



(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) 
1-0021927

(51)⁷ **C01B 25/231**

(13) **B**

(21) 1-2013-03746

(22) 01.06.2011

(86) PCT/EP2011/059128 01.06.2011

(87) WO2012/163425 06.12.2012

(45) 25.10.2019 379

(43) 25.03.2014 312

(73) PRAYON TECHNOLOGIES (BE)

rue Joseph Wauters, 144, B-4480 Engis, Belgium

(72) HOXHA Antoine (BE), FATI Dorina (BE)

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

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT AXIT PHOSPHORIC**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất axit phosphoric, trong đó phương pháp này bao gồm bước phân hủy quặng phosphat trong môi trường nước chứa bằng axit sulfuric, để tạo ra bùn thứ nhất chứa canxi sulfat dihydrat ở dạng huyền phù trong pha nước có hàm lượng P_2O_5 tự do nằm trong khoảng từ 38 đến 50% khối lượng và hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 0,5% khối lượng, chuyển hóa bùn thứ nhất này bằng cách đun nóng để tái kết tinh canxi sulfat hòa tan để thu được bùn thứ hai chứa canxi sulfat bán hydrat, và tách axit phosphoric thu được và canxi sulfat bán hydrat ở dạng bánh ra khỏi bùn thứ hai này, khác biệt ở chỗ, phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung nguồn flo vào bùn thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 5% khối lượng F so với P_2O_5 có mặt trong quặng phosphat trong quá trình tiến hành phân hủy quặng này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất axit phosphoric bằng cách cho quặng phosphat tác dụng với axit sulfuric.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Theo phương pháp sản xuất axit phosphoric chuẩn, quặng phosphat được cho phản ứng với axit sulfuric trong những điều kiện để kết tinh canxi sulfat dihydrat, hay còn được gọi là thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sau đó, bùn chứa thạch cao thu được trong thiết bị phản ứng thứ nhất có thể được đưa tới thiết bị phản ứng thứ hai để cho phép phát triển thành các hạt sulfat đủ lớn, vì vậy có thể làm tăng khả năng lọc. Sau đó, bùn chứa các hạt này được lọc ra để thu được axit phosphoric có hàm lượng P_2O_5 tự do nằm trong khoảng từ 25 đến 35% khối lượng. Thạch cao thu được vẫn chứa hàm lượng P_2O_5 đáng kể, ở dạng không bị phản ứng, hoặc ở dạng đồng kết tinh, tức là tham gia vào mạng tinh thể của thạch cao. Điều này làm giảm hiệu suất tách P_2O_5 có trong quặng phosphat và làm cho thạch cao trở nên không thích hợp đối với một số ứng dụng.

Cũng đã biết các phương pháp sản xuất axit phosphoric bằng cách cho tác dụng với axit sulfuric để phân hủy ở nhiệt độ cao và ở nồng độ P_2O_5 và/hoặc SO_3 cao, chúng tạo ra bùn chứa canxi sulfat ở dạng bán hydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) hoặc anhydrit. Nói chung, các phương pháp này tạo ra axit phosphoric đậm đặc và sulfat dễ lọc, nhưng lại cho hiệu suất tách P_2O_5 thấp hơn so với phương pháp chuẩn. Trong một số trường hợp, sau khi tác dụng với axit sulfuric, canxi sulfat ở dạng bán hydrat được chuyển hóa tiếp thành canxi sulfat dihydrat (tham khảo, Schrödter et al., Phosphoric Acid and Phosphates, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, các trang 8 và 9).

Các phương pháp bao gồm ba lần kết tinh canxi sulfat, đầu tiên dưới dạng bán hydrat, và sau đó dưới dạng dihydrat và cuối cùng lại trở về dạng bán hydrat, cũng đã được biết đến (tham khảo US 4,588,570 A).

Nhằm mục đích nâng cao hiệu quả của phương pháp chuẩn, đã có đề xuất, sau khi tách axit phosphoric thu được ra khỏi bùn chứa thạch cao, trộn phần bùn

còn lại với axit sulfuric đậm đặc và tùy ý đun nóng toàn bộ để chuyển hóa thạch cao thành canxi sulfat bán hydrat. Sau đó, huyền phù đặc thứ hai thu được như vậy được lọc và phần dịch lọc axit được đưa trở lại bước phân hủy (xem FR 1485940). Phương pháp này cải thiện một cách rõ ràng hiệu suất tách P_2O_5 . Thực vậy, P_2O_5 đồng kết tinh trong thạch cao trong quá trình phân hủy được giải phóng trong quá trình hoà tan các tinh thể thạch cao, trong khi canxi sulfat được tái kết tinh dưới dạng bán hydrat lại rất tinh khiết và cực kỳ dễ lọc. Tuy nhiên, phương pháp này cần tới hai lần lọc, tức là hai thiết bị lọc, do đó gây khó khăn lớn cho việc lắp đặt trên quy mô công nghiệp.

Theo phương án lựa chọn của phương pháp này, đã có đề xuất, sau khi đã áp dụng các điều kiện của phương pháp chuẩn để tạo ra bùn chứa thạch cao, bùn chứa thạch cao được trộn một cách trực tiếp với axit sulfuric và tùy ý đun nóng, mà trước đó không cần phải tách axit phosphoric thu được ra khỏi bùn này. Theo phương pháp này, mặc dù huyền phù đặc chứa canxi sulfat bán hydrat thu được là dễ lọc, đồng thời canxi sulfat bán hydrat thu được ở dạng bánh lại rất tinh khiết, nhưng phần dịch lọc được tạo ra lại là một hỗn hợp chứa cả axit phosphoric lẫn axit sulfuric. Để thu được axit phosphoric có chất lượng, thì sau đó hỗn hợp này phải được đưa tới thiết bị tách sulfat, do đó điều này không giải quyết được các vấn đề còn vướng mắc. Cũng có các phương pháp sản xuất axit phosphoric khác gần giống với phương pháp đã biết này, vì có bước chuyển hóa dihydrat thành bán hydrat, nên có cùng các nhược điểm này (GB 1,164,836; US 3,984,525 A).

