



(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)



1-0042310

(51)^{2020.01} C01B 25/01

(13) B

(21) 1-2021-05012

(22) 13/08/2021

(45) 27/01/2025 442

(43) 25/10/2021 403

(73) 1. Công ty TNHH Một thành viên Apatit Việt Nam (VN)

Đại lộ Trần Hưng Đạo, tổ 19 phường Bắc Cường, thành phố Lào Cai, tỉnh Lào Cai, Việt Nam

2. 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); NGUYỄN TIẾN CƯỜNG (VN); ÂU THỊ HẰNG (VN); NGUYỄN THỊ THẢO (VN); TRẦN QUỐC TOÀN (VN); NGUYỄN VĂN SƠN (VN); NGUYỄN THANH HÀ (VN); NGUYỄN HỮU PHONG (VN); BÙI HUY HIỆU (VN); TRẦN XUÂN NHỰ (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP CƠ-HÓA CHẾ BIẾN QUẶNG PHOSPHAT GIÀU DOLOMIT ĐỂ THU ĐƯỢC TINH QUẶNG PHOSPHAT

(21) 1-2021-05012

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat, có hàm lượng P_2O_5 không dưới 31% và hàm lượng MgO không lớn hơn 1,5%, và các sản phẩm có giá trị gia tăng, gồm muối canxi carboxylat, ứng dụng trong thực phẩm/dược phẩm và dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa các nguyên tố N, K, Mg, và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến hệ thiết bị được dùng cho phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat và các sản phẩm có giá trị gia tăng, gồm muối canxi carboxylat, ứng dụng trong thực phẩm/dược phẩm và phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng, ứng dụng trong nông nghiệp công nghệ cao và hệ thiết bị được dùng cho phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khoáng vật phosphat là các khoáng vật có chứa gốc phosphat (PO_4^{3-}). Trong ngành công nghiệp khai thác và chế biến khoáng sản, các đá phosphat là khái niệm thường dùng để chỉ các đá có hàm lượng phosphat cao, như nhóm quặng apatit (fluorapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Đây là loại quặng chủ yếu để sản xuất phân lân, phân diamoni phosphat (DAP), dùng trong nông nghiệp. Ngoài ra, quặng apatit còn được sử dụng làm nguyên liệu trong sản xuất thức ăn cho động vật, trong thực phẩm, diệt nấm, gốm sứ, xử lý nước và luyện kim.

Trên thế giới, tùy theo hàm lượng P_2O_5 , quặng phosphat được chia thành quặng cấp cao (có hàm lượng P_2O_5 trên 30%), quặng cấp trung bình (có hàm lượng P_2O_5 từ 20% – 30%) và quặng cấp thấp (có hàm lượng P_2O_5 từ 15% – 20%). Quặng cấp cao được trộn với quặng trung bình thành quặng thương phẩm, để bán trực tiếp, làm nguyên liệu cho các nhà máy phân bón. Quặng cấp thấp được nâng cấp bằng kỹ thuật tuyển nổi thuận và nghịch.

Ở Việt Nam, về cơ bản, quặng apatit được phân thành các loại dưới đây.

- Quặng loại I: Thực tế là loại quặng apatit đơn khoáng, hàm lượng P_2O_5 trên 34%.

- Quặng loại II: Quặng apatit-dolomit ở vùng không phong hóa, hàm lượng P_2O_5 từ 18 - 25%.

- Quặng loại III: Quặng apatit-thạch anh ở vùng phong hóa, hàm lượng P_2O_5 từ 12 - 25%.

- Quặng loại IV: Quặng apatit-dolomit-thạch anh ở vùng không phong hóa, hàm lượng P_2O_5 từ 8 - 12%.

Theo quy hoạch thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng apatit đến năm 2010, có xét đến năm 2030, đã được Thủ tướng Chính phủ phê duyệt tại Quyết định số 1893/QĐ-TTg ngày 20 tháng 10 năm 2014, tỉ lệ trữ lượng các loại quặng của bể quặng apatit Lào Cai đã được thăm dò đánh giá (từ mức $\pm 0m$ trở lên) là:

- Quặng loại I, chiếm khoảng 5,5% tổng trữ lượng - tương đương khoảng 28,2 triệu tấn.

- Quặng loại II, chiếm khoảng 24,4% tổng trữ lượng - tương đương khoảng 125,9 triệu tấn, trong đó có khoảng 55% là có chất lượng sử dụng được ngay cho sản xuất phân lân nung chảy và phospho vàng (sau đây gọi là quặng loại II thương phẩm). Lượng quặng loại II còn lại gọi là quặng loại II thứ cấp.

- Quặng loại III, chiếm khoảng 30,8% tổng trữ lượng - tương đương khoảng 159 triệu tấn.

- Quặng loại IV, chiếm khoảng 39,3% tổng trữ lượng - tương đương khoảng 203 triệu tấn.

Như vậy, tổng tỉ lệ trữ lượng quặng loại II và quặng loại IV chiếm khoảng 64% tổng trữ lượng bể quặng apatit Lào Cai. Với tình hình khai thác và sử dụng như hiện nay, quặng loại I và quặng loại II thương phẩm ngày một cạn kiệt nhanh, trong khi trữ lượng quặng loại III không đủ nhiều để duy trì hoạt động sản xuất lâu dài của các nhà máy tuyển quặng apatit loại III.

Do đó, để có đủ nguồn quặng apatit phục vụ cho các nhà máy sản xuất phân bón, quặng apatit loại II thứ cấp cần được nghiên cứu làm giàu để đáp ứng nhu cầu sản xuất phân bón chứa lân, đảm bảo an ninh lương thực cho đất nước. Thực tế, nguồn quặng loại II thứ cấp này trước đây hầu như bị bỏ đi, không được sử dụng, do có thành phần vật chất phức tạp, khó tuyển để làm giàu P_2O_5 . Cụ thể, quặng apatit loại II ở các vùng đều chứa khoáng vật dolomit ($CaMg(CO_3)_2$). Nếu không được loại bỏ, dolomit cản trở quá trình sản xuất phân bón supephosphat kép và phân bón diamoni phosphat (DAP) theo hai cách: làm tăng tiêu thụ axit sulfuric và làm tăng độ nhớt của chất lỏng, dẫn tới làm giảm tốc độ lọc khi tách các tinh thể thạch cao rắn khỏi axit phosphoric. Ngoài ra, trong quá trình sản xuất DAP, khi axit phosphoric được phản ứng với amoniac để tạo thành phân bón amoni phosphat, magie có mặt trong axit cũng phản ứng và tạo thành magie amoni phosphat. Sản phẩm này kết tinh chậm và có xu hướng làm tắc nghẽn màng lọc, cũng như lắng đọng bên trong đường ống và thiết bị phản ứng. Bên cạnh đó, quá trình hydrat hóa thuận nghịch của hợp chất này gây khó khăn cho việc bảo quản phân bón vì chúng hút ẩm gây hiện tượng kết tảng và làm thay đổi khối lượng phân bón thành phẩm. Chính vì vậy, tuy có trữ lượng lớn nhưng việc sử dụng quặng apatit loại II luôn là vấn đề khó khăn không chỉ ở trong nước mà cả trên thế giới. Việc loại bỏ dolomit khỏi phosphat trầm tích đã được chứng minh là rất khó vì sự tương đồng về khoáng chất giữa dolomit và phosphat. Nhiều phương pháp tách đã được nghiên cứu, nhưng vẫn chưa có phương pháp hiệu quả về chi phí được chấp nhận rộng rãi để loại bỏ dolomit khỏi quặng phosphat.

Vì vậy, nhu cầu chế biến quặng apatit loại II thứ cấp, bằng một quá trình có hiệu quả kinh tế, để nâng cao hàm lượng P_2O_5 và giảm hàm lượng các tạp chất có hại, như Mg, trong tinh quặng phosphat thương phẩm, là rất cấp thiết.

Hiện nay, trên thế giới có 3 phương pháp công nghiệp chế biến quặng phosphat để nâng cao hàm lượng P_2O_5 , gồm phương pháp tuyển nổi thuận, nghịch; phương pháp tuyển trọng lực kết hợp tuyển nổi; phương pháp thiêu nung. Tuy nhiên, không có phương pháp nào phù hợp để sản xuất tinh quặng từ quặng loại II nghèo. Cụ thể, các

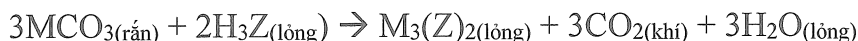
phương pháp tuyển nổi và tuyển trọng lực kết hợp tuyển nổi chỉ giải được bài toán nâng cao hàm lượng P_2O_5 , không giảm được hàm lượng hợp chất kim loại (đặc biệt là hợp chất Mg) trong sản phẩm tinh quặng, gây ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình sản xuất phân bón từ tinh quặng. Mặt khác, giá thành sản xuất tuyển nổi quặng apatit loại II là tương đối cao, do hiệu suất thu hồi P_2O_5 thấp. Phương pháp thiêu nung quặng nghèo chỉ phù hợp với nhà máy sản xuất phân lân nung chảy, không phù hợp để sản xuất tinh quặng, sử dụng làm nguyên liệu cho các quá trình sản xuất khác.

