



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002436

(51) **C05D 9/02**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00324

(22) 23/10/2018

(67) 1-2018-04697

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/12/2018 369A

(73) **VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU, VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
VIỆT NAM (VN)**

Viện Khoa học Vật liệu - 18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, Thành Phố Hà Nội

(72) **Đào Ngọc Nhiệm (VN); Phạm Ngọc Chúc (VN); Lưu Minh Đại (VN); Cao Văn
Hoàng (VN); Đoàn Trung Dũng (VN); Dương Thị Lịm (VN).**

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PHÂN BÓN VI LƯỢNG PHỨC CHẤT ĐẤT HIỀM NHẹ -
LACTAT**

(57) Giải pháp đề cập đến quy trình sản xuất phân bón vi lượng đất hiếm nhẹ - lactat từ cacbonat đất hiếm bao gồm các bước:

(i) hòa tan tổng cacbonat đất hiếm nhẹ bằng dung dịch HNO_3 , sau khi hoà tan hoàn toàn, điều chỉnh độ pH của dung dịch bằng dung dịch NH_4OH đến độ pH không lớn hơn 4 để kết tủa gần như hoàn toàn tạp chất xeri hydroxit, sau đó lọc để thu dung dịch muối nitrat đất hiếm nhẹ;

(ii) tiếp tục bổ sung từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch chứa đất hiếm nitrat, kết hợp khuấy đều cho đến khi độ pH bằng 9 phản ứng tạo kết tủa hydroxit đất hiếm nhẹ xảy ra hoàn toàn, lọc bỏ phần dung dịch, thu phần kết tủa, rửa kết tủa bằng nước sạch để thu được hydroxit đất hiếm nhẹ;

(iii) hoà tan hoàn toàn hydroxit đất hiếm nhẹ thu được ở trên bằng dung dịch axit lactic; sau đó cô đặc dung dịch bằng cách đun nóng đến nhiệt độ không quá 85°C đến khi bắt đầu xuất hiện váng phức chất kết tủa thì dừng lại, để nguội dung dịch để phức chất đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh; sau đó thu hồi tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat, rửa bằng cồn để thu được tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat sạch; và

(iv) hoà tan tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat thu được ở trên vào nước để tạo ra dung dịch phân bón chứa đất hiếm nhẹ - lactat có nồng độ nằm trong khoảng từ 80 đến 150g/L.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp đề cập đến phương pháp sản xuất phân bón vi lượng chứa phức chất đất hiếm nhẹ - lactat và việc ứng dụng chúng để tăng năng suất, chất lượng cho cây trồng.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Các nguyên tố vi lượng tác dụng sâu sắc và nhiều mặt trong quá trình quang hợp của cây trồng. Chúng ảnh hưởng tích cực đến hàm lượng và trạng thái các nhóm sắc tố của cây, đến số lượng và kích thước của lục lạp. Các nguyên tố Fe, Mg cần cho quá trình tổng hợp clorophin, Zn, Co cần cho sự tổng hợp carotenoid, còn Mn, Cu tập trung trong lục lạp. Các nguyên tố vi lượng là thành phần cấu trúc hoặc tác nhân hoạt hóa các enzym tham gia trực tiếp trong pha sáng cũng như pha tối của quang hợp, như vậy đã tác động rõ rệt đến cường độ quang hợp và thành phần của sản phẩm quang hợp. Các nguyên tố B, Mn, Zn, Cu, Co, Mo thúc đẩy sự vận chuyển các sản phẩm quang hợp từ lá xuống các cơ quan dự trữ. Các nguyên tố vi lượng còn có tác dụng hạn chế hiện tượng giảm trura của quang hợp, hoặc hạn chế việc giảm cường độ quang hợp khi cây gặp hạn, khi ảnh hưởng của nhiệt độ cao, hoặc trong quá trình hóa già.