Cuối cùng, một phương pháp đã biết, trong đó quặng phosphat cũng được phân hủy trong các điều kiện của phương pháp chuẩn để thu được bùn thứ nhất, trong đó thạch cao thu được có cỡ hạt cho phép lọc tốt. Sau đó, phần bùn thứ nhất này được lấy mẫu kiểm tra và được cho trải qua các điều kiện để cho phép thạch cao được chuyển hóa thành dạng bán hydrat, tạo ra bùn thứ hai. Sau đó, phần còn lại của bùn thứ nhất được trộn với bùn thứ hai và toàn bộ được lọc (xem WO 2005/118470).

Vấn đề chính trong sản xuất axit phosphoric là hiện nay đã cạn kiệt các loại quặng phosphat giàu P_2O_5 . Các loại quặng giàu phosphat đã được khai thác hết. Hiện nay, cần phải hướng tới việc sử dụng quặng nghèo P_2O_5 , ví dụ chứa hàm

lượng P_2O_5 chỉ 30% khối lượng hoặc thấp hơn so với quặng phosphat, và trong một số trường hợp hàm lượng P_2O_5 chỉ 20% hoặc thấp hơn.

Một phương pháp cho phép khai thác quặng như vậy và tách axit phosphoric có chất lượng cao ra khỏi quặng này đã được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent PCT/EP2010/068709. Các điều kiện phân hủy của phương pháp này cho phép phản ứng diễn ra về cơ bản là theo hệ số tỷ lệ giữa axit sulfuric được đưa vào và canxi có trong quặng phosphat, trong khi hàm lượng P_2O_5 tự do trong bùn kết tinh được duy trì ở mức khá cao nằm trong khoảng từ 38 đến 50% khối lượng và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C. Đáng ngạc nhiên là, các điều kiện này làm cho các tinh thể dihydrat ổn định ở dạng rất mịn. Sau đó, bùn này được tăng nhiệt độ để hòa tan các hạt dihydrat và giải phóng P_2O_5 ở dạng không bị phản ứng hoặc ở dạng đồng kết tinh, đồng thời kết tinh canxi sulfat dưới dạng bán hydrat dễ lọc và thu được axit phosphoric có hàm lượng SO_3 tự do rất thấp.

Cần chú ý rằng các quặng nghèo P_2O_5 này thường chứa tạp chất với hàm lượng cao hơn. Hàm lượng các tạp chất thường được biểu thị bằng tỷ lệ $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO)/P_2O_5 \times 100$, còn được gọi là MER (tỷ lệ của các nguyên tố không quan trọng - Minor Element Ratio). Phosphat chuẩn được đặc trưng ở tỷ lệ MER nằm trong khoảng từ 5 đến 8. Nếu quá 10, hàm lượng tạp chất lớn sẽ ảnh hưởng bất lợi đến quá trình kết tinh của canxi sulfat dưới dạng thạch cao trong khi sử dụng axit sulfuric để phân hủy quặng. Với hàm lượng tạp chất cao như vậy, việc sản xuất axit phosphoric gặp rất nhiều trở ngại, do khó có thể kết tinh canxi sulfat dihydrat và lọc nó sau đó. Vì vậy, đây là một nhược điểm lớn trong tất cả các phương pháp có bước lọc được tiến hành ngay sau khi phân hủy quặng phosphat.

Theo phương pháp như được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent PCT/EP2010/068709, việc kết tinh thạch cao cũng bị ảnh hưởng bởi các tạp chất, nhưng đã cho rằng thạch cao này không cần phải lọc, vì không gây ra hậu quả bất kỳ.

Tuy nhiên, việc chuyển hóa bùn chứa dihydrat thành bùn chứa bán hydrat tỏ ra là một việc tốn nhiều công sức trong trường hợp quặng phosphat có hàm lượng tạp chất cao, đặc biệt là trong trường hợp tỷ lệ MER lớn hơn 10, và cụ thể hơn khi tỷ lệ này lớn hơn 20 hoặc thậm chí 30. Việc kết tinh bán hydrat trở nên kém hiệu

quả, khiến cho cần phải tăng tổng axit ($P_2O_5 + SO_3$) dùng trong bước chuyển hóa bùn để bù đắp cho quá trình kết tinh kém này. Chắc chắn điều này sẽ làm tăng hàm lượng SO_3 tự do có mặt trong bùn và khiến cho axit phosphoric thu được bị lẫn nhiều axit sulfuric.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm phát triển phương pháp sản xuất axit phosphoric bằng cách phân hủy quặng phosphat chất lượng kém bằng axit sulfuric để thu được axit phosphoric có chất lượng cao với hiệu suất tách P_2O_5 ra khỏi quặng cao. Phương pháp này còn có thể được áp dụng một cách dễ dàng trên thiết bị thông thường hiện có và do đó không cần phải sử dụng các quá trình biến đổi tốn kém mà lại khó kiểm soát.