Trong một vài thập kỷ gần đây, phương pháp chế biến quặng phosphat chứa hợp chất cacbonat (khoáng canxit - cacbonat canxi, $CaCO_3$ và khoáng dolomit - $CaMg(CO_3)_2$), sử dụng dung dịch axit hữu cơ yếu, như axit axetic, axit xitric, axit formic, axit suxinic, axit lactic để hòa tách chọn lọc tạp chất cacbonat, bắt đầu được quan tâm nghiên cứu (Sadeddin, W., and Abu-Eishah, S.I., 1990, *Minimization of free calcium cacbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution*, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 30, No. 1, 113–125; Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S., Muthaker, M., Touqan, M., and Sadeddin, W., 1991, *Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: Optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate*, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 31, No. 1, 115–126; Zafar, I.Z., 1993, *Beneficiation of low grade cacbonate-rich phosphate rocks using dilute acetic acid solution*, *Fertilizer Research*, Vol. 34, No. 2, 173–180; Zafar, I.Z., Anwar, M.M., and Pritchard, D.W., 1996a, *A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks*, *Fertilizer Research*, Vol. 44, No. 2, 133–142; Zafar, I.Z., Anwar, M.M., and Pritchard, D.W., 1996b, *Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks*, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, Vol. 46, No. 2, 135–151; Economou, E.D., Vaimakis, T.C., and Papamichael, E.M., 2002, *The kinetics of dissolution of the carbonate minerals of phosphate ores using dilute acetic acid solutions: The case of pH range from 3.96 to 6.40*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 245, No. 1, 133–141; Ashraf, M., Zafar, Z.I., and Ansari, T.M., 2005,

Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid, Hydrometallurgy, Vol. 80, No. 4, 286–292; Sengul, H., Ozer, A.K., and Gulaboglu, M.S., 2006, *Beneficiation of MardinMazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solution*, Chemical Engineering Journal, Vol. 122, No. 3, 135–140; Zafar, Z. I. *Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: optimisation of operating conditions*, Miner. Eng., 2006, Vol. 19 (14) 1459–1461; Zafar, I.Z., and Ashraf, M., 2007, *Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid*, Chemical Engineering Journal, Vol. 131, No. 1, 41–48; Heidarpour, T. *Processing of Dalir phosphate samples using leaching method*, Department of Mining & Metal. Eng. – 2009; M. Gharabaghi, M. Noaparast and M. Irannajad, 2009, *Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid*, Hydrometallurgy 95, 341–345; Gharabaghi, M., Irannajad, M., and Noaparast, M., 2010, *A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching*, Hydrometallurgy, Vol. 103, No. 1, 96–107; A.R.Bakry, N.A. Abdelfattah, A.B. Farag and A.M. Elwy, 2015, *Upgrading of Abu-Tartur calcareous phosphate via selective leaching by organic acids*, International Journal of Scientific & Engineering Research, 6 (10); Jian-rui and Zhang Jie, 2016, *Study on the Selective Leaching of Low-Grade Phosphate Ore for Beneficiation of Phosphorus and Rare Earths Using Citric Acid as Leaching Agent*, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 89, No. 7, 1196–1205; Fei Xie, Jie Zhang, Jiyan Chen, Jianrui Wang and Lin Wu, *Research on Enrichment of P_2O_5 from Low-Grade Cacbonaceous Phosphate Ore via Organic Acid Solution*, Journal of Analytical Methods in Chemistry Volume 2019, Article ID 9859580; Lamya Arroug, Mohamed Elaatmani, Andelouahad Zegzouti and Mohamed Aitbabram, 2021, *Low-Grade Phosphate Tailings Beneficiation via Organic Acid Leaching: Process Optimization and Kinetic Studies*, Minerals, 11, 492).

Theo các tài liệu này, trong quá trình hòa tách chọn lọc tạp chất cacbonat, một axit hữu cơ yếu được cho phản ứng với cacbonat tạo ra khí cacbonic, nước và muối hữu cơ canxi và magie carboxylat. Các muối hữu cơ tạo thành tan tốt trong dung dịch

sau hòa tách. Tích số tan của muối hữu cơ là thông số quan trọng vì nó cho phép dễ dàng tách tinh quặng phosphat rắn khỏi dung dịch hòa tách bằng quá trình lọc, rửa đơn giản.



Trong đó:

$\text{M} = \text{Ca}^{+2}$ hoặc Mg^{+2}

$\text{X} = \text{format} (\text{CHOO}^-)$, axetat (CH_3COO^-), lactat ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$)

$\text{Y} = \text{suxinat} (\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_4^{-2})$, malat ($\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_5^{-2}$), maleat ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4^{-2}$), oxalat ($\text{C}_2\text{O}_2^{-2}$)

$\text{Z} = \text{xitrat} (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3})$

Điều kiện hòa tách điển hình đã được công bố trong các tài liệu là nồng độ axit hữu cơ thích hợp nằm trong khoảng từ 2% đến 8%, tùy từng loại axit; tỷ lệ về khối lượng giữa nguyên liệu quặng và dung dịch hòa tách (sau đây gọi là tỷ lệ rắn/lỏng) dao động từ 1/30 đến 1/50; nhiệt độ hòa tách dao động từ nhiệt độ phòng đến 50°C; thời gian hòa tách từ 20 phút đến 60 phút. Ở các điều kiện này, tinh quặng thu được có hàm lượng P_2O_5 trong khoảng 30 - 32% và hiệu suất thu hồi P_2O_5 đạt khoảng 80 - 90%.

Một trong những hạn chế lớn của quá trình hòa tách bằng axit hữu cơ là chi phí cao liên quan đến axit hữu cơ. Để quá trình hòa tách bằng axit hữu cơ trở nên khả thi về mặt kinh tế, cần phải có một phương pháp hoàn nguyên và tái sử dụng axit hữu cơ. Phương pháp hoàn nguyên axit hữu cơ khả thi nhất, đã được đề xuất trong tài liệu, là bổ sung axit sulfuric vào dịch hòa tách. Khi đó, muối canxi carboxylat phản ứng với axit sulfuric để tạo ra carboxylic axit carboxylic và kết tủa thạch cao (CaSO_4). Thạch cao được lọc, tách ra khỏi carboxylic axit carboxylic, còn carboxylic axit carboxylic thì được tái sử dụng trong phản ứng hòa tách. Axit sulfuric cần được thêm vào chỉ với lượng tương đương đẳng lượng hóa học, để loại trừ khả năng axit sulfuric còn dư sau

phản ứng có mặt trong axit hữu cơ thu hồi. Bất kỳ lượng axit sulfuric dư nào có mặt trong axit hữu cơ đều có thể dẫn đến thất thoát phosphat đáng kể trong giai đoạn hòa tách, bởi vì axit sulfuric hòa tan quặng phosphat.

Tuy nhiên, hầu hết các tài liệu khoa học công bố hiện nay về hòa tách bằng axit hữu cơ để nâng cấp quặng phosphat giàu dolomit chỉ tập trung vào việc loại bỏ canxi cacbonat. Chưa có tài liệu nào công bố một cách hệ thống, chi tiết và toàn diện về quá trình hòa tách dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit bằng axit hữu cơ. Trong khi đó, để loại bỏ hợp chất magie cacbonat, quá trình hòa tách bằng axit hữu cơ hứa hẹn mang lại những ưu điểm sau: (i) axit hữu cơ đã được chứng minh là có khả năng hòa tách chọn lọc các muối cacbonat (canxi cacbonat và dolomit) từ quặng phosphat giàu dolomit mà hầu như không làm thất thoát phosphat; và (ii) các thể xâm nhiễm dolomit mịn bên trong các hạt quặng phosphat giàu dolomit chỉ cần được tiếp xúc với dung dịch axit là có thể được hòa tách ra khỏi hạt quặng apatit chứ không cần phải được giải phóng hoàn toàn khỏi apatit, như đối với các phương pháp tách vật lý (ví dụ, tuyển nổi). Mặc dù vậy, quá trình hòa tách dolomit cũng tiềm ẩn nhiều thách thức, như được liệt kê dưới đây.

- Thứ nhất, quá trình hòa tách dolomit bằng axit hữu cơ tạo ra đồng thời muối magie và canxi carboxylic, khi dolomit phản ứng với axit carboxylic. Khả năng hòa tan rất tốt của muối hữu cơ magie carboxylat có lợi trong quá trình lọc, tách tinh quặng phosphat khỏi dung dịch hòa tách, nhưng lại gây ra một số vấn đề trong bước tái sinh axit hữu cơ. Phương pháp hoàn nguyên axit hữu cơ đã được bộc lộ trong các tài liệu, bằng cách cho muối hữu cơ trong dịch hòa tách phản ứng với axit sulfuric để tạo ra muối sulfat, như đã mô tả ở trên đối với muối hữu cơ canxi carboxylat, được cho là không hiệu quả trong trường hợp của muối hữu cơ magie carboxylat, vì tính hòa tan cao của muối magie sulfat. Cụ thể, khi thêm axit H_2SO_4 vào hỗn hợp sau phản ứng hòa tách dolomit, sẽ chỉ có canxi carboxylat phản ứng với H_2SO_4 để tạo ra kết tủa $CaSO_4$, còn magie carboxylat phản ứng với H_2SO_4 tạo ra $MgSO_4$ không kết tủa. Điều đó có nghĩa là, sử dụng axit H_2SO_4 chỉ có thể tách được Ca chứ không thể tách được Mg

khỏi hỗn hợp sau phản ứng hòa tách. Điều này cũng đồng nghĩa với việc chỉ hoàn nguyên được lượng axit carboxylic có mặt trong muối canxi carboxylat. Lượng muối magie carboxylat còn lại trong dịch hòa tách không chỉ làm tăng chi phí tiêu thụ axit hữu cơ (do chỉ hoàn nguyên được một phần), mà còn gây nên sự tích tụ dần dần theo các chu kỳ tái sử dụng dịch hòa tách, dẫn đến làm giảm hiệu suất hòa tách do cản trở việc chuyển dịch cân bằng của phản ứng hòa tách dolomit từ trái sang phải (do một phần sản phẩm không tách được ra khỏi hỗn hợp phản ứng). Mặc dù vậy, chưa có công trình nào công bố về quá trình tách Mg khỏi dịch hòa tách dolomit để hoàn nguyên axit hữu cơ. Một phương pháp khác để hoàn nguyên axit hữu cơ từ dịch hòa tách, được nhắc đến trong tài liệu, là phương pháp trao đổi ion. Tài liệu Zafar, I.Z., 1993, *Beneficiation of low grade carbonate-rich phosphate rocks using dilute acetic acid solution*, Fertilizer Research, Vol. 34, No. 2, 173–180, mô tả trường hợp muối hữu cơ canxi carboxylat được cho đi qua cột trao đổi ion chứa một lớp nhựa trao đổi ion, ở đó ion H^+ của nhựa được thay thế bằng các ion Ca^{+2} . Khi nhựa trao đổi ion đã bão hòa bởi các cation Ca^{+2} , cần tái sinh nhựa bằng cách cho HCl chảy qua cột trao đổi. Tuy nhiên, không có bất kỳ tài liệu nào mô tả cụ thể quá trình trao đổi ion để tách magie carboxylic khỏi dung dịch hòa tách dolomit theo phương pháp này.