Các nguyên tố vi lượng tác động gián tiếp, nhưng khá mạnh mẽ đến quá trình hấp phụ nước, thoát nước và vận chuyển nước trong cây. B, Al, Co, Zn, Cu, Mn, Mo tác dụng tăng khả năng giữ nước, giữ độ ngậm nước của mô, do làm tăng quá trình sinh tổng hợp cao phân tử ưa nước như protein, axit nucleic, chúng còn tác dụng hạn chế cường độ thoát hơi nước vào các giờ ban trưa và khi cây gặp nóng, hạn.

Phân bón vi lượng chứa đất hiếm ảnh hưởng đến hệ thống rễ, hệ thống lá và quá trình nảy mầm, phát triển chồi. Chúng thúc đẩy các quá trình phát triển của

cây, tăng hàm lượng chất diệp lục, tăng quá trình quang hóa, tăng sự hấp thụ các chất dinh dưỡng vi lượng và vĩ lượng cũng như khả năng chống chịu trong điều kiện bất lợi của môi trường.

Đất hiếm tăng sự hấp thụ và sự tích lũy chất dinh dưỡng, tăng tốc độ tổng hợp, tăng khả năng tích lũy và vận chuyển các hydrocacbonnat trong cây ngũ cốc. Sự có mặt của các nguyên tố đất hiếm còn làm tăng hàm lượng đường của cây mía (0,5%), củ cải đường (0,4%), dưa hấu (0,5 – 1,0%), tăng đường fructo và vitamin C trong các trái cây (4% và 3% cho cam). Các thử nghiệm cho thấy rằng đất hiếm đóng vai trò như chất hoạt hóa kích thích sự hoạt động của các reductaza (enzym) nitrat và nitrơ làm tăng protein trong hạt đậu.

Hiện nay, ở Việt Nam phân bón vi lượng chứa đất hiếm đã và đang được ứng dụng cho hiệu quả cao trong sản xuất nông nghiệp. Các dạng phân bón vi lượng chứa đất hiếm được ứng dụng dưới hydroxit đất hiếm nhẹ, phức chất đất hiếm – glutamat và đất hiếm – humat. Tuy nhiên, trong các phương pháp chế tạo phân bón vi lượng chứa đất hiếm chưa đề cập đến việc chế tạo chế phẩm vi lượng đất hiếm – lactat. Trong phương pháp này, ngoài việc tận dụng nguồn nguyên liệu đất hiếm ở Việt Nam còn sử dụng axit lactic cũng là một axit được chế tạo từ nguồn rơm, rạ, sẵn có ở Việt Nam.

Lưu Minh Đại và cộng sự [*Thu hồi đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng Sơn Quyền ứng dụng làm phân bón cho cây chè và một số loại rau tại Đà Lạt, Lâm Đồng* ", *Luận án tiến sĩ hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, (2014)*] đã bộc lộ phương pháp thu hồi đất hiếm ứng dụng làm phân bón bao gồm bước tổng hợp tinh thể đất hiếm, sau đó hoàn tan vào nước để tạo ra dung dịch phân bón.

Nhược điểm của quy trình này là các hợp chất đất hiếm tồn tại dạng ion đất hiếm nên không bền, hiệu quả sử dụng chưa cao như mong đợi do độ bền bám dính của các ion đất hiếm lên lá cây thấp.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình sản xuất phân bón chứa phức chất đất hiếm nhẹ - lactat từ nguồn nguyên liệu có sẵn và rẻ tiền là tổng cacbonat đất hiếm nhẹ và axit lactic. Nhờ thế, phân bón thu được có chi phí sản xuất giảm.

Do tổng cacbonat đất hiếm nhẹ có thành phần chủ yếu là các hợp chất của nhóm đất hiếm nhẹ (dưới đây, đất hiếm nhẹ được viết tắt là Ln) có chứa 1 đến 5% là các hợp chất của xeri hóa trị 4. Xeri chỉ hữu ích với cây trồng khi ở dạng Ce^{3+} , tuy nhiên trong tổng tổng cacbonat đất hiếm nhẹ, xeri còn ở dạng Ce^{4+} và trong quá trình chế biến thành phân bón, phần Ce^{3+} còn lại trong tổng cacbonat đất hiếm nhẹ cũng dễ bị chuyển thành dạng Ce^{4+} . Ce^{4+} là dạng được ghi nhận là có tác động xấu đến cây trồng, thậm chí gây chết cây. Đây là yếu tố cần được quan tâm giải quyết trong quy trình sản xuất phân bón vì lượng từ tổng đất hiếm nhẹ, bên cạnh các yếu tố về điều kiện thực hiện quy trình sản xuất mà sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

Bằng cách khảo sát cụ thể đặc trưng của đất hiếm lantan và xeri, tác giả giải pháp hữu ích đã tìm được quy trình cụ thể, hữu ích để sản xuất phân bón vì lượng từ tổng cacbonat đất hiếm nhẹ.