Để giải quyết các vấn đề này, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất axit phosphoric, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- phân hủy quặng phosphat trong môi trường nước bằng axit sulfuric ở nhiệt độ thứ nhất nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C để tạo ra bùn thứ nhất chứa các tinh thể canxi sulfat dihydrat ở dạng huyền phù trong pha nước có tính axit, trong đó pha nước có tính axit của bùn này có hàm lượng P_2O_5 tự do nằm trong khoảng từ 38 đến 50% khối lượng và hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 0,5% và lớn hơn 0,05% khối lượng;

- chuyển hóa bùn thứ nhất này bằng cách đun nóng đến nhiệt độ lớn hơn 90°C, với sự hòa tan các tinh thể canxi sulfat dihydrat và sự tái kết tinh canxi sulfat hòa tan để thu được bùn thứ hai chứa các tinh thể canxi bán hydrat ở huyền phù trong pha nước có nền axit phosphoric; và

- tách bùn thứ hai thành axit phosphoric có hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 2% và lớn hơn 0,05% khối lượng, và bánh có nền canxi sulfat bán hydrat được tách ra.

Phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung flo vào bùn thứ nhất với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 5% khối lượng F so với P_2O_5 có trong quặng phosphat trong khi tiến hành bước phân hủy quặng này.

Trong đơn yêu cầu cấp patent này, cần phải hiểu rằng axit phosphoric tự do và hàm lượng axit sulfuric tự do được tính theo P_2O_5 tự do và SO_3 tự do.

Khá bất ngờ, như sẽ được giải thích dưới đây, trong phương pháp theo sáng chế, việc tiến hành bước phân hủy trong các điều kiện cụ thể nêu trên đã làm tạo ra bùn chứa các tinh thể dihydrat, trong khi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này mong đợi việc tạo ra bán hydrat này. Việc kết tinh dihydrat là không tối ưu, các tinh thể là nhỏ, chúng có cỡ hạt d_{50} nhỏ hơn $20\mu m$. Với sự có mặt của quặng phosphat có tỷ lệ $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO)/P_2O_5 \times 100$ hơn 10, cụ thể hơn lớn hơn 20, đặc biệt là khoảng 30, cần chú ý rằng sự kết tinh của thạch cao sẽ trở thành một vấn đề. Cũng lưu ý thêm rằng sau khi bổ sung nguồn flo, thuận lợi nếu bổ sung một cách trực tiếp vào thùng phân hủy quặng phosphat, nhưng sự kết tinh của dihydrat bị ảnh hưởng, các tinh thể không những trở nên nhỏ mà còn không đồng nhất. Bùn này sẽ có hệ số lọc rất thấp và do đó sẽ không thể được khai thác công nghiệp trong quy trình cần phải lọc nó. Tuy nhiên, theo sáng chế khía cạnh này là không quan trọng do bùn thứ nhất này dự định không cần phải lọc.

Các điều kiện phân hủy là sao cho chúng tạo ra phản ứng hầu như theo hệ số tỷ lệ giữa axit sulfuric được đưa vào và canxi có trong quặng phosphat, chủ yếu dưới dạng canxi cacbonat và phosphat. Pha nước có tính axit của bùn thứ nhất này thu được từ việc phân hủy không chứa hoặc chứa rất ít axit sulfuric tự do và hàm lượng P_2O_5 tự do của nó lại khá cao.

Có lợi nếu, nhiệt độ phân hủy có thể nằm trong khoảng từ 70 đến $80^\circ C$.

Tốt hơn là, nồng độ P_2O_5 tự do thu được từ bước phân hủy có thể nằm trong khoảng từ 40 đến 45% khối lượng.

Nồng độ SO_3 tự do trong pha nước có tính axit của bùn thứ nhất có thể nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,4% khối lượng.

Sau đó, toàn bộ bùn thứ nhất này được trực tiếp thực hiện bước chuyển hóa, trong đó bước chuyển hóa này bao gồm việc đun nóng nó đến nhiệt độ lớn hơn $90^\circ C$, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 90 và $105^\circ C$. Việc đun nóng này được tiến hành theo cách đã biết để gây ra việc hoà tan các tinh thể thạch cao, giải phóng P_2O_5 đồng kết tinh ra khỏi thạch cao trong khi tiến hành bước phân hủy và tái kết tinh canxi sulfat dưới dạng bán hydrat.

Cần chú ý rằng sau khi bổ sung nguồn flo, thuận lợi nếu bổ sung một cách trực tiếp vào thùng để phân hủy quặng phosphat, việc chuyển hóa sau đó bùn thứ nhất dihydrat thành bán hydrat trở nên dễ dàng hơn, điều này được biểu hiện bằng sự giảm độ axit cần thiết đối với bước chuyển hóa này.

Do vậy, bùn thứ hai thu được theo cách đơn giản và dễ dàng, trong đó các tinh thể bán hydrat có hình cầu và có kích thước chung, ví dụ có d_{50} bằng $60\mu\text{m}$, làm cho bánh lọc có hệ số lọc mỹ mãn.

Bằng cách bổ sung nguồn flo, có thể, thậm chí trong điều kiện quặng phosphat chứa tạp chất ở mức cao, để thu được độ kết tinh thích hợp của bán hydrat mà không cần phải bổ sung axit sulfuric.

Axit thu được có hàm lượng SO_3 tự do cực kỳ thấp, có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,05% đến nhỏ hơn 1% khối lượng, làm cho axit phosphoric trở nên có chất lượng. Có thể có lợi nếu axit phosphoric thu được có hàm lượng P_2O_5 tự do nằm trong khoảng từ 35 đến 45% khối lượng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ khối minh họa thiết bị thực hiện phương pháp theo sáng chế một phương án được lấy làm ví dụ.

Fig. 2 là sơ đồ minh họa các vùng tạo ra dihydrat và bán hydrat theo nhiệt độ, nồng độ P_2O_5 và nồng độ SO_3 .