- Thứ hai, phản ứng giữa axit carboxylic với khoáng cacbonat, nói chung, và dolomit, nói riêng, là phản ứng bề mặt phân cách rắn/lỏng, giữa hạt quặng (dạng rắn) và dung dịch hòa tách (dạng lỏng), và động học của quá trình hòa tách tạp chất trong quặng phosphat là động học của phản ứng hóa học dị thể rắn-lỏng, theo mô hình động học bậc nhất lõi co lại. Chính vì vậy, kích cỡ hạt có thể ảnh hưởng lớn đến hiệu quả của quá trình hòa tách bằng axit hữu cơ. Khi kích cỡ hạt giảm, hiệu quả của quá trình hòa tách tăng lên. Điều này là nhờ diện tích bề mặt tăng lên, dẫn đến các thể xâm nhiễm mịn trong quặng có cơ hội tiếp xúc với tác nhân hòa tách. Theo tài liệu tổng quan Gharabaghi, M., Irannajad, M., and Noaparast, M., 2010, *A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching*, Hydrometallurgy, Vol. 103, No. 1, 96–107, nguyên liệu quặng phosphat nghèo được

nghiên đến kích cỡ dưới 0,125 mm cho kết quả hòa tách tối ưu. Nói khác đi, phản ứng hòa tách dolomit diễn ra thuận lợi hơn nếu nguyên liệu quặng phosphat được nghiền mịn trước. Tuy nhiên, việc nghiền hạt quặng đến kích cỡ rất mịn như vậy có thể dẫn đến tiêu tốn nhiều năng lượng cho quá trình nghiền, tiêu tốn thời gian, từ đó làm tăng chi phí của toàn bộ quá trình.

- Thứ ba, quá trình nâng cấp quặng phosphat giàu dolomit bằng quá trình hóa học, nói chung và quá trình hòa tách chọn lọc bằng axit hữu cơ, nói riêng, tạo ra nhiều sản phẩm phụ, như các hợp chất canxi, magie, CO_2 ,... Ngoài ra, một số nguyên tố vi lượng có sẵn trong thành phần quặng với lượng vết, cũng được hòa tách vào dung dịch. Nếu các hợp chất này được thu hồi đúng cách, chúng có thể mang lại giá trị gia tăng, bù cho chi phí của quá trình nâng cấp quặng. Tuy nhiên, chưa có tài liệu nào đề cập đến việc thu hồi và nâng cao giá trị gia tăng cho các sản phẩm phụ này.

Chính vì vậy, cần thiết phải tìm tòi một quá trình chế biến sâu quặng phosphat, giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat hoặc quặng phosphat đã được nâng cấp và các sản phẩm có giá trị cao, đảm bảo mang lại hiệu quả kinh tế-kỹ thuật, thân thiện môi trường và khả thi để triển khai ở quy mô công nghiệp.

Vì vậy, sáng chế tập trung nghiên cứu phát triển một quá trình hòa tách chọn lọc dolomit trong hệ thiết bị cơ-hóa, bằng axit hữu cơ, trong thời gian ngắn, mà tại đó đồng thời diễn ra ba quá trình, gồm quá trình phản ứng hòa tách chọn lọc dolomit; quá trình nghiền hạt quặng để tăng hiệu suất hòa tách chọn lọc dolomit; quá trình giải phóng CO_2 sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit để chuyển dịch cân bằng phản ứng. Ngoài ra, một phần muối hữu cơ canxi carboxylat trong dịch hòa tách được thu hồi để làm nguyên liệu cho ngành dược phẩm, mang lại giá trị gia tăng. Phần muối hữu cơ còn lại được xử lý bằng phương pháp trao đổi cation để hoàn nguyên axit hữu cơ, nhằm tái sử dụng cho quá trình hòa tách chọn lọc dolomit. Dung dịch thu được sau quá trình hoàn nguyên nhựa trao đổi cation chứa các nguyên tố N, K, Mg, và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, cần thiết cho cây trồng, được tận dụng để chế biến thành phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng, ứng dụng

trong nông nghiệp công nghệ cao. Quá trình như vậy có hiệu quả thu hồi phospho rất cao nhờ hòa tách chọn lọc tạp chất mà không làm tổn thất phospho, đồng thời giảm chi phí sản xuất tinh quặng nhờ thu được các sản phẩm có giá trị gia tăng và không phát sinh ra phế thải thứ cấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat, có hàm lượng P_2O_5 không dưới 31% và hàm lượng MgO không lớn hơn 1,5%, và các sản phẩm có giá trị gia tăng, gồm muối canxi carboxylat, ứng dụng trong thực phẩm/dược phẩm và dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa các nguyên tố N, K, Mg, và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất hệ thiết bị cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat, có hàm lượng P_2O_5 không dưới 31% và hàm lượng MgO không lớn hơn 1,5%, và các sản phẩm có giá trị gia tăng, gồm muối canxi carboxylat, ứng dụng trong thực phẩm/dược phẩm và dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa các nguyên tố N, K, Mg, và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa các nguyên tố N, K, Mg, và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, cần thiết cho cây trồng. Dung dịch phân bón lỏng cơ sở có thể được pha chế với các thành phần vi lượng khác để tạo thành nhiều loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng có thành phần khác nhau, ứng dụng trong nông nghiệp công nghệ cao.

Để đạt được các mục đích nêu trên, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất hệ thiết bị cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng và các sản phẩm có giá trị gia tăng, bao gồm các thiết bị sau:

i) Thiết bị phản ứng cơ-hóa, trong đó đồng thời diễn ra ba quá trình, gồm quá trình phản ứng hòa tách chọn lọc dolomit bằng axit hữu cơ; quá trình nghiền hạt quặng để tăng hiệu suất hòa tách chọn lọc dolomit; quá trình giải phóng CO_2 sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit để chuyển dịch cân bằng phản ứng;

ii) Thiết bị kết tủa chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat bằng etanol và thu hồi etanol;

iii) Thiết bị trao đổi cation để hoàn nguyên axit hữu cơ từ muối hữu cơ Ca, Mg, từ đó hồi lưu về thiết bị phản ứng cơ-hóa và thu dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni (5).

iv) Thiết bị sản xuất phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat và các sản phẩm có giá trị gia tăng, bao gồm các bước:

Bước 1. Thực hiện phản ứng cơ-hóa, vừa hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit bằng axit hữu cơ, vừa nghiền hạt quặng để tăng hiệu suất hòa tách, vừa giải phóng nhanh CO_2 sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit để chuyển dịch cân bằng phản ứng. Trong đó, nguyên liệu là quặng phosphat giàu dolomit. Tác nhân hòa tách là dung dịch axit hữu cơ. Hỗn hợp thu được sau phản ứng cơ-hóa được lọc để tách sản phẩm tinh quặng khỏi dịch hòa tách.

Bước 2. Thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat từ một phần của dịch hòa tách. Trong bước này, dịch hòa tách được phân tách thành hai phần, gồm phần dịch để thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat (dịch S1) và phần dịch để hoàn nguyên axit hữu cơ (dịch S2). Phần dịch S1 được thu hồi muối hữu cơ canxi carboxylat, bằng cách bổ sung etanol. Tách kết tủa rắn của muối hữu cơ canxi

carboxylat khỏi hỗn hợp bằng cách lọc. Dịch lọc được chưng cất để thu hồi etanol. Phần dịch sau khi đã tách etanol (dịch S3) được đưa về trộn với dịch S2. Chuyển hỗn hợp này (dịch S4) sang bước tiếp theo.

Bước 3. Dịch S4 được đưa qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên tác nhân hòa tách dolomit - là axit hữu cơ. Dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit hữu cơ (dịch S5), được hồi lưu về thùng chứa nguyên liệu axit hữu cơ. Bổ sung axit hữu cơ vào thùng chứa nguyên liệu axit hữu cơ sao cho dịch trong thùng chứa có nồng độ axit hữu cơ như mong muốn. Hoàn nguyên cột trao đổi bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột nhiều lần. Dịch thu được chứa HNO_3 dư, muối canxi và magie nitrat và muối nitrat của một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, được trung hòa bằng KOH đến pH trung tính để thu được dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni (dịch S6).

Bước 4. Sản xuất các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, bằng cách bổ sung các hợp chất vi lượng khác.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón bằng cách bổ sung các nguyên tố vi lượng theo yêu cầu vào dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni. Dung dịch phân bón lỏng này có thể được pha chế thành nhiều loại phân bón lỏng có thành phần khác nhau, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ phân bón lỏng. Thật ngạc nhiên phát hiện ra rằng, với cách pha chế như trên, từ hệ dung dịch cơ sở này, có thể tạo được hàng trăm công thức phân bón lỏng khác nhau. Phân bón lỏng được sản xuất bằng phương pháp nêu trên vừa có giá thành hạ do tận thu được phụ phẩm, vừa có đầy đủ các thành phần dinh dưỡng đa, trung, vi và siêu vi lượng, bổ sung cho cây trồng, phục vụ sự phát triển của nền nông nghiệp công nghệ cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện sơ đồ nguyên lý quy trình công nghệ cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit, để thu được tinh quặng phosphat và các sản phẩm có giá trị gia tăng theo phương án của sáng chế.

