hữu dụng luôn là vấn đề cấp bách để bảo vệ môi trường và tiết kiệm nguồn tài nguyên thiên nhiên, và là mục đích cần hướng tới của rất nhiều công trình khoa học.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là tận dụng các nguồn phế thải sẵn có từ các nhà máy sản xuất phân bón vô cơ, các nhà máy chế biến sâu quặng apatit, để tạo ra các sản phẩm phân bón lỏng đa dinh dưỡng có giá trị cao, chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K, S. Nhờ đó, giảm thiểu lượng chất thải rắn và lỏng thải ra môi trường.

Để đạt được mục đích trên, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng từ chất phế thải của quá trình chế biến sâu quặng apatit (phosphogypsum, sau đây được ký hiệu là PG) và nước thải của nhà máy sản xuất phân bón vô cơ NPK, cụ thể là nước rửa bụi của nhà máy sản xuất phân bón NPK.

Phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau:

- Bước 1: Điều chế dung dịch $(NH_4)_2 CO_3$ bằng cách sục khí CO_2 vào dung dịch NH_3 trong nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 45°C;

- Bước 2: Điều chế dung dịch amoni sunfat (SA) bằng cách bổ sung phosphogypsum (PG) vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ thu được từ bước 1, ở nhiệt độ trong phòng, lọc tách riêng phần rắn và lỏng, trong đó, phần rắn chủ yếu chứa CaCO_3 , phần lỏng thu được là dung dịch SA có nồng độ SA nằm trong khoảng từ 20 đến 25 % khối lượng;
- Bước 3: Rửa phần rắn thu được ở bước 2 bằng nước để thu được chất rắn có độ pH trung tính, ứng dụng làm chất san nền. Nước rửa có chứa một lượng nhỏ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dư được cho quay trở lại bước 1;
- Bước 4: Trung hòa dung dịch SA thu được từ bước 2 bằng nước rửa bụi của nhà máy sản xuất NPK thu được phân bón lỏng đa dinh dưỡng;
- Bước 5: Tạo màu cho phân bón lỏng thu được ở bước 4 bằng cách bổ sung chất tạo màu an toàn đối với cây trồng và môi trường; và
- Bước 6: Bổ sung các chất dinh dưỡng dạng muối tan, nếu cần, vào phân bón lỏng thu được ở bước 5, để thu được phân bón lỏng đa dinh dưỡng có thành phần mong muốn.

Phương pháp này cho phép sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng từ phế thải rắn PG của quá trình chế biến sâu quặng apatit và nước thải rửa bụi của quá trình sản xuất phân bón NPK. Trong bước thứ hai, nguyên liệu là chất thải rắn PG từ bãi thải, được sử dụng trực tiếp mà không cần phải qua quá trình xử lý sơ bộ. Việc xử lý sơ bộ PG bằng cách rửa với nước để tách hết axit lẫn trong PG là không cần thiết bởi vì, chính axit lẫn trong PG cũng là nguồn nguyên liệu có giá trị trong phản ứng ở bước 2. Điều này không những giảm đáng kể chi phí vận hành, chi phí đầu tư mà còn hạn chế được việc phát sinh ra nước thải rửa PG cần được xử lý. Việc trung hòa dung dịch SA thu được từ bước thứ 2 bằng nước thải từ quá trình rửa bụi của nhà máy sản xuất phân bón NPK vừa giúp làm giàu nguyên tố dinh dưỡng N, P, K, S trong phân bón lỏng, vừa giúp giảm thiểu đáng kể phát thải của các nguồn phế thải này ra môi trường.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ khối của phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng từ chất thải PG và nước rửa bụi của quá trình sản xuất phân bón NPK theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Thuật ngữ “chất thải PG” hoặc “chất thải phosphogypsum” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là phế thải phosphogypsum thu được từ quá trình chế biến sâu quặng apatit, có hàm lượng CaSO_4 nằm trong khoảng từ 60 đến 70% khối lượng.