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề cập đến, theo phương án ưu tiên thứ nhất, quy trình sản xuất phân bón vì lượng đất hiếm nhẹ - lactat từ cacbonat đất hiếm bao gồm các bước:

(i) hòa tan tổng cacbonat đất hiếm nhẹ bằng dung dịch HNO_3 , sau khi hoà tan hoàn toàn, điều chỉnh độ pH của dung dịch bằng dung dịch NH_4OH đến độ pH không lớn hơn 4 để kết tủa gần như hoàn toàn tạp chất xeri hydroxit, sau đó lọc để thu dung dịch muối nitrat đất hiếm nhẹ;

(ii) tiếp tục bổ sung từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch chứa nitrat đất hiếm nhẹ, kết hợp khuấy đều cho đến khi độ pH bằng 9 phản ứng tạo kết tủa tổng

hydroxit đất hiếm nhẹ xảy ra hoàn toàn, lọc bỏ phần dung dịch, thu phần kết tủa, rửa kết tủa bằng nước sạch để thu được hydroxit đất hiếm nhẹ;

(iii) hoà tan hoàn toàn hydroxit đất hiếm nhẹ thu được ở trên bằng dung dịch axit lactic; sau đó cô đặc dung dịch bằng cách đun nóng đến nhiệt độ không quá 85°C đến khi bắt đầu xuất hiện váng phức chất kết tủa thì dừng lại, để nguội dung dịch để phức chất đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh; sau đó thu hồi tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat, rửa bằng cồn để thu được tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat sạch; và

(iv) hoà tan tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat thu được ở trên vào nước để tạo ra dung dịch phân bón chứa đất hiếm nhẹ - lactat có nồng độ nằm trong khoảng từ 80 đến 150g/L.

Theo phương án được ưu tiên thứ hai, tốt hơn nếu nồng độ của dung dịch axit lactic là 4M và tỷ lệ khối lượng của hydroxit đất hiếm nhẹ và dung dịch axit lactic là 1:3.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn dưới đây theo từng phương án thực hiện được ưu tiên và từng điều kiện cụ thể của quy trình sản xuất.

Trong giải pháp hữu ích này, thuật ngữ tổng cacbonat đất hiếm nhẹ được dùng để chỉ hỗn hợp đất hiếm chứa các thành phần đất hiếm nhẹ là chủ yếu, với lượng từ 95 đến 98 % khối lượng, phần còn lại là các hợp chất đất hiếm nặng. Các thành phần đất hiếm nhẹ là các muối cacbonat, hydroxit, oxit và các muối khác của La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} (các thành phần đất hiếm nhẹ khác ít gặp hơn). Tổng cacbonat đất hiếm nhẹ này thường là phụ phẩm của quy trình thu hồi đất hiếm nặng từ các mỏ đất hiếm.

Theo giải pháp hữu ích, quy trình sản xuất phân bón vi lượng từ tổng cacbonat đất hiếm nhẹ bao gồm các bước chính:

(i) hòa tan tổng cacbonat đất hiếm nhẹ bằng dung dịch HNO_3 , sau khi hoà tan hoàn toàn, điều chỉnh độ pH của dung dịch bằng dung dịch NH_4OH đến độ pH

không lớn hơn 4 để kết tủa gần như hoàn toàn tạp chất xeri hydroxit, sau đó lọc để thu dung dịch muối nitrat đất hiếm nhẹ;