Hình 2 là hình vẽ sơ lược minh họa kết cấu của thiết bị phản ứng cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat và các sản phẩm có giá trị gia tăng theo phương án của sáng chế, trong đó a) là hình vẽ sơ lược kết cấu của thân thiết bị gồm có trục và cánh khuấy, b) là hình chiếu cạnh sơ lược của thân thiết bị gồm có trục và cánh khuấy, c) là hình vẽ sơ lược thể hiện kết cấu của thiết bị phản ứng cơ-hóa và d) là hình chiếu cạnh sơ lược của thiết bị phản ứng cơ-hóa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các đặc điểm và các thuận lợi khác nữa của sáng chế sẽ được rõ ràng hơn từ sự mô tả chi tiết dưới đây kết hợp với các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Thuật ngữ “quặng phosphat giàu dolomit” được sử dụng trong sáng chế này là loại quặng apatit loại II thứ cấp, thuộc loại apatit-dolomit, có hàm lượng P_2O_5 nằm trong khoảng từ 18% đến 22% và hàm lượng dolomit trên 5%, hoặc các loại quặng apatit nghèo hơn, có hàm lượng P_2O_5 nằm trong khoảng từ 10% đến 18% và hàm lượng dolomit trên 8%, không đảm bảo chất lượng để sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất phân lân nung chảy và phospho vàng, hoặc không thể nâng cấp được một cách hiệu quả bằng các phương pháp cơ học để thu quặng đã được nâng cấp.

Thuật ngữ “tinh quặng phosphat” được sử dụng trong sáng chế này là quặng apatit có hàm lượng P_2O_5 không dưới 31% và hàm lượng MgO không lớn hơn 1,5%. Đây là sản phẩm của quá trình hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit.

Thuật ngữ “quặng phosphat đã được nâng cấp” được sử dụng trong sáng chế này là quặng apatit có hàm lượng P_2O_5 không dưới 25% và hàm lượng MgO không lớn

hơn 1,5%, sản phẩm của quá trình hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat nghèo và rất nghèo, giàu dolomit.

Thuật ngữ “nâng cấp quặng phosphat” được sử dụng trong sáng chế này là quá trình chế biến quặng phosphat nghèo và rất nghèo, giàu dolomit, có hàm lượng phospho thấp, từ 10 đến 18%, hàm lượng dolomit trên 5%, thành quặng đã được nâng cấp, có hàm lượng P_2O_5 không dưới 25% và hàm lượng MgO không lớn hơn 1,5%.

Thuật ngữ “các sản phẩm có giá trị gia tăng” được sử dụng trong sáng chế này, gồm muối canxi carboxylat, ứng dụng trong thực phẩm/dược phẩm, và phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, ứng dụng trong nông nghiệp công nghệ cao.

Thuật ngữ “axit hữu cơ” được sử dụng trong sáng chế này là các axit mono-, di- và tri-carboxylic có chứa từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon trong phân tử, như axit formic, axit axetic, axit lactic, axit xitric, axit suxinic, axit maleic, axit oxalic, axit malic v.v..

Thuật ngữ “tác nhân hòa tách chọn lọc dolomit” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là các axit hữu cơ sử dụng trong quá trình hòa tách chỉ phản ứng với thành phần tạp chất dolomit có mặt trong quặng apatit mà không phản ứng với thành phần phosphat trong quặng.

Thuật ngữ “phương pháp cơ-hóa” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là nhiều quá trình cơ học và hóa học diễn ra một cách đồng thời, chỉ trong một thiết bị phản ứng, cụ thể là phản ứng hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit bằng axit hữu cơ diễn ra đồng thời với quá trình nghiền nhỏ hạt quặng và quá trình giải phóng nhanh khí cacbonic (CO_2), sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit khỏi dung dịch phản ứng.

Thuật ngữ “phản ứng hòa tách chọn lọc dolomit” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình mà ở đó chỉ có dolomit phản ứng với axit hữu cơ tạo ra khí CO_2 , nước và muối hữu cơ tan trong nước, trong khi các khoáng chất phosphat vẫn ở trạng thái rắn và không tham gia phản ứng. Hỗn hợp sau phản ứng sẽ được lọc/rửa để

tách tinh quặng phosphat (rắn) ra khỏi dung dịch chứa các muối hữu cơ và axit hữu cơ còn dư sau quá trình hòa tách.

Thuật ngữ “giải phóng nhanh CO_2 sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là sản phẩm khí CO_2 tạo thành từ phản ứng hòa tách thành phần dolomite ở trên bề mặt hạt quặng được nhanh chóng giải phóng khỏi vùng phản ứng trên bề mặt hạt quặng để đi vào môi trường phản ứng (pha lỏng), đồng thời được giải phóng khỏi môi trường phản ứng (pha lỏng) ra ngoài.

Thuật ngữ “muối hữu cơ canxi và magie carboxylat” được sử dụng trong sáng chế này là muối canxi carboxylat và magie carboxylat, được tạo thành từ phản ứng của axit carboxylic với dolomit.

Thuật ngữ “hoàn nguyên axit hữu cơ” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là axit hữu cơ được thu hồi từ muối canxi và magie carboxylat, bằng cách sử dụng quá trình trao đổi cation.

Thuật ngữ “quá trình trao đổi cation” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình muối canxi và magie carboxylat được cho đi qua một lớp nhựa trao đổi cation, nơi các ion H^+ của nhựa trao đổi cation được thay thế bằng các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} . Sau đó, lớp trao đổi ion của nhựa trao đổi cation phải được hoàn nguyên để tái sử dụng, bằng các ion H^+ , bằng cách cho dung dịch axit đi qua lớp nhựa trao đổi cation.

Thuật ngữ “kết tủa chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat bằng ethanol” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là quá trình tách muối canxi carboxylat khỏi dung dịch chứa đồng thời cả canxi carboxylat và magie carboxylat, bằng cách bổ sung ethanol. Do canxi carboxylat không tan trong ethanol nên khi bổ sung ethanol vào dung dịch canxi carboxylat và magie carboxylat, canxi carboxylat sẽ kết tủa. Magie carboxylat tan rất tốt trong ethanol nên ở điều kiện đó, magie carboxylat không kết tủa.

Thuật ngữ “dung dịch phân bón lỏng cơ sở” được sử dụng trong sáng chế này có nghĩa là dung dịch chứa các hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác,

với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, thu được từ quá trình hòa tách dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit. Từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở có thể pha chế thành nhiều loại phân bón lỏng có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ phân bón lỏng.

Thuật ngữ “nguyên tố đa lượng” được sử dụng trong sáng chế này là nguyên tố N, K.

Thuật ngữ “nguyên tố trung lượng” được sử dụng trong sáng chế này là nguyên tố Mg, Ca.

Thuật ngữ “nguyên tố vi lượng” được sử dụng trong sáng chế này là các nguyên tố Zn, Cu, B, Fe, Mn.

Thuật ngữ “nguyên tố siêu vi lượng” được sử dụng trong sáng chế này là các nguyên tố Ba, Cr, Ni.

Hệ thiết bị cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit theo sáng chế bao gồm các thiết bị sau:

i) Thiết bị phản ứng cơ-hóa 1, trong đó đồng thời diễn ra ba quá trình, gồm quá trình phản ứng hòa tách chọn lọc dolomit bằng axit hữu cơ; quá trình nghiền hạt quặng để tăng hiệu suất hòa tách chọn lọc dolomit; quá trình giải phóng CO₂ sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit để chuyển dịch cân bằng phản ứng;

ii) Thiết bị kết tủa chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat bằng etanol 2 và thu hồi etanol 3;

iii) Thiết bị trao đổi cation để hoàn nguyên axit hữu cơ từ muối hữu cơ Ca, Mg 4, từ đó hồi lưu về thiết bị phản ứng cơ-hóa và thu dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni 5.

iv) Thiết bị sản xuất phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni 6.

Phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat và các sản phẩm có giá trị gia tăng theo sáng chế, như được thể hiện trên hình 1, bao gồm các bước:

Bước 1. Thực hiện phản ứng cơ-hóa, vừa hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit bằng axit hữu cơ, vừa nghiền hạt quặng để tăng hiệu suất hòa tách, vừa giải phóng nhanh CO_2 sinh ra từ phản ứng hòa tách dolomit để chuyển dịch cân bằng phản ứng. Nguyên liệu là quặng phosphat giàu dolomit. Tác nhân hòa tách là dung dịch axit hữu cơ. Hỗn hợp thu được sau phản ứng cơ-hóa được lọc để tách sản phẩm tinh quặng khỏi dịch hòa tách.

Bước 2. Thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat từ một phần của dịch hòa tách. Trong bước này, dịch hòa tách được phân tách thành hai phần, gồm phần dịch để thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat (dịch S1) và phần dịch để hoàn nguyên axit hữu cơ (dịch S2). Phần dịch S1 được thu hồi muối hữu cơ canxi carboxylat, bằng cách bổ sung etanol. Tách kết tủa rắn của muối hữu cơ canxi carboxylat khỏi hỗn hợp bằng cách lọc. Dịch lọc được chưng cất để thu hồi etanol. Phần dịch sau khi đã tách etanol (dịch S3) được đưa về trộn với dịch S2. Chuyển hỗn hợp này (dịch S4) sang bước tiếp theo.

Bước 3. Dịch S4 được đưa qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên tác nhân hòa tách dolomit - là axit hữu cơ. Các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni được giữ lại trong cột trao đổi cation. Dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit hữu cơ (dịch S5), được hồi lưu về thùng chứa nguyên liệu axit hữu cơ. Bổ sung axit hữu cơ vào thùng chứa nguyên liệu axit hữu cơ sao cho dịch trong thùng chứa có nồng độ axit hữu cơ như mong muốn. Hoàn nguyên cột trao đổi bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột nhiều lần. Dịch thu được chứa HNO_3 dư, muối canxi và magie nitrat và

muối nitrat của một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, được trung hòa bằng KOH đến pH trung tính để thu được dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni (dịch S6).

Bước 4. Sản xuất các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, bằng cách bổ sung các hợp chất vi lượng khác.

Dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni theo sáng chế có thể được pha chế thành nhiều loại phân bón lỏng có thành phần khác nhau, tùy theo yêu cầu ứng dụng, bằng cách bổ sung một khối lượng xác định của một hay nhiều thành phần, nhằm điều chỉnh tỷ lệ khối lượng của các thành phần trong hệ phân bón lỏng. Thật ngạc nhiên phát hiện ra rằng, với cách pha chế như trên, từ hệ dung dịch cơ sở này, có thể tạo được hàng trăm công thức phân bón lỏng khác nhau. Phân bón lỏng được sản xuất bằng phương pháp nêu trên vừa có giá thành hạ do tận thu được phụ phẩm, vừa có đầy đủ các thành phần dinh dưỡng đa, trung, vi và siêu vi lượng, bổ sung cho cây trồng, phục vụ sự phát triển của nền nông nghiệp công nghệ cao.

Như được thể hiện trên hình 2, thiết bị phản ứng cơ-hóa là thiết bị phản ứng ba pha rắn-lỏng-khí, dạng hở, có khuấy, kết hợp nghiền bi, có bề mặt gia nhiệt chìm dưới mực chất lỏng và bao gồm các bộ phận sau đây được thể hiện trong các hình vẽ kèm theo: thân nằm ngang 7, trục khuấy-nghiền dọc theo thân thiết bị 8, cánh khuấy-nghiền có tác dụng kép, vừa để khuấy ba pha rắn-lỏng-khí, vừa để đảo trộn bi nghiền 9, bề mặt trao đổi nhiệt, đồng thời là bề mặt của thiết bị 10, bi nghiền 11 có kích cỡ khác nhau nằm trong khoảng từ 5 đến 15 mm, nắp thiết bị 12 với khớp nối nhanh 13, và các bộ phận khác từ 14 đến 20 để thiết bị có thể vận hành.

Kết cấu của thiết bị này dựa trên nguyên tắc vận hành chính sau đây. Tác nhân hòa tách dolomit, là dung dịch axit hữu cơ, được nạp vào thiết bị phản ứng và được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng. Tiếp theo, nguyên liệu quặng loại II thứ cấp, đã được đập

đến kích cỡ 8 - 10 mm, được nạp vào thiết bị phản ứng. Tiếp tục gia nhiệt toàn bộ hỗn hợp phản ứng để đảm bảo ổn định nhiệt độ phản ứng. Vận hành bộ phận khuấy-nghiền 9. Bộ phận khuấy-nghiền 9 đảm nhiệm cùng lúc ba vai trò, gồm vai trò khuấy để cho chất lỏng và chất rắn tiếp xúc tốt nhất với nhau để phản ứng diễn ra thuận lợi; vai trò giúp cho chất khí hình thành trong phản ứng thoát khỏi chất lỏng ra môi trường nhanh nhất có thể; vai trò làm chuyển động các hạt quặng và bi nghiền 11 trong lòng thiết bị để cho hạt quặng càng ngày càng được bi nghiền 11 nghiền nhỏ hơn. Kích cỡ hạt quặng càng nhỏ thì bề mặt hạt quặng được tiếp xúc với chất phản ứng càng tăng lên và phản ứng diễn ra càng thuận lợi hơn. Đồng thời, khi phản ứng giữa axit hữu cơ và dolomit diễn ra trên bề mặt hạt quặng, những thể xâm nhiễm mịn dolomit được hòa tách khỏi bề mặt quặng sẽ tạo ra các vi hốc trên bề mặt quặng, do đó quá trình nghiền hạt quặng diễn ra dễ dàng hơn nhiều so với trường hợp nghiền hạt quặng một cách thuần túy cơ học, mà không có phản ứng xảy ra. Mặt khác, sản phẩm khí CO_2 tạo thành từ phản ứng hòa tách trên bề mặt hạt quặng được nhanh chóng giải phóng khỏi vùng phản ứng và thoát ra ngoài, nhờ tác dụng cơ học từ sự va đập của bi nghiền 11 và sự khuấy trộn của cánh khuấy 9, là yếu tố rất quan trọng giúp dịch chuyển cân bằng của phản ứng theo chiều tạo sản phẩm. Cánh khuấy 9 và lòng bên trong của thiết bị được thiết kế sao cho khoảng cách giữa đầu của cánh khuấy 9 và lòng thiết bị là nhỏ nhất có thể. Thiết kế như vậy sẽ đảm bảo các hạt quặng và bi nghiền 11 luôn được chuyển động trong lòng thiết bị và va đập vào nhau, đồng thời không xảy ra hiện tượng cánh khuấy 9 bị va chạm với lòng thiết bị. Mặt khác, khi hạt quặng đã được nghiền và hòa tách dolomit đến kích cỡ nhất định, chúng sẽ chuyển động lơ lửng trong chất lỏng nhờ tác động của khuấy 9 nên khả năng va chạm với bi nghiền 11 giảm đi, giúp giảm được hiện tượng quá nghiền, tránh tạo ra những hạt chất rắn siêu mịn gây ảnh hưởng đến các quá trình lọc tách sau này. Sử dụng bi nghiền 11 với nhiều kích cỡ khác nhau cũng giúp tăng thể tích được bao phủ bởi quỹ đạo chuyển động của bi nghiền, giúp tăng khả năng va chạm giữa bi nghiền và hạt quặng, khắc phục được nhược điểm liên quan đến tỷ lệ lỏng/rắn rất cao như yêu cầu của quá trình hòa tách. Có thể nói, quá trình cơ và hóa diễn ra đồng thời trong thiết bị phản ứng cơ-hóa được thiết kế như trên sẽ tạo ra

một hiệu ứng hiệp đồng làm tăng đáng kể hiệu suất của quá trình nghiền quặng và hiệu suất của quá trình phản ứng hòa tách, cao gấp nhiều lần so với việc áp dụng từng quá trình riêng rẽ.

Thiết bị cơ-hoá một giai đoạn được kết nối với các thiết bị khác trong hệ thống, bao gồm ii) Thiết bị kết tủa chọn lọc muối hữu cơ Ca bằng etanol để thu được sản phẩm muối hữu cơ Ca và thu hồi etanol; iii) Thiết bị trao đổi cation để hoàn nguyên axit hữu cơ từ muối hữu cơ Ca, Mg, từ đó hồi lưu về thiết bị phản ứng cơ-hóa và thu dung dịch chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni ; iv) Thiết bị sản xuất phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.

Hệ thiết bị cơ-hóa theo sáng chế có thể được bố trí một loạt thiết bị phản ứng cơ-hóa, lắp song song với nhau để tăng công suất của giai đoạn hòa tách cơ-hóa

Phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit theo sáng chế bao gồm bước hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit để thu tinh quặng phosphat, bằng ít nhất một axit carboxylic được chọn từ nhóm bao gồm các axit mono-, di-, tri-carboxylic có chứa từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, tiến hành trong hệ thiết bị cơ-hóa; bước thu hồi chọn lọc sản phẩm muối canxi carboxylat từ một phần của dịch hòa tách; bước hoàn nguyên axit hữu cơ từ phần còn lại của dịch hòa tách; bước thu hồi dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni; bước sản xuất các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.

Bước hòa tách chọn lọc dolomit khỏi quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat, trong hệ thiết bị cơ-hóa được thực hiện với quặng phosphat giàu dolomit có kích cỡ 1 - 20 mm, thích hợp là quặng có kích cỡ nằm trong khoảng từ 4 đến 16 mm, thích hợp hơn nữa là quặng có kích cỡ nằm trong khoảng từ 6 đến 14 mm thích hợp nhất là quặng có kích cỡ nằm trong khoảng từ 8 đến 10 mm. Nếu kích cỡ hạt

quặng quá nhỏ sẽ tốn chi phí nghiền quặng trước khi tiến hành phản ứng hòa tách. Nếu kích cỡ hạt quặng quá to, thời gian nghiền và hòa tách sẽ kéo dài dẫn đến tốn chi phí năng lượng.

Nồng độ axit hữu cơ trong hỗn hợp phản ứng của quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 2% đến 10%, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3% đến 8%, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 4% đến 6%. Nếu nồng độ quá thấp, phản ứng hòa tách xảy ra không hiệu quả. Nếu nồng độ cao, phản ứng giữa axit với canxi và magie cacbonat không xảy ra vì liên kết O-H của các phân tử axit có độ phân cực cao.

Tỷ lệ về khối lượng giữa nguyên liệu quặng giàu dolomit và dung dịch hòa tách trong quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 1/20 đến 1/60, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1/25 đến 1/55, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1/30 đến 1/50.

Thời gian thực hiện quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 5 giờ, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 4 giờ, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1,5 giờ đến 3 giờ. Nếu thời gian quá ngắn, quá trình diễn ra chưa triệt để nên sẽ không thu được sản phẩm tinh quặng đạt chất lượng như mong muốn. Nếu thời gian kéo dài, hiệu suất hòa tách tăng không đáng kể trong khi chi phí năng lượng tăng đáng kể. Đồng thời, kéo dài thời gian hơn cần thiết sẽ dẫn đến hiện tượng quá nghiền, tức là tạo ra sản phẩm tinh quặng quá mịn, gây khó khăn không đáng có cho quá trình lọc, tách tinh quặng.

Nhiệt độ thực hiện quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 25 đến 70°C, thích hợp hơn nữa nằm trong khoảng từ 30 đến 60°C, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 40 đến 50°C. Nếu nhiệt độ quá thấp phản ứng hòa tách diễn ra với tốc độ chậm, dẫn đến phải kéo dài thời gian phản ứng. Nhiệt độ cao không chỉ tốn thêm năng lượng, mà còn làm bay hơi một phần axit hữu cơ trong dung dịch, gây tổn thất axit. Hơn nữa, nhiệt độ cao làm giảm tính tan của các muối Ca, gây ảnh hưởng xấu tới quá trình tách tinh quặng.