Thuật ngữ “nước rửa bụi” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là nước thải từ quá trình rửa bụi của nhà máy sản xuất phân bón NPK, sau khi tách phần rắn, nước này có độ pH nằm trong khoảng từ 4,5 đến 5, hàm lượng H_2SO_4 tự do nằm trong khoảng từ 1,5 đến 1,8% khối lượng, hợp chất phospho nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6,5 % khối lượng, hợp chất nitơ nằm trong khoảng từ 10 đến 13 % khối lượng; hợp chất kali nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6,5 % khối lượng.

Thuật ngữ “dung dịch SA” hoặc “dung dịch amoni sunfat” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là phần dịch lọc thu được sau khi tách loại phần rắn, dung dịch này chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nằm trong khoảng từ 20 đến 25% khối lượng.

Thuật ngữ “phân bón lỏng đa dinh dưỡng” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là phân bón dạng lỏng, có độ pH trung tính, có chứa các thành phần dinh dưỡng bao gồm N, P, K, S.

Dung dịch NH_3 được sử dụng trong giải pháp hữu ích là loại dung dịch có nồng độ NH_3 nằm trong khoảng 20 đến 25%, được mua trên thị trường hoặc được tổng hợp bằng cách cho khí NH_3 phản ứng với nước.

Phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng từ chất thải PG và nước rửa bụi được thể hiện trên hình 1.

Như được thể hiện trên hình 1, sục khí NH_3 vào nước để thu được dung dịch NH_3 . Sau đó sục khí CO_2 với lưu lượng 70 l/h vào 400 ml dung dịch NH_3 , để thu được dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Để hiệu suất thu nhận $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ cao nhất, thời gian phản ứng thích hợp nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 h, thích hợp hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 1,25 h. Nếu thời gian phản ứng ít hơn 0,5h, NH_3 và CO_2 chưa phản ứng hết với nhau, hiệu suất thu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ thấp. Nếu thời gian phản ứng nhiều hơn 1,5h, hiệu suất chuyển hóa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ không cao hơn, gây tốn thời gian và năng lượng. Nhiệt độ của phản ứng này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 50°C, tốt

hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 45°C. Ở nhiệt độ cao hơn 50°C, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tạo ra sẽ bị phân hủy thành NH_3 . Nếu nhiệt độ thấp hơn 30°C, phản ứng có thể tạo ra NH_4HCO_3 không mong muốn.

Phế thải PG được nghiền nhỏ đến kích cỡ dưới 100 μm , được thêm vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ở nhiệt độ trong phòng trong 4h để thu được phần rắn và phần dịch lỏng. Tách riêng phần rắn và phần dịch lỏng. Phần rắn là CaCO_3 . Phần dịch lỏng là dung dịch amoni sunfat có nồng độ amoni sunfat nằm trong khoảng từ 20 đến 25% khối lượng. Tỷ lệ của thể tích dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ so với khối lượng PG thích hợp nằm trong khoảng từ 2 đến 2,2. Nếu tỷ lệ này nhỏ hơn 2, hiệu suất chuyển hóa amoni sunfat thấp. Nếu tỷ lệ này lớn hơn 2,2, dư nhiều $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, độ chuyển hóa của PG thành amoni sunfat không tăng hơn, đồng thời, lãng phí $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dẫn đến tăng chi phí sản xuất.

Phần rắn được rửa với nước về độ pH trung tính, ứng dụng làm chất san nền. Nước rửa có chứa một lượng nhỏ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dư được cho quay trở lại bước 1.

Phần dịch lọc là dung dịch amoni sunfat. Trung hòa phần dịch lọc này bằng nước rửa bụi đến độ pH trung tính để thu được phân bón lỏng. Tỷ lệ về thể tích của dung dịch amoni sunfat so với nước rửa bụi thích hợp nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng 0,7 đến 1,5.