Fig. 3 là sơ đồ minh họa các quy trình khác nhau được áp dụng để tạo ra axit phosphoric bằng cách phân hủy bằng axit sulfuric.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án của sáng chế, bước chuyển hóa bùn thứ nhất không bao gồm việc bổ sung bất kỳ axit sulfuric. Tuy nhiên, có thể dự định rằng phương pháp này bao gồm cả việc đưa axit sulfuric vào bùn thứ nhất này trong khi tiến hành bước chuyển hóa bùn thứ nhất. Tuy nhiên, lượng axit sulfuric được bổ sung cần phải được xác định một cách chính xác sao cho, sau khi lọc bùn thứ hai, axit phosphoric thu được chứa hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 0,05 đến 1% khối lượng, cụ thể nằm trong khoảng từ 0,05 đến nhỏ hơn 1% khối lượng. Điều quan trọng là không vượt quá hàm lượng

này để không làm cho axit phosphoric bị lẫn axit sulfuric, điều này khiến cho nó không thích hợp để sử dụng làm axit phosphoric và cần phải có bước tách sulfat.

Theo sáng chế, nguồn flo được hiểu là hỗn hợp bất kỳ có khả năng giải phóng flo vào bùn phân hủy. Ví dụ, CaF_2 hoặc ngoài ra còn là sản phẩm được thu hồi từ dòng thải đã được xử lý bằng flo có thể được dự định. Có thể bổ sung định lượng hợp chất thu được dưới dạng sản phẩm từ việc trung hoà dòng thải đã được xử lý bằng flo, dòng này được kết tủa bằng hợp chất của canxi như canxi cacbonat hoặc oxit. Chất rắn được lắng gạn, và tách ra khỏi dòng thải này có thể được đưa một cách trực tiếp vào thùng phân hủy.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, phương pháp này bao gồm bước phân hủy trong thiết bị phản ứng thứ nhất, và chuyển bùn thứ nhất từ thiết bị phản ứng thứ nhất đến thiết bị phản ứng thứ hai, trong đó tiến hành bước chuyển hóa để tạo ra bùn thứ hai, bước tách được tiến hành trên thiết bị lọc. Phương pháp này có ưu điểm là có thể được sử dụng trong thiết bị hiện có để tạo ra axit phosphoric bằng phương pháp phân hủy chuẩn bằng axit sulfuric. Thiết bị phản ứng thứ nhất là thiết bị phân hủy có thiết kế chuẩn, trong đó các điều kiện phân hủy khác nhau được áp dụng. Thiết bị phản ứng thứ hai là thiết bị phản ứng kết tinh có thiết kế chuẩn. Vì theo sáng chế, việc làm phát triển các hạt thạch cao thu được từ quá trình phân hủy là không cần thiết, nên có thể sử dụng thiết bị phản ứng kết tinh này làm thiết bị phản ứng chuyển hóa. Cuối cùng, thiết bị lọc có thiết kế chuẩn có thể được sử dụng để lọc bán hydrat thay vì thạch cao. Thiết bị lọc có thể là thiết bị lọc thích hợp đã biết bất kỳ, ví dụ thiết bị lọc băng tải, thiết bị có các lỗ lọc được sắp xếp dưới dạng vòng, không kể những loại thiết bị khác.

Có lợi nếu, phương pháp theo sáng chế được tiến hành một cách liên tục. Tốt hơn là, thời gian lưu trong thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng từ 2 tới 4 giờ và thời gian lưu trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 giờ. Thời gian lưu tương ứng với thời gian lưu trong thiết bị phản ứng phân hủy và kết tinh có thiết kế chuẩn.

Các phương án khác của sáng chế được thể hiện trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Các chi tiết và phương án cụ thể khác của sáng chế sẽ trở nên dễ thấy qua phân mô tả dưới đây, không làm giới hạn phạm vi của sáng chế, có dựa vào các hình vẽ kèm theo.

Thiết bị được minh họa trên Fig.1 bao gồm thiết bị phân hủy 1, trong đó quặng phosphat đã được nghiền có tỷ lệ MER khoảng 20-32 được đưa vào theo đường 2 và axit sulfuric được đưa vào theo đường 3, ví dụ axit sulfuric đậm đặc có nồng độ nằm trong khoảng 98-99 % khối lượng. Ví dụ, hỗn hợp chứa 52% khối lượng CaO và 21% F là có lợi nếu được đưa vào theo đường 17 để đưa vào thiết bị phản ứng 1.

Các điều kiện vận hành được áp dụng trong thiết bị phản ứng này là như sau:

Nhiệt độ	:	70-80°C
P ₂ O ₅ tự do %	:	38-50 % khối lượng
SO ₃ tự do %:	:	0,05 % < 0,5 % khối lượng
Thời gian lưu	:	2-4 giờ.

Khác với những gì được dự định bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, thu được các tinh thể dihydrat rất mịn không đồng nhất nhưng ổn định.

Thực vậy, như có thể thấy được trên Fig.2. Sơ đồ minh họa được lấy từ tài liệu: A.V. Slack, Phosphoric Acid, Vol. 1, Part I, ed. Marcel Dekker Inc., 1968, New York. Nhiệt độ được thể hiện trên trục tung được biểu diễn là °C, các nồng độ P₂O₅ và SO₃ được thể hiện trên trục hoành. Các đường cong này minh họa trạng thái cân bằng giữa dihydrat và bán hydrat. Vùng đồ thị nằm bên dưới các đường cong này tương ứng với các điều kiện để tạo ra dihydrat, vùng đồ thị nằm bên trên các đường cong này là tương ứng với các điều kiện để tạo ra bán hydrat. Hình elip có gạch chéo minh họa vùng đáp ứng được các điều kiện ưu tiên của quá trình phân hủy theo sáng chế. Khác với những gì được thể hiện trên đồ thị này, bùn ổn định chứa các tinh thể dihydrat mà không phải là bán hydrat thu được theo sáng chế.

