

NGUYỄN HUY PHIÊU – LA THẾ VINH

CÔNG NGHỆ KHAI THÁC VÀ CHẾ BIẾN MUỐI MỎ – KALI

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

Bản quyền thuộc về trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Mọi hình thức xuất bản, sao chép mà không có sự cho phép bằng văn bản của trường là vi phạm pháp luật.

Mã số: 380 – 2017/CXBIPH/12 – 07/BKHN

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Nguyễn Huy Phiêu

Công nghệ khai thác và chế biến muối mỏ - Kali / Nguyễn Huy Phiêu,
La Thế Vinh. - H. : Bách khoa Hà Nội, 2016. - 192tr. : hình vẽ, bảng ; 24cm

ISBN: 978-604-95-0151-7

1. Muối mỏ 2. Muối kali 3. Khai thác 4. Chế biến
622.363 - dc23

BKF0107p-CIP

LỜI NÓI ĐẦU

Hiện nay, phần lớn lượng NaCl dùng cho công nghiệp hóa chất phải nhập khẩu từ Ấn Độ hoặc Australia. Toàn bộ lượng phân kali dùng trong nông nghiệp cũng phải nhập khẩu.

Dự án khai thác và chế biến muối mỏ tại Cộng hòa Dân chủ nhân dân Lào mới được khởi công với công suất 320.000 tấn KCl/năm và 300.000 tấn NaCl/năm do Tập đoàn Hóa chất Việt Nam làm chủ đầu tư [1]. Trong quá trình khai thác và chế biến các sản phẩm nói trên còn thu được các sản phẩm đi kèm khác như: $MgCl_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$... Muối khoáng là một trong những loại nguyên liệu quan trọng cho nhiều ngành công nghiệp, đặc biệt là ngành công nghiệp hóa chất. Ở nước ta không có các mỏ muối khoáng tự nhiên, nhất là muối kali, mà chỉ sản xuất được muối natri clorua từ nguồn nước biển theo phương pháp bốc hơi nước bằng năng lượng mặt trời để dùng trong đời sống sinh hoạt hàng ngày và một phần cho sản xuất công nghiệp.

Cuốn sách này giới thiệu về quá trình hình thành các mỏ muối, phương pháp khai thác và chế biến một số sản phẩm cần thiết phục vụ nền kinh tế quốc dân. Chúng tôi hy vọng cuốn sách sẽ giúp ích cho các bạn sinh viên, nghiên cứu sinh và những người làm công tác nghiên cứu khoa học, sản xuất thuộc lĩnh vực này trong quá trình học tập và công tác.

Xin chân thành cảm ơn mọi sự góp ý của độc giả!

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
Chương 1. SỬ DỤNG MUỐI KHOÁNG TRONG NỀN KINH TẾ	
 QUỐC DÂN	7
 1.1. Muối khoáng trong nông nghiệp.....	7
1.1.1. Phân khoáng	7
1.1.2. Phân bón vi lượng và triển vọng phát triển ở nước ta	9
1.1.3. Thức ăn khoáng	32
 1.2. Muối khoáng trong công nghiệp	37
Chương 2. MUỐI HÒA TAN TRONG THIÊN NHIÊN VÀ PHƯƠNG PHÁP	
 KHAI THÁC	39
 2.1. Sự tạo thành vĩa muối.....	39
2.1.1. Nước muối thiên nhiên và phân loại hồ muối.....	40
2.1.2. Địa chất học, khoáng vật học của khoáng sàng kali	43
 2.2. Khai thác vĩa muối trầm tích	48
2.2.1. Khai thác muối mỏ	49
2.2.2. Ngâm chiết dưới lòng đất	49
 2.3. Sản xuất muối khoáng từ nước muối và nước biển.....	51
2.3.1. Khai thác muối tự kết tinh	51
2.3.2. Chế biến nước muối theo phương pháp bể	51
Chương 3. SẢN XUẤT MUỐI ĂN – NATRI CLORUA.....	53
 3.1. Lĩnh vực sử dụng.....	54
 3.2. Nguyên liệu và phương pháp sản xuất	54
3.2.1. Muối đá.....	55
3.2.2. Muối tự kết tủa.....	56
3.2.3. Sản xuất muối kết tinh theo phương pháp bể.....	56