(ii) tiếp tục bổ sung từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch chứa nitrat đất hiếm nhẹ, kết hợp khuấy đều cho đến khi độ pH bằng 9 phản ứng tạo kết tủa hydroxit đất hiếm nhẹ xảy ra hoàn toàn, lọc bỏ phần dung dịch, thu phần kết tủa chứa hydroxit đất hiếm nhẹ;

(iii) hoà tan hoàn toàn kết tủa chứa hydroxit đất hiếm nhẹ thu được ở trên bằng dung dịch axit lactic; sau đó cô đặc dung dịch bằng cách đun nóng đến nhiệt độ không quá 85°C đến khi bắt đầu xuất hiện váng phức chất kết tủa thì dừng lại, để nguội dung dịch để phức chất đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh; sau đó thu hồi tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat, rửa bằng cồn để thu được tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat sạch; và

(iv) hoà tan tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat thu được ở trên vào nước để tạo ra dung dịch phân bón chứa đất hiếm- lactat có nồng độ nằm trong khoảng từ 80 đến 150g/L.

Việc hoà tan tổng cacbonat đất hiếm nhẹ bằng dung dịch axit nitric được thực hiện theo cách thông thường. Nồng độ axit nitric thường nằm trong khoảng từ 8 đến 16M, tốt hơn là từ 10 đến 14M và tốt nhất là 14M để cân bằng giữa lượng axit cần dùng theo đương lượng lý thuyết và lượng nước tối thiểu đưa vào dung dịch. Tỷ lệ rắn lỏng phụ thuộc vào nồng độ axit nitric sử dụng, thường là 1:1 đến 1:6, tốt nhất là 1:3. Khi lượng axit sử dụng vượt quá tỷ lệ 6:1 thì dễ gây lãng phí axit nitric và lượng nước trong dung dịch quá lớn, gây bất lợi cho các bước quy trình tiếp theo. Tốt nhất, sử dụng khuấy trộn để thúc đẩy quá trình hoà tan. Sau khi hoà tan hoàn toàn, hỗn hợp dung dịch chủ yếu chứa một lượng nhỏ axit nitric dư, nitrat đất hiếm nhẹ và nước. Tiếp theo, thực hiện bổ sung từ từ dung dịch amoniac để kết tủa ion xeri (IV), tốt nhất là kết hợp khuấy. Nồng độ của NH_4OH không bị giới hạn nhưng ưu tiên sử dụng dung dịch không loãng để tránh đưa nhiều nước vào hỗn

hợp dung dịch và không quá đặc để dễ dàng khống chế sự tăng độ pH của dung dịch. Tốt hơn nếu độ pH của dung dịch NH_4OH nằm trong khoảng từ 4M đến 6M. Độ pH của dung dịch sau khi bổ sung không quá 4 để đủ kết tủa các ion xeri mà không làm kết tủa ion đất hiếm nhẹ hữu ích khác. Tốt hơn, để yên dung dịch ở độ pH không quá 4 này trong một thời gian nhất định, chẳng hạn 30 đến 60 phút để kết tủa hoàn toàn ion xeri (IV). Tiếp theo, lọc hỗn hợp dung dịch để tách loại các cặn rắn ra khỏi dung dịch, thu được dung dịch chứa muối nitrat đất hiếm nhẹ.

Các axit khác, chẳng hạn như HCl , H_2SO_4 không được ưu tiên sử dụng do dễ đưa các muối clorua, sulfat vào sản phẩm cuối, mà các ion này được ghi nhận là không tốt cho đất và cây trồng.

Tiếp theo, trong bước (ii), tiếp tục bổ sung từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch chứa muối nitrat đất hiếm nhẹ, kết hợp khuấy đều cho đến khi độ pH bằng 9 phản ứng tạo kết tủa hydroxit đất hiếm nhẹ xảy ra hoàn toàn, lọc bỏ phần dung dịch, thu phần kết tủa chứa hydroxit đất hiếm nhẹ. Tốt hơn, để yên dung dịch ở độ pH không quá 9 này trong một thời gian nhất định, chẳng hạn 30 đến 60 phút để kết tủa hoàn toàn ion đất hiếm nhẹ dưới dạng hydroxit đất hiếm nhẹ. Kết tủa thu được chủ yếu chứa hydroxit đất hiếm nhẹ và amoni nitrat. Do amoni nitrat có lợi cho đất và cây trồng, việc nhiễm lượng nhỏ ion amoni vào trong sản phẩm cuối không gây bất lợi cho hiệu quả của phân bón vì lượng thu được từ quy trình của giải pháp hữu ích. Chính vì vậy, việc rửa kết tủa là tùy ý.