Kết luận này có thể lại được rút ra khi xem xét Fig.3 lấy từ tài liệu: P. Becker, Phosphates and Phosphoric Acid. 2nd ed., Marcel Dekker Inc., 1989, New York – Basle. Trên đồ thị này, nhiệt độ được biểu diễn trên trục tung và nồng độ P₂O₅ được biểu diễn trên trục hoành. Ở góc dưới bên trái của đồ thị này là vùng tạo ra dihydrat, ở góc trên bên phải của đồ thị này là vùng tạo ra anhydrit và giữa hai vùng này là vùng tạo ra bán hydrat. Vùng A tương ứng với các điều kiện của phương pháp chuẩn để tạo ra thạch cao. Các vùng B và C, được nối với nhau bằng

mũi tên, và D và E được nối với nhau bằng mũi tên, tương ứng với các điều kiện của hai phương pháp đầu tiên tạo ra bán hydrat và sau đó chuyển hóa bán hydrat này thành dihydrat. Các vùng F và G được nối với nhau bằng mũi tên minh họa các điều kiện của phương pháp, trong đó đầu tiên là bước tạo ra dihydrat và sau đó là bước chuyển hóa dihydrat này thành bán hydrat.

Hình elip được đánh dấu bằng một dấu hoa thị đáp ứng được các điều kiện phân hủy theo sáng chế và hình elip được đánh dấu bằng hai dấu hoa thị được nối với nhau bằng mũi tên, đáp ứng được các điều kiện chuyển hóa theo sáng chế.

Theo hiểu biết chung của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, do đó sự tạo ra bán hydrat có thể được kỳ vọng trong cả hai vùng tương ứng với hai hình elip này, đây không phải là trường hợp này, và điều này là hoàn toàn bất ngờ.

Sau đó, toàn bộ bùn chứa thạch cao thu được trong thiết bị phản ứng 1 được chuyển qua ống dẫn 6, có bố trí phương tiện chuyển đã biết trong lĩnh vực này, đến thiết bị phản ứng chuyển hóa 7. Trong thiết bị phản ứng này, các điều kiện vận hành sau được áp dụng:

Nhiệt độ	:	90-105°C
P ₂ O ₅ %	:	35-45 % khối lượng
SO ₃ %	:	0,1 % - <1,0 % khối lượng
Thời gian lưu	:	0,5-1,5 giờ.

Để đun nóng thiết bị phản ứng này, các phương pháp chung có thể được áp dụng, ví dụ đun nóng trực tiếp, phun hơi nước vào môi trường chuyển hóa hoặc kết hợp cả hai phương pháp này. Tất nhiên, nguồn nhiệt thích hợp khác bất kỳ có thể được sử dụng nhằm mục đích này. Nhờ tác dụng gia nhiệt, các tinh thể của thạch cao tan ra, P₂O₅ dưới dạng đồng kết tinh được giải phóng và canxi sulfat được tái kết tinh dưới dạng các tinh thể bán hydrat tương đối tinh khiết.

Theo phương pháp khác, có thể cải thiện thêm quá trình chuyển hóa thạch cao thành bán hydrat, để bổ sung vào thiết bị phản ứng chuyển hóa 7 một lượng nhỏ axit sulfuric bằng cách định lượng. Tuy nhiên, lượng này là phải sao cho hàm lượng SO₃ tự do trong axit thu được là nhỏ hơn 2% khối lượng, tốt hơn là 1%. Axit thu được không thể bị nhiễm tạp bởi việc bổ sung axit sulfuric này.

Phương pháp được minh họa bao gồm việc chuyển bùn trong thiết bị bình phản ứng 7 qua ống dẫn 9 đến thiết bị lọc 10 loại thông thường.

Trong phần đầu của thiết bị lọc, phần dịch lọc thu được trong 11, là axit phosphoric tạo ra và bánh lọc.

Phương pháp được minh họa bao gồm hai bước rửa bánh lọc. Việc rửa lần thứ hai được tiến hành bằng dung dịch nước, tốt hơn là nước, được cung cấp trong 12.

Sản phẩm sau khi rửa thu được trong 13 là dung dịch nước có hàm lượng axit phosphoric thấp được sử dụng làm dung dịch nước rửa được cung cấp trong 14 đến bước rửa thứ nhất. Sản phẩm sau khi rửa lần thứ nhất này, thu được trong 15, là dung dịch nước của axit phosphoric có thể được tái tuần hoàn trong 4 đến thiết bị phản ứng phân hủy 1, qua ống dẫn tái tuần hoàn 16.

So với phương pháp chuẩn, phương pháp theo sáng chế có ưu điểm là làm cải thiện hiệu suất tách, cho phép tái kết tinh và sản xuất axit có hàm lượng P_2O_5 cao, với hàm lượng lớn hơn 35% khối lượng, thay vì nằm trong khoảng từ 25 đến 30% thu được bằng phương pháp chuẩn, và mặc dù phương pháp sử dụng quặng nguyên có hàm lượng tạp chất cao. Bán hydrat ở dạng bánh khô cũng được thu hồi một cách dễ dàng trong công nghiệp. Đặc tính nén của nó là mỹ mãn, do sự có mặt của nước hoặc hơi ẩm, bán hydrat chuyển hóa lại thành thạch cao. Các cải thiện này thu được một cách đơn giản trong thiết bị hiện có mà không gây ra hiện tượng đông đặc của chúng. Phương pháp này còn cho phép tái tuần hoàn chất thải công nghiệp, của dòng thải công nghiệp đã được xử lý bằng flo, mà còn tách nhóm chức clo ra khỏi nó, đây là ưu điểm của phương pháp này.

Phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn ở dưới đây qua các phương án thực hiện được lấy làm ví dụ mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Việc sản xuất thử nghiệm được tiến hành bằng quặng phosphat của Central Asia chứa 17% P_2O_5 , 29% CaO, 2% F, 34,7% SiO_2 , và MER bằng 32.

Mức độ phân bố cỡ hạt của quặng đã được nghiên là gần với mức độ phân bố cỡ hạt thường được sử dụng trong nhà máy sản xuất axit phosphoric (99,8% dưới 500 μ m, 60% dưới 150 μ m và 40% dưới 75 μ m).

Hai trường hợp cần được phân biệt là:

a) trong thùng phân hủy, phosphat được đưa vào mà không cần nguồn flo bên ngoài bất kỳ,

b) trong thùng phân hủy, hỗn hợp chứa phosphat với nguồn flo bên ngoài (có lợi nếu thu được từ việc thu hồi dòng thải công nghiệp đã được xử lý) được đưa vào để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển hóa dihydrat-bán hydrat.

a) Phosphat được đưa vào thiết bị phản ứng phân hủy với thể tích bằng 30 lít bằng vít tải nạp liệu và năng suất (3,2kg/giờ) được kiểm soát bằng hệ thống kiểm soát khối lượng. Hai bơm định lượng bơm axit sulfuric (1,1kg/giờ) và axit được tái tuần hoàn từ quá trình rửa bánh lọc thu được từ bùn chứa bán hydrat (12kg/giờ).

Việc phân hủy phosphat bằng axit sulfuric được tiến hành trong các điều kiện sau:

hàm lượng P_2O_5 : 39,1% khối lượng

SO_3 dư : 0,46% khối lượng

Nhiệt độ : 80°C

Hàm lượng chất rắn : 32% khối lượng

Tốc độ dòng chảy ra của bùn quặng phân hủy là khoảng 11 l/giờ. Do đó, thời gian lưu trung bình trong thiết bị phản ứng phân hủy (được tính toán là tỷ lệ giữa thể tích của thiết bị bình phản ứng và tốc độ dòng chảy ra của bùn dihydrat) là khoảng 30 l/11 l/giờ = 2,7 giờ. Trong các điều kiện này, bùn ổn định chứa các tinh thể dihydrat có kích thước nhỏ (d_{50} nhỏ hơn 20 μ m) thu được, với sự phân bố cỡ hạt cùng một kiểu. Chúng là các tinh thể phần lớn ở dạng phân lập, nhưng cũng được quan sát thấy các tinh thể dạng chữ thập và dạng sao. Các tinh thể này, có khả năng lọc kém, không lọc được bằng phương pháp thông thường.

Sau đó, huyền phù đặc chứa thạch cao thu được trong khi tiến hành bước thứ nhất này được đun nóng đến 101°C trong thiết bị bình phản ứng thứ hai có dung tích 15 lít. Việc bổ sung lần thứ hai axit sulfuric (khoảng 892 g/giờ) được tiến hành

để có thể làm, với sự có mặt lượng lớn các tạp chất trong bùn phân hủy, chuyển hóa các tinh thể thạch cao thành bán hydrat. Hàm lượng SO_3 tự do cần thiết đối với quá trình chuyển hóa này là 7% khối lượng. Chỉ trong các điều kiện SO_3 đặc biệt này, nó có đặc trưng ở chỗ, "tổng axit" ($\% \text{P}_2\text{O}_5 + \% \text{SO}_3$) bằng 45% khối lượng, có thể thu được quá trình tái kết tinh thạch cao thành bán hydrat như vậy.

Thu được các tinh thể có dạng hình cầu và có đặc trưng ở chỗ $d_{50} = 42 \mu\text{m}$.

Axit phosphoric thu được được sản xuất như vậy chứa 38% khối lượng P_2O_5 và 7% khối lượng tự do SO_3 . Nếu phương pháp vận hành như vậy được sử dụng, sẽ cần có bước tách sulfat ra khỏi axit, điều mà cần được tránh theo sáng chế này.

b) Trong trường hợp thứ hai, các thông số vận hành là tương tự với trường hợp trước, nhưng hỗn hợp chứa phosphat với 10% khối lượng (so với P_2O_5) của sản phẩm được thu hồi từ dòng thải công nghiệp đã được xử lý bằng flo (tương đương với 5% khối lượng F) được đưa vào thùng phân hủy. Quá trình chuyển hóa dihydrat – bán hydrat rõ ràng là dễ dàng hơn và, ở cùng nhiệt độ 101°C , thì đạt được "tổng axit" ($\% \text{P}_2\text{O}_5 + \% \text{SO}_3$) bằng 38% khối lượng, điều này cho phép có được hàm lượng SO_3 trong axit phosphoric thu được nhỏ hơn 2% khối lượng. Trong các điều kiện này, phương pháp theo sáng chế có thể được áp dụng.

Axit phosphoric thu được chứa 36,2% khối lượng P_2O_5 và 1,8% khối lượng tự do SO_3 . Bánh lọc bán hydrat thu được chứa P_2O_5 với tổng hàm lượng 0,54% khối lượng tương ứng với tổng hiệu suất tách P_2O_5 (phân hủy và lọc) bằng 97,8% khối lượng. Hàm lượng nước tự do của bán hydrat ở dạng bánh là 22,9%. Lượng nước kết tinh là 6,4%, là giá trị điển hình đối với bán hydrat, và thực tế nhiều xạ tia X đã xác nhận rằng đây là bán hydrat.