Bước thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat từ một phần của dịch hòa tách được thực hiện với nguyên liệu gồm một phần dịch hòa tách, sau khi đã lọc tách tinh quặng, và etanol 96%, thu hồi từ quá trình chưng cất. Nhiệt độ của quá trình thích hợp là nằm trong khoảng từ 25 đến 50°C, thích hợp hơn là từ 30 đến 50°C, thích hợp nhất là từ 35 đến 50°C, bằng nhiệt độ của dịch hòa tách sau khi lọc tách tinh quặng. Tỷ lệ thể tích của dịch hòa tách và etanol 96% thích hợp là 1:2. Tách kết tủa rắn là muối canxi carboxylic khỏi hỗn hợp bằng cách lọc. Dịch lọc được chưng cất để thu hồi etanol 96%. Phần dịch sau khi đã tách etanol được thu hồi để trộn với phần dịch hòa tách chưa xử lý, thu được dịch để trao đổi cation, gọi là dịch trao đổi cation.

Bước hoàn nguyên axit hữu cơ được thực hiện với nguyên liệu là dịch trao đổi cation ở bước trên. Dịch trao đổi cation được đưa qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên axit hữu cơ. Các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni được giữ lại trong cột trao đổi cation. Dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit hữu cơ. Bổ sung axit hữu cơ vào thùng chứa nguyên liệu axit hữu cơ sao cho dịch trong thùng chứa có nồng độ axit hữu cơ như mong muốn. Hoàn nguyên cột trao đổi bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột nhiều lần. Dịch thu được chứa HNO_3 dư, muối canxi và magie nitrat và muối nitrat của một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, được trung hòa bằng KOH đến pH trung tính để thu được dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.

Các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, được sản xuất bằng cách tùy ý, bổ sung các nguyên tố vi lượng khác, như Bo (B), kẽm (Zn), đồng (Cu), coban (Co), molybden (Mo),... vào dung dịch phân bón lỏng cơ sở, tùy thuộc vào yêu cầu đối với từng loại phân bón cụ thể, cho từng mục đích trong nông nghiệp công nghệ cao. Trong đó, kẽm, đồng, coban, được ưu tiên sử dụng ở dạng các hợp chất chelat, như EDTA. Molybden thường được sử dụng ở

dạng muối kali hoặc muối amoni molypđat hoặc hỗn hợp gồm cả hai loại. Bo được sử dụng dưới dạng muối natri borat hoặc axit boric, v.v..

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế 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 sáng chế.

Trong các ví dụ từ ví dụ 1 đến ví dụ 2, hệ thiết bị cơ-hóa, bao gồm i) Thiết bị phản ứng cơ-hóa có thể tích làm việc 500 lít nắp hờ; ii) Thiết bị kết tủa chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat bằng etanol có thể tích làm việc là 1.000 lít và thiết bị chưng cất thu hồi etanol có thể tích làm việc của bồn chứa nguyên liệu cần chưng cất là 1.000 lít ; iii) Thiết bị trao đổi cation để hoàn nguyên axit hữu cơ từ muối hữu cơ Ca, Mg, có thể tích làm việc là 1.000 lít, với hai thiết bị hoạt động luân phiên, khi một thiết bị trao đổi cation thì thiết bị còn lại hoàn nguyên nhựa trao đổi cation và ngược lại; các bồn chứa dịch axit hồi lưu và dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni đều có thể tích làm việc 2.000 lít; iv) Thiết bị sản xuất phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni có thể tích làm việc 1.000 lít.

Ngoài ra, hệ thống bao gồm toàn bộ các bồn, bể chứa trung gian, hệ thống cung cấp điện, điều khiển lưu lượng, nhiệt độ.

Trong ví dụ 3, bổ sung nắp cho thiết bị phản ứng cơ – hoá một giai đoạn và kết nối hệ thống hút chân không với thiết bị để thu hồi CO₂ cho quá trình hoá lỏng CO₂.

Ví dụ 1

Phương pháp được thực hiện với 10 kg nguyên liệu quặng loại II thứ cấp (đã qui khô), có hàm lượng P₂O₅ 20,53%, hàm lượng MgO 7,39%, hàm lượng SiO₂ 5,97%; tác nhân hòa tách là axit xitric. Hạt quặng được đập đến kích cỡ 8 - 10 mm.

Phương pháp được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1. Thực hiện phản ứng cơ-hóa, trong thiết bị phản ứng cơ-hóa, với tác nhân hòa tách là dung dịch axit xitric 5% trong nước, tỷ lệ khối lượng giữa nguyên liệu quặng và dịch hòa tách là 1/40 (tương ứng với 400 lít dung dịch axit xitric), nhiệt độ phản ứng là 50°C, thời gian phản ứng cơ-hóa là 90 phút. Hỗn hợp thu được sau phản ứng cơ-hóa được lọc để tách tinh quặng khỏi dịch hòa tách.

Sản phẩm tinh quặng của bước 1 có hàm lượng P_2O_5 33,5%, hàm lượng MgO 1,34%. Khối lượng sản phẩm (đã qui khô) là 6,1 kg. Như vậy, thực thu P_2O_5 đạt 99,3%. Không có sự thất thoát phospho trong dịch hòa tách (hàm lượng P_2O_5 trong dịch hòa tách là 41,2 ppm).

Bước 2. Thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi xitrat từ 20% thể tích của dịch hòa tách. Theo đó, etanol 96% được bổ sung vào dịch hòa tách, theo tỷ lệ thể tích etanol/dịch hòa tách là 2/1. Đây là etanol được đưa về từ tháp chưng cất tách etanol ở công đoạn trước đó. Kết tủa tạo thành ngay khi etanol được thêm vào. Tách kết tủa rắn của muối hữu cơ canxi carboxylat khỏi hỗn hợp bằng cách lọc. Dịch lọc được chưng cất để thu hồi etanol. Phần đáy tháp chưng được đưa về trộn với 80% dịch hòa tách chưa xử lý, thu được hỗn hợp dịch hòa tách.

Sản phẩm muối canxi xitrat của bước 2 có độ tinh khiết đạt yêu cầu được dùng, với hiệu suất đạt 95% theo lý thuyết. Etanol sau chưng cất có nồng độ 96%, đạt yêu cầu để tái sử dụng cho quá trình thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi xitrat.

Bước 3. Hỗn hợp dịch hòa tách được đưa qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên tác nhân hòa tách là axit xitric.

Dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit xitric, không chứa các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} . Nồng độ axit xitric trong dung dịch hầu như không đổi, đạt 4,99%. Tổng lượng dung dịch giảm 5% so với lượng dung dịch trước phản ứng hòa tách. Thất thoát này là do lượng dung dịch hòa tách bị giữ lại trong tinh quặng ẩm sau lọc và trong cột trao đổi cation.

Hoàn nguyên cột trao đổi bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột 2 lần. Dịch thu được được trung hòa bằng KOH đến pH trung tính. Dịch sau trung hòa chứa N với nồng độ 2,2%, K với nồng độ 6,2%, Mg với nồng độ 2,5%, Ca với nồng độ 2,5%. Các nguyên tố Fe, Mn, Ba, Cr, Ni có mặt trong dung dịch với lượng vết.

Hiệu suất thu hồi N, K, Ca, Mg đạt 99,5% so với lý thuyết.

Bước 4. Sản xuất các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, bằng cách bổ sung các hợp chất vi lượng khác.

Hiệu suất thu sản phẩm phân bón lỏng đạt 99,8%.

Ví dụ 2

Phương pháp được thực hiện với 10 kg nguyên liệu quặng loại II thứ cấp (đã qui khô), có hàm lượng P_2O_5 21,17%, hàm lượng MgO 6,61%, hàm lượng SiO_2 10,56%; tác nhân hòa tách là axit axetic. Hạt quặng được đập đến kích cỡ 8 - 10 mm.

Phương pháp được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1. Thực hiện phản ứng cơ-hóa, trong thiết bị phản ứng cơ-hóa, với tác nhân hòa tách là dung dịch axit axetic 5% trong nước, tỷ lệ khối lượng giữa nguyên liệu quặng giàu dolomit và dịch hòa tách là 1/40 (tương ứng với 400 lít dung dịch axit axetic), nhiệt độ phản ứng là 50°C , thời gian phản ứng cơ-hóa là 90 phút. Hỗn hợp thu được sau phản ứng cơ-hóa được lọc để tách tinh quặng khỏi dịch hòa tách.

Sản phẩm tinh quặng của bước 1 có hàm lượng P_2O_5 31,1%, hàm lượng MgO 1,37%. Khối lượng sản phẩm (đã qui khô) là 6,6 kg. Như vậy, thực thu P_2O_5 đạt 96,8%. Không có sự thất thoát phospho trong dịch hòa tách (hàm lượng P_2O_5 trong dịch hòa tách là 41,0 ppm).

Bước 2. Thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi axetat từ 20% thể tích của dịch hòa tách. Theo đó, ethanol 96% được bổ sung vào dịch hòa tách, theo tỷ lệ thể tích ethanol/dịch hòa tách là 2/1. Đây là ethanol được đưa về từ tháp chưng cất tách ethanol ở

công đoạn trước đó. Kết tủa tạo thành ngay khi etanol được thêm vào. Tách kết tủa rắn của muối hữu cơ canxi carboxylat khỏi hỗn hợp bằng cách lọc. Dịch lọc được chưng cất để thu hồi etanol. Phần đáy thấp chưng được đưa về trộn với 80% dịch hòa tách chưa xử lý, thu được hỗn hợp dịch hòa tách.

Sản phẩm muối canxi axetat của bước 2 có độ tinh khiết đạt yêu cầu được dùng, với hiệu suất đạt 95% theo lý thuyết. Etanol sau chưng cất có nồng độ 96%, đạt yêu cầu để tái sử dụng cho quá trình thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi axetat.

Bước 3. Hỗn hợp dịch hòa tách được đưa qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên tác nhân hòa tách là axit axetic.

Dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit axetic, không chứa các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} . Nồng độ axit axetic trong dung dịch giảm không đáng kể, đạt 4,95%. Giá trị nồng độ axit axetic trong dung dịch hoàn nguyên thấp hơn giá trị nồng độ axit xitric trong dung dịch hoàn nguyên ở ví dụ 1 là do axit axetic dễ bay hơi hơn nhiều so với axit xitric. Tổng lượng dung dịch giảm 5% so với lượng dung dịch trước phản ứng hòa tách. Thất thoát này là do lượng dung dịch hòa tách bị giữ lại trong tinh quặng ẩm sau lọc và trong cột trao đổi cation.

Hoàn nguyên cột trao đổi bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột 2 lần. Dịch thu được được trung hòa bằng KOH đến pH trung tính. Dịch sau trung hòa chứa N với nồng độ 2,2%, K với nồng độ 6,2%, Mg với nồng độ 2,2%, Ca với nồng độ 2,2%. Các nguyên tố Fe, Mn, Ba, Cr, Ni có mặt trong dung dịch với lượng vết.

Hiệu suất thu hồi N, K, Ca, Mg đạt 99,5% so với lý thuyết.

Bước 4. Sản xuất các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, bằng cách bổ sung các hợp chất vi lượng khác.

Hiệu suất thu sản phẩm phân bón lỏng đạt 99,8%.

Ví dụ 3

Phương pháp được thực hiện với 10 kg nguyên liệu quặng giàu dolomit loại II thứ cấp (đã qui khô), có hàm lượng P_2O_5 21,54%, hàm lượng MgO 7,05%, hàm lượng SiO_2 5,65%; tác nhân hòa tách là axit lactic. Hạt quặng được đập đến kích cỡ 8 - 10 mm.

Phương pháp được tiến hành theo các bước như sau:

Bước 1. Thực hiện phản ứng cơ-hóa, trong thiết bị phản ứng cơ-hóa, có nắp, trong môi trường chân không nhẹ (500 mmHg), với tác nhân hòa tách là dung dịch axit lactic 5% trong nước, tỷ lệ khối lượng giữa nguyên liệu quặng giàu dolomit và dịch hòa tách là 1/40 (tương ứng với 400 lít dung dịch axit lactic), nhiệt độ phản ứng là $50^\circ C$, thời gian phản ứng cơ-hóa là 90 phút. Hỗn hợp thu được sau phản ứng cơ-hóa được lọc để tách tinh quặng khỏi dịch hòa tách.

Sản phẩm tinh quặng của bước 1 có hàm lượng P_2O_5 34,0%, hàm lượng MgO 1,28%. Khối lượng sản phẩm (đã qui khô) là 6,1 kg. Như vậy, thực thu P_2O_5 đạt 96,1%. Không có sự thất thoát phospho trong dịch hòa tách (hàm lượng P_2O_5 trong dịch hòa tách là 41,4 ppm).

Khí CO_2 thu được từ thiết bị phản ứng cơ hoá được chuyển đến bộ phận hoá lỏng hoặc hoá rắn để tạo ra sản phẩm CO_2 lỏng hoặc tuyết CO_2 .

Bước 2. Thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi lactat từ 20% thể tích của dịch hòa tách. Theo đó, ethanol 96% được bổ sung vào dịch hòa tách, theo tỷ lệ thể tích ethanol/dịch hòa tách là 2/1. Đây là ethanol được đưa về từ tháp chưng cất tách ethanol ở công đoạn trước đó. Kết tủa tạo thành ngay khi ethanol được thêm vào. Tách kết tủa rắn của muối hữu cơ canxi carboxylat khỏi hỗn hợp bằng cách lọc. Dịch lọc được chưng cất để thu hồi ethanol. Phần đáy tháp chưng được đưa về trộn với 80% dịch hòa tách chưa xử lý, thu được hỗn hợp dịch hòa tách.

Sản phẩm muối canxi lactat của bước 2 có độ tinh khiết đạt yêu cầu được dùng, với hiệu suất đạt 95% theo lý thuyết. Ethanol sau chưng cất có nồng độ 96%, đạt yêu cầu để tái sử dụng cho quá trình thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi lactat.

Bước 3. Hỗn hợp dịch hòa tách được đưa qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên tác nhân hòa tách là axit lactic.

Dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit lactic, không chứa các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} . Nồng độ axit lactic trong dung dịch hầu như không thay đổi, đạt 4,98%. Tổng lượng dung dịch giảm 5% so với lượng dung dịch trước phản ứng hòa tách. Thất thoát này là do lượng dung dịch hòa tách bị giữ lại trong tinh quặng ẩm sau lọc và trong cột trao đổi cation.

Hoàn nguyên cột trao đổi bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột 2 lần. Dịch thu được được trung hòa bằng KOH đến pH trung tính. Dịch sau trung hòa chứa N với nồng độ 2,2%, K với nồng độ 6,2%, Mg với nồng độ 2,2%, Ca với nồng độ 2,2%. Các nguyên tố Fe, Mn, Ba, Cr, Ni có mặt trong dung dịch với lượng vết.

Hiệu suất thu hồi N, K, Ca, Mg đạt 99,5% so với lý thuyết.

Bước 4. Sản xuất các loại phân bón lỏng chứa đa, trung, vi và siêu vi lượng từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Ca, Mg và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, bằng cách bổ sung các hợp chất vi lượng khác.

Hiệu suất thu sản phẩm phân bón lỏng đạt 99,8%.

Ví dụ 4

Phương pháp được thực hiện với 10 kg nguyên liệu quặng rất nghèo (đã qui khô), có hàm lượng P_2O_5 13,58%, hàm lượng MgO 10,10%, hàm lượng SiO_2 13,75%; tác nhân hòa tách là axit xitric.

Thực hiện quá trình hòa tách cơ-hóa ở các điều kiện tương tự các điều kiện trong ví dụ 1.

Sản phẩm quặng phosphat đã được nâng cấp có hàm lượng P_2O_5 25,5%, hàm lượng MgO 1,44%. Khối lượng sản phẩm (đã qui khô) là 5,2 kg. Như vậy, thực thu P_2O_5 đạt 98%. Không có sự thất thoát phospho trong dịch hòa tách (hàm lượng P_2O_5 trong dịch hòa tách là 41,3 ppm).

Các bước xử lý tiếp theo được thực hiện ở các điều kiện tương tự các điều kiện trong ví dụ 1.

Sản phẩm muối hữu cơ canxi xitrat có độ tinh khiết đạt yêu cầu được dùng, với hiệu suất đạt 95% theo lý thuyết. Etanol sau chưng cất có nồng độ 96%, đạt yêu cầu để tái sử dụng cho quá trình thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi xitrat.

Hiệu suất thu sản phẩm phân bón lỏng đạt 99,8%.

Ví dụ 5

Phương pháp được thực hiện với 10 kg nguyên liệu quặng phosphat rất nghèo (đã qui khô), có hàm lượng P_2O_5 10,22%, hàm lượng MgO 10,29%, hàm lượng SiO_2 22,98%; tác nhân hòa tách là axit xitric.

Thực hiện quá trình hòa tách cơ-hóa ở các điều kiện tương tự các điều kiện trong ví dụ 1.

Sản phẩm quặng phosphat đã được nâng cấp có hàm lượng P_2O_5 21,2%, hàm lượng MgO 1,41%. Khối lượng sản phẩm (đã qui khô) là 4,7 kg. Như vậy, thực thu P_2O_5 đạt 98%. Không có sự thất thoát phospho trong dịch hòa tách (hàm lượng P_2O_5 trong dịch hòa tách là 41,0 ppm).

Các bước xử lý tiếp theo được thực hiện ở các điều kiện tương tự các điều kiện trong ví dụ 1.

Sản phẩm muối canxi xitrat có độ tinh khiết đạt yêu cầu được dùng, với hiệu suất đạt 95% theo lý thuyết. Etanol sau chưng cất có nồng độ 96%, đạt yêu cầu để tái sử dụng cho quá trình thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi xitrat.

Hiệu suất thu sản phẩm phân bón lỏng đạt 99,8%.

Những lợi ích có thể đạt được

Qua các ví dụ được minh họa ở trên, thấy rằng hệ thiết bị và phương pháp theo sáng chế cho phép chế biến trực tiếp, mà không cần qua quá trình nghiền trước, quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat, có hàm lượng P_2O_5 không

dưới 31% và hàm lượng MgO không lớn hơn 1,5%, và các sản phẩm có giá trị gia tăng, gồm muối canxi carboxylat, ứng dụng trong thực phẩm/dược phẩm và dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni. Phương pháp và thiết bị trong sáng chế cho phép nâng cao hiệu quả của quá trình và không phát sinh phế thải thứ cấp.

Từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở có thể tạo được hàng trăm công thức phân bón lỏng khác nhau. Phân bón lỏng được sản xuất từ dung dịch phân bón lỏng cơ sở vừa có giá thành hạ do tận thu được phụ phẩm, vừa có đầy đủ các thành phần dinh dưỡng đa, trung, vi và siêu vi lượng, bổ sung cho cây trồng, phục vụ sự phát triển của nền nông nghiệp công nghệ cao.