Trong bước (iii), kết tủa chứa hydroxit đất hiếm nhẹ thu được ở bước (ii) sẽ được hoà tan bằng dung dịch axit lactic; sau đó cô đặc dung dịch bằng cách đun nóng đến nhiệt độ không quá 85°C đến khi bắt đầu xuất hiện váng phức chất kết tủa thì dừng lại, để nguội dung dịch để phức chất đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh; sau đó thu hồi tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat, rửa bằng cồn để thu được tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat sạch. Dung dịch axit lactic là thu được từ quy trình lên men của vi khuẩn lactic hoặc là bất kỳ loại axit lactic nào có bán sẵn trên thị trường. Tốt hơn

nếu axit lactic được từ việc lên men phụ phẩm nông nghiệp hoặc công nghiệp. Nồng độ axit lactic tốt hơn nằm trong khoảng từ 2 đến 6M, tốt nhất là 4M, để cân bằng khả năng hoà tan, lượng nước đưa vào dung dịch phản ứng. Tỷ lệ rắn lỏng của dung dịch hoà tan cũng được thiết kế tương tự như ở bước (i), tức là tỷ lệ rắn:lỏng nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1:6, tốt nhất là 1:3. Việc sử dụng axit lactic thay vì các axit hữu cơ đắt tiền khác như glutamic hoặc humic sẽ giúp giảm chi phí sản xuất. Dung dịch đất hiếm nhẹ - lactat tiếp tục được cô đặc để thực hiện phản ứng kết tinh. Việc cô đặc được thực hiện bằng cách nâng nhiệt độ dung dịch đến nhiệt độ không quá 85°C, tốt hơn nếu việc gia nhiệt được thực hiện trong áp suất giảm. Nhiệt độ cao hơn 85°C không được ưu tiên sử dụng do tốc độ bốc hơi quá nhanh dễ gây thất thoát muối lactat, tạo ra quá nhiều mầm tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat ở giai đoạn cuối quá trình bốc hơi, gây bất lợi cho quá trình kết tinh sản phẩm. Nhiệt độ đun nóng thấp hơn, chẳng hạn như 50 đến 65°C cũng không được ưu tiên do hiệu quả bốc hơi kém, làm tăng thời gian sản xuất. Việc kết tinh muối đất hiếm nhẹ - lactat được thực hiện bằng cách để nguội dung dịch quá bão hoà thu được ở trên, tốt hơn nếu mầm tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat được bổ sung vào dung dịch này, tốt hơn nữa nếu nhiệt độ dung dịch được làm giảm hơn nhiệt độ môi trường. Sau khi quá trình kết tinh hoàn tất, thu hồi tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat. Tùy ý, tinh thể được làm sạch bằng cách rửa với cồn. Dung dịch còn lại sau kết tinh vẫn còn chứa một lượng nhỏ đất hiếm nhẹ - lactat có thể được tích trữ lại để chế biến tiếp hoặc quay vòng trong quy trình sản xuất.

Sản phẩm thu được ở công đoạn này là tinh thể phức chất bền, phức chất này cần được ổn định ngay trong nước, ở bước tiếp theo, để bảo quản lâu dài.