Ví dụ 2

Bùn được tạo ra với canxi sulfat và axit phosphoric chuẩn độ theo khối lượng là 4,16% P_2O_5 , 0,4% SO_3 , 0,24% Al_2O_3 , và 0,99% F thu được bằng cách phân hủy phosphat North African.

Nó ổn định, ít nhất trong thời gian 8 giờ, dưới dạng dihydrat khi nhiệt độ là 78°C .

Tiếp theo, axit sulfuric được bổ sung ở các bước là 0,2%. Khi hàm lượng SO_3 trong pha lỏng là 0,6%, cả hai pha (dihydrat và bán hydrat) là ổn định và cùng tồn tại. Khi hàm lượng SO_3 trong pha lỏng là 0,8% SO_3 , quá trình chuyển hóa thành bán hydrat là hoàn toàn, pha bán hydrat là dạng ổn định lâu dài. Quá trình chuyển hóa được khẳng định bằng cách quan sát các tinh thể dưới kính hiển vi, bằng cách đo nước kết tinh (6,18%) và nhiễu xạ tia X (XRD).

Cần phải hiểu rằng sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án đã được mô tả trên đây và nhiều phương án cải biến có thể được tạo ra vẫn nằm trong phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất axit phosphoric, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- phân hủy quặng phosphat trong môi trường nước bằng axit sulfuric ở nhiệt độ thứ nhất nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C, để tạo ra bùn thứ nhất chứa các tinh thể canxi sulfat dihydrat ở dạng huyền phù trong pha nước có tính axit, trong đó pha nước có tính axit của bùn này có hàm lượng P_2O_5 tự do nằm trong khoảng từ 38 đến 50% khối lượng và hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 0,5% và lớn hơn 0,05% khối lượng;

- chuyển hóa bùn thứ nhất này bằng cách đun nóng đến nhiệt độ lớn hơn 90°C, với sự hoà tan các tinh thể canxi sulfat dihydrat và sự tái kết tinh canxi sulfat hòa tan để thu được bùn thứ hai chứa các tinh thể canxi sulfat bán hydrat ở dạng huyền phù trong pha nước có nền axit phosphoric: và

- tách bùn thứ hai thành axit phosphoric có hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 2% và lớn hơn 0,05% khối lượng, và bánh có nền canxi sulfat bán hydrat được tách ra,

khác biệt ở chỗ, phương pháp này còn bao gồm bước bổ sung nguồn flo với lượng nằm trong khoảng từ 1% đến 5% khối lượng F so với P_2O_5 có trong quặng phosphat trong khi tiến hành bước phân hủy quặng này.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, quặng phosphat có tỷ lệ khối lượng $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO)/P_2O_5 \times 100$ lớn hơn 10.

3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, khác biệt ở chỗ, nguồn flo là hợp chất chứa flo mà có thể giải phóng flo trong bùn phân hủy.

4. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, nguồn flo nêu trên là sản phẩm được thu hồi từ dòng thải đã được xử lý bằng flo, trong đó sản phẩm này thu được bằng

cách trung hoà và kết tủa dòng thải đã được xử lý bằng flo này bằng hợp chất của canxi, thành phần kết tủa thu được được đưa vào bùn nêu trên.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, phương pháp này còn bao gồm bước đưa axit sulfuric vào bùn thứ nhất trong khi tiến hành bước chuyển hóa bùn thứ nhất này.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, bước chuyển hóa bùn thứ nhất không bao gồm bước bổ sung axit sulfuric bất kỳ.

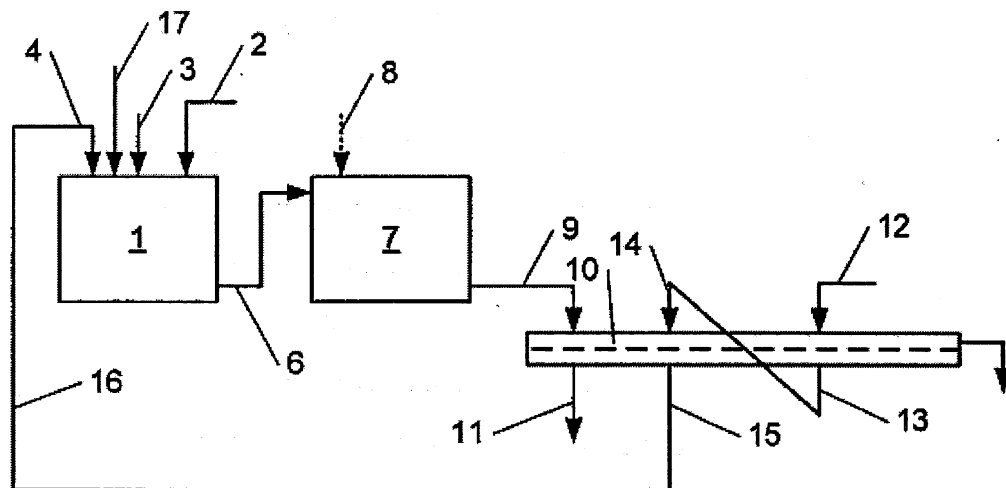
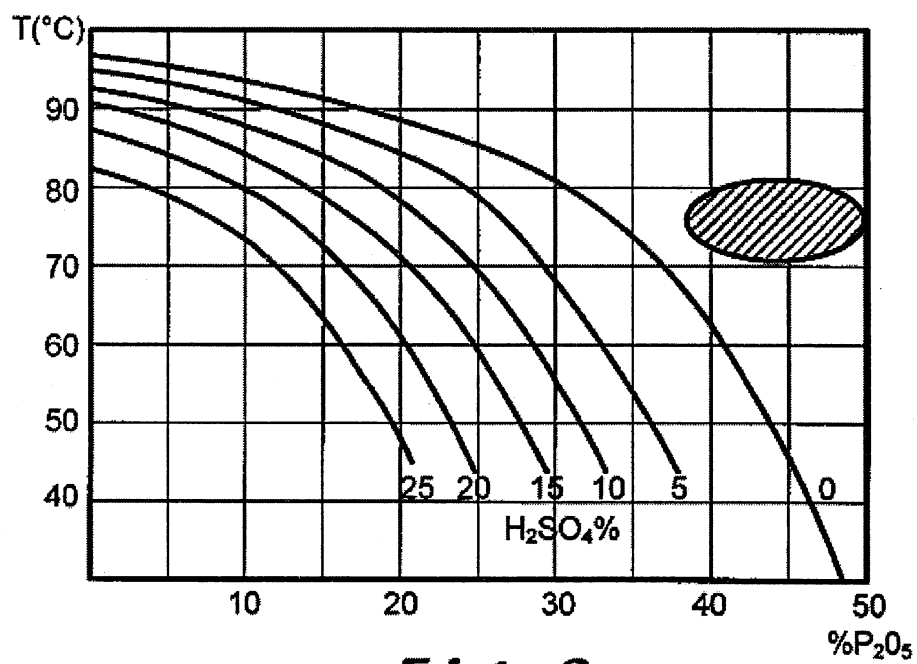
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm bước phân hủy trong thiết bị phản ứng thứ nhất và chuyển hóa bùn thứ nhất này thu được từ thiết bị phản ứng thứ nhất trong thiết bị phản ứng thứ hai để thu được bùn thứ hai, và bước tách được tiến hành trên thiết bị lọc.