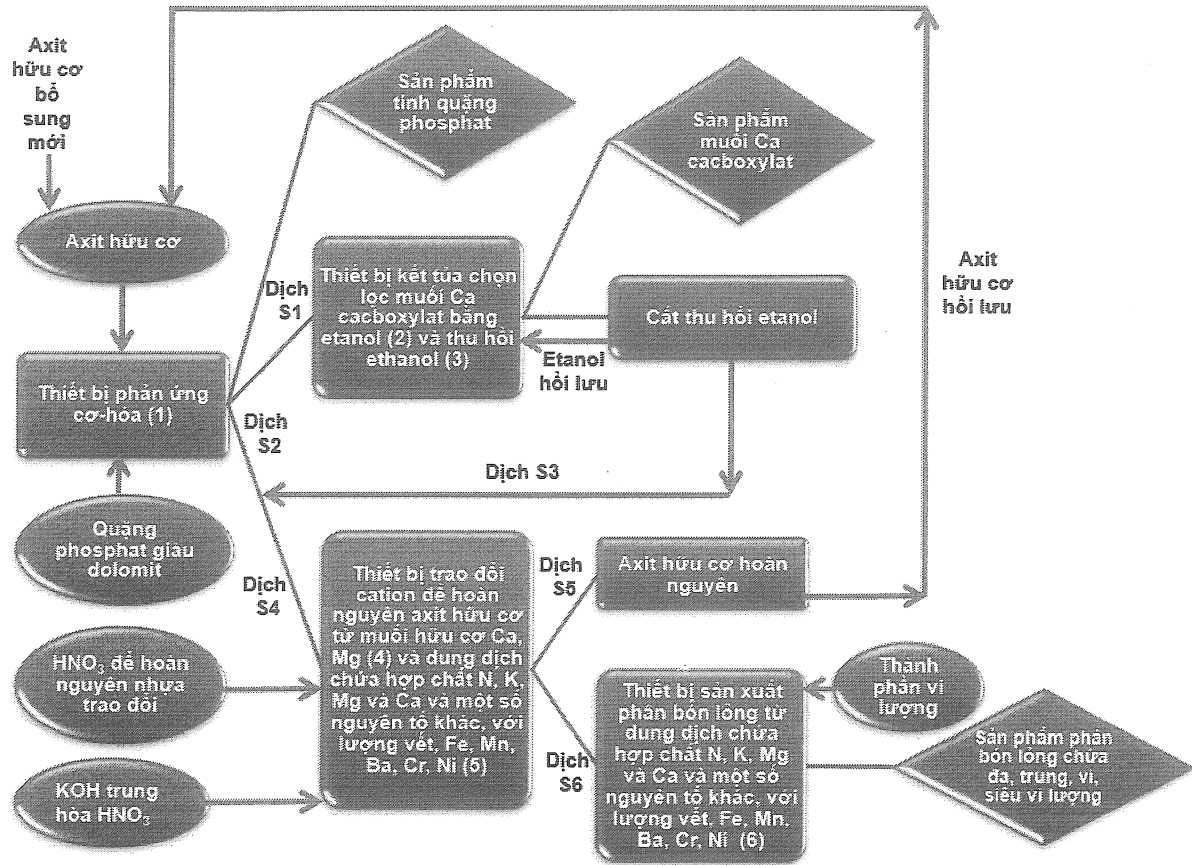
Phương pháp và hệ thiết bị theo sáng chế còn có ưu điểm là có thể hòa tách dolomit một cách hiệu quả đối với mọi nguồn quặng phosphat-dolomit, kể cả quặng nghèo và rất nghèo, để nâng cấp quặng. Điều này góp phần tăng hiệu quả sử dụng, đồng thời nâng cao giá trị gia tăng cho nguồn quặng phosphat-dolomit nghèo, góp phần tránh lãng phí tài nguyên và mang lại hiệu quả kinh tế-xã hội và môi trường.

YÊU CẦU BẢO HỘ

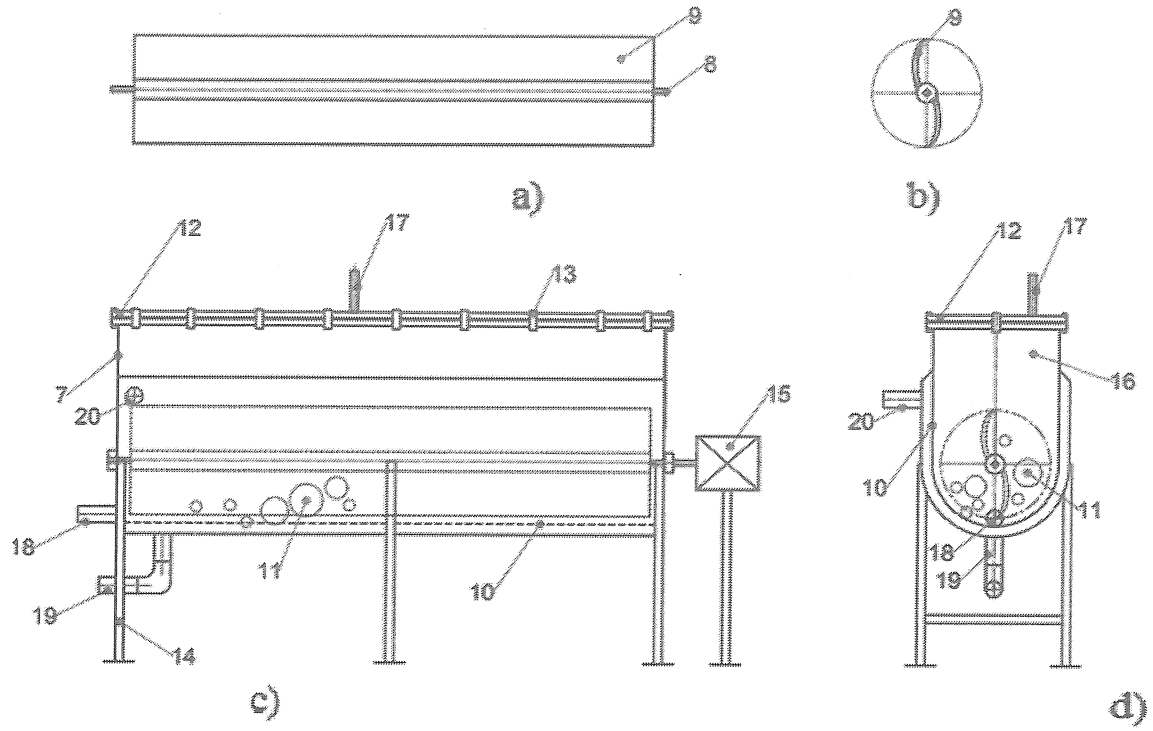
1. Phương pháp cơ-hóa chế biến quặng phosphat giàu dolomit để thu được tinh quặng phosphat bao gồm các bước:

- thực hiện phản ứng cơ-hóa trong thiết bị phản ứng cơ-hóa ba pha rắn-lỏng-khí, dạng hở, có khuấy, kết hợp nghiền bi, vừa hòa tách chọn lọc dolomit khỏi nguyên liệu quặng phosphat giàu dolomit, bằng ít nhất một axit carboxylic được chọn từ nhóm bao gồm các axit mono-, di-, tri-carboxylic có chứa từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, vừa nghiền hạt quặng để tăng hiệu suất hòa tách, nhờ bộ phận khuấy-nghiền của thiết bị đảm nhiệm cùng lúc ba vai trò, gồm vai trò khuấy để cho chất lỏng và chất rắn tiếp xúc tốt nhất với nhau để phản ứng hòa tách diễn ra thuận lợi; vai trò giúp cho chất khí CO_2 hình thành trong phản ứng thoát khỏi chất lỏng ra môi trường nhanh nhất có thể, từ đó giúp chuyển dịch cân bằng phản ứng theo chiều tạo sản phẩm; vai trò làm chuyển động các hạt quặng và bi nghiền trong lòng thiết bị để cho hạt quặng càng ngày càng được bi nghiền nghiền nhỏ hơn, từ đó giúp phản ứng diễn ra thuận lợi hơn; sau đó, lọc hỗn hợp thu được sau phản ứng để tách sản phẩm tinh quặng khỏi dịch hòa tách;
- thu hồi chọn lọc muối hữu cơ canxi carboxylat từ một phần của dịch hòa tách bằng cách bổ sung etanol, lọc để tách sản phẩm muối hữu cơ canxi carboxylat khỏi hỗn hợp, chưng cất dịch lọc để thu hồi etanol, phần dịch sau khi đã tách etanol được đưa về trộn lẫn với phần còn lại của dịch hòa tách, để thu được dịch được gọi là dịch hoàn nguyên axit; và
- hoàn nguyên axit bằng cách cho dịch hoàn nguyên axit qua cột trao đổi cation để hoàn nguyên tác nhân hòa tách dolomit - là axit hữu cơ, trong đó các ion Ca^{+2} và Mg^{+2} và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni được giữ lại trong cột trao đổi cation, dịch thu được sau khi cho qua cột trao đổi cation, được gọi là dịch hoàn nguyên, chỉ chứa axit hữu cơ, được bổ sung axit hữu cơ sao cho dịch có nồng độ axit hữu cơ như mong muốn, rồi được hồi lưu về thiết bị phản ứng cơ-hóa.

2. Phương pháp cơ-hóa chế biến quặng theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, nồng độ axit hữu cơ trong hỗn hợp phản ứng của quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 2% đến 10%, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3% đến 8%, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 4% đến 6% và tỷ lệ khối lượng giữa nguyên liệu quặng phosphat giàu dolomit và dịch hòa tách trong quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 1/20 đến 1/60, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1/25 đến 1/55, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1/30 đến 1/50; thời gian thực hiện quá trình cơ-hóa thích hợp là nằm trong khoảng từ 0,5 giờ đến 5 giờ, thích hợp hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 4 giờ, thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 1,5 giờ đến 3 giờ.
3. Phương pháp cơ-hóa chế biến quặng theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, bước hoàn nguyên cột trao đổi cation được thực hiện bằng cách cho dung dịch HNO_3 loãng chảy qua cột nhiều lần, dịch thu được chứa HNO_3 dư, muối canxi và magie nitrat và muối nitrat của một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni, trung hòa axit HNO_3 dư bằng KOH đến pH trung tính, thu được dung dịch phân bón lỏng cơ sở, chứa hợp chất N, K, Mg và Ca và một số nguyên tố khác, với lượng vết Fe, Mn, Ba, Cr, Ni.
4. Phương pháp cơ-hóa chế biến quặng theo điểm 1, 2 hoặc 3, khác biệt ở chỗ, nguyên liệu quặng phosphat giàu dolomit có kích cỡ hạt nằm trong khoảng từ 8 đến 10 mm.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, khí CO_2 được thu hồi để hoá lỏng hoặc hoá rắn.



Hình 1



Hình 2