Cuối cùng, các tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat sạch thu được ở trên được hoà tan vào nước thành dung dịch phức chất đất hiếm nhẹ - lactat có nồng độ từ 80 đến 150 g/L, tốt nhất là có nồng độ 120 g/L. Dung dịch có nồng độ này được sử dụng trực tiếp dưới dạng phân bón vi lượng chứa phức đất hiếm nhẹ - lactat. Do đặc thù

của muối đất hiếm nhẹ - lactat, chỉ ở khoảng nồng độ này thì các phân tử đất hiếm nhẹ - lactat mới tồn tại ở dạng phức bền. Nồng độ nhỏ hơn 80 g/L thì quá loãng và các muối này chủ yếu tồn tại ở dạng ion, dễ bị rửa trôi khi sử dụng. Nồng độ lớn hơn 150 g/L không được ưu tiên do dễ tạo ra pha kết tủa, đặc biệt là khi điều kiện bảo quản bị thay đổi. Vì phức chất lúc này đã ở dạng bền, nên việc pha loãng với nước trong bước sử dụng tiếp theo không phá vỡ cấu trúc của phức thành các ion. Với việc tồn tại ở dạng phức, phân bón vi lượng theo giải pháp hữu ích có độ bền trong thời gian bảo quản dài, các phức chất dễ dàng bám vào lá cây khi sử dụng nên không bị rửa trôi, ngay cả khi gặp mưa nhỏ ngay sau bón phân. Điều này làm tăng hiệu quả của việc sử dụng phân bón vi lượng.

Phân bón vi lượng chứa phức chất đất hiếm nhẹ - lactat thu được theo giải pháp hữu ích ổn định trong thời gian bảo quản dài, hiệu quả sử dụng vượt trội do khả năng bám dính bền của phức chất lên lá cây trồng. Phân này, sau khi pha loãng với nước với tỷ lệ 1:1000 đến 5:1000, được sử dụng trực tiếp bằng cách phun lên cây trồng, chẳng hạn như lúa, ngô, bắp cải và các cây trồng khác đem lại hiệu quả vượt trội dễ nhận biết.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất 10 lít dung dịch phân bón vi lượng phức chất đất hiếm – lactat với nồng độ tổng nguyên tố đất hiếm là 120 g/lít

Cho 4,8 kg tổng cacbonat đất hiếm nhẹ chứa 95,5% $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vào thùng phản ứng, rót từ từ 4,5 lít dung dịch HNO_3 14M vào thùng phản ứng, khuấy đều trong 1 giờ để hòa tan hoàn toàn. Sau đó, điều chỉnh độ pH của dung dịch bằng dung dịch NH_4OH 6M đến độ pH bằng 4, ở điều kiện này sẽ kết tủa gần như hoàn toàn xeri hydroxit ($\text{Ce}(\text{OH})_4$). Lọc loại bỏ phần không tan, thu phần dung dịch chứa $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$.

Cho từ từ 5 lít dung dịch NH_4OH 6M vào dung dịch chứa $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, vừa cho vừa khuấy đều cho đến khi độ pH bằng 9 thì dừng lại. Khi đó phản ứng tạo kết tủa hydroxit đất hiếm nhẹ $\text{Ln}(\text{OH})_3$ xảy ra hoàn toàn. Để yên trong 1 giờ, sau đó lọc bỏ phần dung dịch, thu lấy phần kết tủa, rửa kết tủa bằng nước sạch để thu $\text{Ln}(\text{OH})_3$.

Cho từ từ 9 lít dung dịch axit lactic 4M vào thùng phản ứng chứa kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$, vừa cho vừa khuấy đều đến khi hòa tan hoàn toàn kết tủa thì dừng lại, khi đó phản ứng tạo phức chất đất hiếm nhẹ - lactat ($\text{Ln}(\text{HLac})_3$) xảy ra hoàn toàn. Khuấy đều dung dịch và để yên trong 1 giờ.

Dung dịch phức chất đất hiếm nhẹ - lactat $\text{Ln}(\text{HLac})_3$ nêu trên còn chứa một lượng nhỏ axit lactic, cần kết tinh lại để thu phức chất $\text{Ln}(\text{HLac})_3$ sạch. Tiến hành thu phức chất $\text{Ln}(\text{HLac})_3$ sạch bằng cách đun nóng dung dịch đến nhiệt độ khoảng 85°C , khi thấy đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh trên bề mặt dung dịch thì dừng lại, để nguội dung dịch về nhiệt độ phòng để đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh hoàn toàn. Lọc lấy phần kết tinh, rửa bằng cồn tuyệt đối và thu đất hiếm nhẹ - lactat dưới dạng $\text{Ln}(\text{HLac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, x nằm trong khoảng từ 6 đến 12, tùy vào điều kiện kết tinh.