Tạo màu cho dung dịch phân bón lỏng bằng cách bổ sung chất tạo màu an toàn đối với cây trồng và môi trường vào dung dịch phân bón đa dinh dưỡng.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích có thể áp dụng cho nguyên liệu chứa CaSO_4 bất kỳ, như chất thải của quá trình sản xuất axit H_3PO_4 từ quặng apatit, chất thải rắn của quá trình xử lý khí chứa SO_x của nhà máy nhiệt điện từ than hoặc xử lý khí chứa SO_x trong nhà máy lọc dầu hoặc bất kỳ một loại nguyên liệu nào có chứa CaSO_4 .

Phương pháp theo giải pháp hữu ích có thể áp dụng cho nguyên liệu chứa đa dưỡng chất N, P, K hoặc đơn dưỡng chất N/P/K bất kỳ, như nước thải của quá trình rửa bụi trong các nhà máy sản xuất phân đạm, sản xuất phân NPK hoặc bất kỳ một loại nguyên liệu nào có chứa dưỡng chất N, P, K.

Tỉ lệ của các thành phần dinh dưỡng đa lượng N, P, K trong phân bón lỏng đa dinh dưỡng có thể điều chỉnh theo tỷ lệ mong muốn bằng cách bổ sung các chất dinh dưỡng dạng muối tan vào phân bón lỏng đa dinh dưỡng.

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. 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

Thổi khí NH_3 với lưu lượng 50 l/h giờ qua 400 ml nước trong thời gian 15 phút thu được 400 ml dung dịch NH_3 24%.

Thổi CO_2 với lưu lượng 70 l/h qua 400 ml dung dịch NH_3 nồng độ 24% ở nhiệt độ 44°C trong thời gian 1h thu được 400 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

192 g PG đã được nghiền nhỏ đến kích thước dưới 100 micromet được bổ sung vào 400 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ở nhiệt độ trong phòng trong 4h. Lọc tách phần rắn và lỏng thu được 390 ml dịch lỏng là dung dịch amoni sunfat 25% và 115 g chất rắn.

Dung dịch amoni sunfat 25% thu được có pH 8,3 được trung hòa bằng 380 ml nước rửa bụi (pH = 4,5) đến độ pH trung tính, thu được 770 ml phân bón lỏng đa dinh dưỡng có thành phần N:P:K:S tương ứng là 9:3:3:3. Thêm 0,1 gam chất tạo màu CRYSTFLO màu cam hỗn hợp vào phân bón lỏng, thu được phân bón lỏng có màu cam.

115 g chất rắn thu được sau khi lọc được rửa bằng 200 ml nước và phơi khô, thu được 104 g chất rắn làm phụ gia san nền.

Ví dụ 2

Thổi khí NH_3 với lưu lượng 50 l/h giờ qua 400 ml nước trong thời gian 15 phút thu được dung dịch NH_3 (400 ml, 24%).

Thổi khí CO_2 với lưu lượng 70 l/h qua 400 ml dung dịch NH_3 nồng độ 24% ở nhiệt độ 44°C trong thời gian 1h thu được dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

185 g PG đã được nghiền nhỏ đến kích thước dưới 100 micromet, được thêm vào 400 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ở nhiệt độ trong phòng trong 4h. Lọc tách riêng phần rắn và phần dịch lỏng, thu được 391 ml dịch lỏng là dung dịch amoni sunfat nồng độ 24% và 110 g chất rắn.

Dung dịch amoni sunfat này có pH 8,5 được trung hòa bằng 380 ml nước rửa bụi (pH = 4,5) đến độ pH trung tính, thu được 770 ml phân bón lỏng đa dinh dưỡng có thành phần N:P:K:S tương ứng là 9:3:3:3. Thêm 0,1 gam chất tạo màu CRYSTFLO màu cam hỗn hợp vào phân bón lỏng, thu được phân bón lỏng có màu cam.

113 g chất rắn thu được sau khi lọc, được rửa bằng 200 ml nước và phơi khô, thu được 103 g chất rắn làm phụ gia san nền.