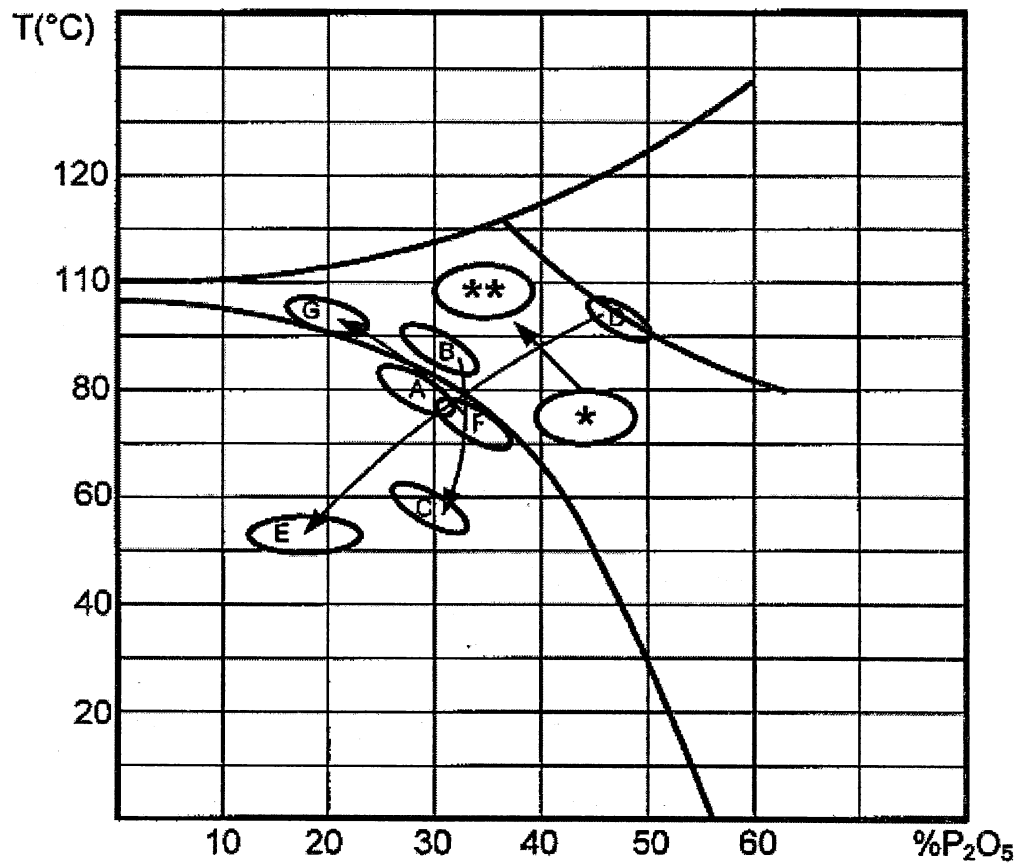
8. Phương pháp theo điểm 7, khác biệt ở chỗ, việc đun nóng được tiến hành bằng cách đun nóng thiết bị phản ứng thứ hai, bằng cách phun hơi nước vào bùn thứ hai hoặc bằng đồng thời cả hai cách này.

9. Phương pháp theo điểm 7 hoặc 8, khác biệt ở chỗ, thời gian lưu trong thiết bị phản ứng thứ nhất nằm trong khoảng từ 2 đến 4 giờ và thời gian lưu trong thiết bị phản ứng thứ hai nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 giờ.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ, axit phosphoric thu được có hàm lượng P_2O_5 nằm trong khoảng từ 35 đến 45% khối lượng.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, khác biệt ở chỗ phương pháp này được tiến hành một cách liên tục.

**Fig. 1****Fig. 2**

***Fig. 3***