Hòa tan từ từ $\text{Ln}(\text{HLac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ thu được ở trên vào 10L nước đến khi tan hết thì dừng lại. Sau đó, tiến hành chuẩn độ và xác định được nồng độ tổng nguyên tố đất hiếm nhẹ là 120 g/lít. Cuối cùng, đóng gói sản phẩm và sử dụng theo hướng dẫn. Một lít dung dịch phân bón vi lượng phức chất đất hiếm nhẹ - lactat được sử dụng phun cho 1 ha cây trồng (lúa, ngô, lạc, đỗ,...) với tỷ lệ pha loãng với nước là 1:1000 trước khi phun.

Ví dụ 2: sử dụng phân bón vi lượng

Phân bón vi lượng đất hiếm nhẹ - lactat thu được ở Ví dụ 1 được ứng dụng tại Cao Bằng trên giống lúa Tam Nông và trên giống ngô lai NK339.

Hai thửa ruộng trồng lúa và ngô với cùng điều kiện canh tác, gieo xạ cùng thời điểm. Khác biệt ở chỗ, 1 thửa ruộng trồng ngô và 1 thửa ruộng trồng lúa được

sử dụng thêm phân bón vi lượng tổng hợp từ Ví dụ với lượng là 1L/ha vào thời điểm vụ hè thu tại Cao Bằng.

Theo dõi sự sinh trưởng của cây lúa và ngô trên các thửa ruộng này. Kết quả được thể hiện trên Bảng 1 và Bảng 2.

Bảng 1: Kết quả phân tích đánh sinh trưởng và năng suất trên cây lúa

TT	Chỉ tiêu	ĐVT	Đối chứng	Thực nghiệm	So sánh
1	Ngày gieo mạ		Cùng ngày	Cùng ngày	
2	Ngày trổ (5-10%)		Sớm hơn 1 ngày	-	
3	Trổ (>90%)		-	Sớm hơn 3 ngày	
4	Ngày chín – thu hoạch		Cùng ngày	Cùng ngày	
5	Thời gian sinh trưởng	ngày	110	110	0
6	Chiều cao cây	cm	9	99	+4
7	Chiều dài lá đồng	cm	24	24,5	+0,5
8	Chiều dài bông	cm	20	20	0
9	Số bông/m ²	bông	305	305	0
10	Tổng số hạt /bông	Hạt	170	173	3
11	Số hạt chắc/bông	Hạt	152	158	+5
12	Số hạt lép	Hạt	41	36	-4
13	Trọng lượng 1000 hạt	g	23	24,1	+1,1
14	Năng suất lý thuyết	Tấn/ha	8,35	9,10	+0,75
15	Năng suất thực thu	Tấn/ha	5,5	6,0	+0,5

Bảng 2: Kết quả phân tích đánh sinh trưởng và năng suất trên cây ngô đối với phân bón vi lượng phức chất đất hiếm – lactat.

TT	Chỉ tiêu	ĐVT	Đối chứng	Thực nghiệm	So sánh
1	Ngày gieo hạt		Cùng ngày	Cùng ngày	

2	Ngày trổ cờ (5-10%)		-	Muộn hơn 29 ngày	
3	Trổ cờ (>90%)		-	Sớm hơn 33 ngày	
4	Ngày thu hoạch		Cùng ngày	Cùng ngày	
5	Thời gian sinh trưởng	ngày	115	115	0
6	Chiều cao cây	cm	173	174	+1
7	Chiều dài bắp	cm	18,3	18,9	+0,6
8	Số hàng/bắp	Hàng	14	16	+2
9	Số hạt trên/hàng	hạt	28	30	+3
10	Trọng lượng 1000 hạt	g	259	263	+4
11	Năng suất thực thu	Tấn/ha	4,0	4,5	+0,5