Ví dụ 3

Thổi khí CO_2 với lưu lượng 70 l/h qua 400 ml dung dịch NH_3 nồng độ 24% ở nhiệt độ 44°C trong thời gian 1h thu được dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

192 g PG đã được nghiền nhỏ đến kích thước dưới 100 micromet, được thêm vào 400 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ở nhiệt độ trong phòng trong 4h. Lọc tách phần rắn và lỏng thu được 390 ml dịch lỏng là dung dịch amoni sunfat nồng độ 25% và 115 g chất rắn. Dung dịch amoni sunfat thu được có độ pH 8,5 được trung hòa bằng 380 ml nước rửa bụi (pH = 4,5) đến độ pH trung tính, thu được 770 ml phân bón lỏng đa dinh dưỡng có thành phần N:P:K:S tương ứng là 9:3:3:3.

115 g chất rắn thu được sau khi lọc được rửa bằng 200 ml nước và phơi khô, thu được 105 g chất rắn làm phụ gia san nền.

Những lợi ích có thể đạt được

Phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép sản xuất được phân bón lỏng đa dinh dưỡng, chứa đồng thời các dưỡng chất N, P, K, S. Phương pháp sử dụng nguồn nguyên liệu là chất thải rắn phosphogypsum của quá trình chế biến sâu apatit và nước thải từ quá trình rửa bụi trong quá trình sản xuất phân bón NPK. Như vậy, phương pháp theo giải pháp hữu ích không chỉ chế tạo được phân bón lỏng đa dinh dưỡng mà còn giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường cũng như tận thu được các dưỡng chất từ các

chất thải rắn và lỏng của quá trình chế biến sâu quặng apatit và quá trình sản xuất phân bón.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất phân bón lỏng đa dinh dưỡng, chứa N, P, K, S, bao gồm các bước sau:

bước 1: điều chế dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bằng cách sục khí CO_2 vào dung dịch NH_3 trong nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 45°C trong khoảng thời gian phản ứng từ 0,5 - 1,5 giờ;

bước 2: điều chế dung dịch amoni sunfat bằng cách bổ sung chất phế thải của quá trình chế biến sâu quặng apatit (phosphogypsum, sau đây được viết tắt là PG) vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ thu được từ bước 1, ở nhiệt độ trong phòng theo tỷ lệ dung dịch amoni carbonat với PG là từ 2 - 2,2, lọc tách riêng phần rắn và lỏng, trong đó, phần rắn chủ yếu chứa CaCO_3 , phần lỏng thu được là dung dịch amoni sunfat có nồng độ amoni sunfat nằm trong khoảng từ 20 đến 25 % khối lượng;

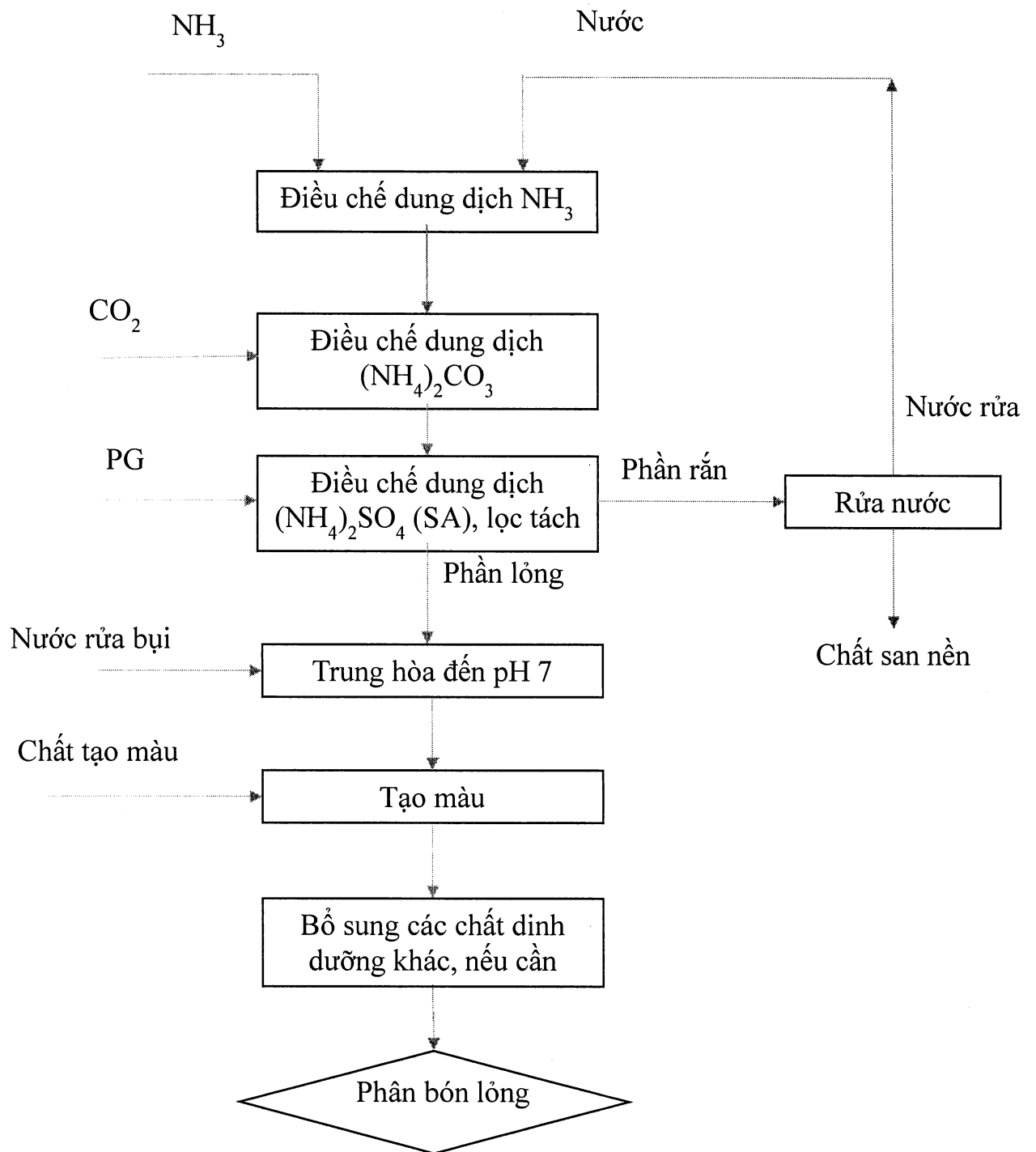
bước 3: rửa phần rắn thu được ở bước 2 bằng nước để thu được chất rắn có độ pH trung tính, ứng dụng làm chất san nền, nước rửa có chứa một lượng nhỏ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dư được cho quay trở lại bước 1;

bước 4: trung hòa dung dịch amoni sunfat thu được từ bước 2 bằng nước rửa bụi của nhà máy sản xuất phân bón NPK với các tính chất: độ pH nằm trong khoảng 4,5 đến 5 và hàm lượng H_2SO_4 tự do nằm trong khoảng từ 1,5 đến 1,8% khối lượng, hợp chất phospho nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6,5 % khối lượng; hợp chất nitơ nằm trong khoảng từ 10 đến 13 % khối lượng; hợp chất kali nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6,5 % khối lượng đến độ PH trung tính, với tỉ lệ thể tích của dung dịch amoni sunfat với nước rửa bụi là 0,5 - 2, thu được phân bón lỏng đa dinh dưỡng;

bước 5: tạo màu cho phân bón lỏng thu được ở bước 4 bằng cách bổ sung chất tạo màu an toàn đối với cây trồng và môi trường; và

bước 6: bổ sung các chất dinh dưỡng dạng muối tan, nếu cần, vào phân bón lỏng thu được ở bước 5 để thu được phân bón lỏng đa dinh dưỡng có thành phần mong muốn.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, PG được nghiền nhỏ đến kích thước dưới 100 micromet trước khi được bổ sung vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ở bước 2.



Hình 1