Đối với cây lúa, sau khi phun chế phẩm phân bón vi lượng đất hiếm nhẹ - lactat trên cây lúa cho thấy sự trổ bông trên cây lúa. Kết quả thử nghiệm cho thấy phân vi lượng chứa đất hiếm đã ảnh hưởng đến một số chỉ tiêu như: chiều dài lá đồng tăng (+ 0,5 cm) so với đối chứng; tỷ lệ hạt chắc/bông bình quân tăng (3 hạt/bông) và tỷ lệ lép giảm. Do vậy mà năng suất ở ruộng thực nghiệm tăng so với ruộng đối chứng thực thu tăng (9,09%). Kết quả thử nghiệm cho thấy phân vi lượng chứa đất hiếm cho năng suất cao hơn so với thửa ruộng không sử dụng. Điểm đặc biệt nhận thấy trong quá trình thu hoạch đó là thửa ruộng có sử dụng phân vi lượng chứa đất hiếm thân cây lúa cứng hơn, cổ bông lúa cứng và dày hơn so với thửa ruộng không sử dụng phân bón vi lượng chứa đất hiếm.

Đối với cây ngô, sau khi phun chế phẩm phân bón vi lượng đất hiếm nhẹ - lactat, cây ngô trổ cờ tung phấn đều hơn. Kết quả thử nghiệm cho thấy các chỉ tiêu theo dõi ở cây ngô trên ruộng thí nghiệm tăng lên rõ rệt so với đối chứng như chiều

dài bắp tăng + 0,6, số hàng trên bắp tăng +2, số hạt trên hàng +3, P1000 hạt tăng +4 g , năng suất thực thu tăng lên 12,5%.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Theo ước tính của các tác giả, giá thành sản xuất cho 1L chế phẩm phân bón vi lượng như nêu trong Ví dụ 1 khoảng 90.000, sử dụng cho 1ha cây trồng. Quy trình theo giải pháp hữu ích đơn giản, tận dụng tối đa các thành phần đất hiếm nhẹ có lợi cho cây trồng và đã loại bỏ được nguy cơ có hại cho cây trồng bằng cách loại bỏ ion xeri (IV) và sử dụng tác nhân hòa tách hợp lý.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất phân bón vi lượng đất hiếm nhẹ - lactat từ cacbonat đất hiếm bao gồm các bước:

(i) hòa tan tổng cacbonat đất hiếm nhẹ bằng dung dịch HNO_3 , sau khi hoà tan hoàn toàn, điều chỉnh độ pH của dung dịch bằng dung dịch NH_4OH đến độ pH không lớn hơn 4 để kết tủa gần như hoàn toàn tạp chất xeri (IV) hydroxit, sau đó lọc để thu dung dịch muối nitrat đất hiếm nhẹ;

(ii) tiếp tục bổ sung từ từ dung dịch NH_4OH vào dung dịch chứa nitrat đất hiếm nhẹ, kết hợp khuấy đều cho đến khi độ pH bằng 9 phản ứng tạo kết tủa hydroxit đất hiếm nhẹ xảy ra hoàn toàn, lọc bỏ phần dung dịch, thu phần kết tủa chứa hydroxit đất hiếm nhẹ;

(iii) hoà tan hoàn toàn kết tủa chứa hydroxit đất hiếm nhẹ thu được ở trên bằng dung dịch axit lactic; sau đó cô đặc dung dịch bằng cách đun nóng đến nhiệt độ không quá 85°C đến khi bắt đầu xuất hiện váng phức chất kết tủa thì dừng lại, để nguội dung dịch để phức chất đất hiếm nhẹ - lactat kết tinh; sau đó thu hồi tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat, rửa bằng cồn để thu được tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat sạch; và

(iv) hoà tan tinh thể đất hiếm nhẹ - lactat thu được ở trên vào nước để tạo ra dung dịch phân bón chứa đất hiếm nhẹ - lactat có nồng độ nằm trong khoảng từ 80 đến 150g/L.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước (iii), nồng độ của dung dịch axit lactic là 4M và tỷ lệ khối lượng của hydroxit đất hiếm nhẹ và dung dịch axit lactic là 1:3.