3.3. Sản xuất muối ăn.....	57
3.3.1. Phương pháp cô muối bằng thùng	58
3.3.2. Phương pháp cô chân không	60
3.3.3. Tinh chế nước muối.....	63
3.3.4. Thu hồi muối ăn khi chế biến quặng kali	64
3.3.5. Muối chứa iod.....	66
3.3.6. Sản xuất muối ăn theo phương pháp kết tinh diêm tích và tái kết tinh	67
3.3.7. Tạo viên và chống kết khối muối ăn	68
3.3.8. Tinh chế muối siêu sạch	69

**Chương 4. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT KALI CLORUA TỪ NƯỚC ÓT
CỦA MUỐI BIỂN 70**

4.1. Cơ sở lý thuyết quá trình tách muối từ nước ót trên đồ thị bậc 5	70
4.2. Thực tế xảy ra khi cô nước ót ở nhiệt độ cao.....	72
4.3. Sản xuất kali clorua bằng phương pháp pha trộn	73
4.3.1. Công đoạn pha trộn	73
4.3.2. Công đoạn cô đặc bốc hơi	76
4.3.3. Công đoạn ủ lắng trong phân ly	79
4.3.4. Công đoạn làm lạnh kết tinh	79
4.3.5. Công đoạn phân giải, rửa.....	81

Chương 5. KHAI THÁC VÀ CHẾ BIẾN QUẶNG KALI.....85

5.1. Nguyên liệu	85
5.2. Sản xuất kali clorua	86
5.2.1. Chế biến quặng xinvinít thành KCl theo phương pháp hóa học	86
5.2.2. Sơ đồ công nghệ chế biến xinvinít	86
5.2.3. Cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt.....	98
5.2.4. Phương pháp tính toán công nghệ.....	100
5.2.5. Sản xuất kali clorua từ xinvinít theo phương pháp tuyển nổi.....	104
5.2.6. Các phương pháp làm giàu khác	107
5.2.7. Phương pháp kết hợp tuyển nổi và hóa học	109
5.2.8. Phương pháp tính toán công nghệ.....	110
5.2.9. Chế biến nước muối thu được khi ngâm chiết xinvinít dưới lòng đất	113

5.2.10. Chế biến quặng xinvinit – cacnalit theo phương pháp hóa học	117
5.2.11. Chế biến quặng xinvinit – cacnalit – Kizerit.....	127
5.2.12. Sản xuất muối kali từ nước muối tự nhiên.....	128
5.2.13. Những tiến bộ kỹ thuật trong công nghệ sản xuất kali clorua.....	130
5.3. Sản xuất kali sulfat.....	135
5.3.1. Hiệu quả sử dụng của phân kali sulfat	135
5.3.2. Các phương pháp sản xuất kali sulfat	138
5.3.3. Sản xuất kali sulfat từ quặng đa khoáng	139
5.3.4. Sản xuất kali sulfat từ KCl và MgSO_4	158
Chương 6. SẢN XUẤT PHÂN KALI VỚI NƯỚC TA	173
6.1. Sản xuất phân kali clorua.....	173
6.2. Triển vọng sản xuất phân lân kali sulfat ở nước ta.....	175
6.3. Vấn đề tái sử dụng dung dịch MgCl_2	175
6.3.1. Tái sinh MgSO_4 từ MgCl_2	175
6.3.2. Sản xuất maginesi amoni phosphat (MgAP)	176
6.3.3. Sản xuất maginesi oxide.....	181
6.3.4. Sản xuất maginesi kim loại.....	183
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	188
CHỈ MỤC	191

Chương 1

SỬ DỤNG MUỐI KHOÁNG TRONG NỀN KINH TẾ QUỐC DÂN

Lượng muối khoáng được dùng trong nông nghiệp, công nghiệp, dược phẩm và đời sống là rất lớn. Quy mô khai thác và sản xuất muối khoáng toàn cầu lên tới hàng triệu tấn mỗi năm.

Về quy mô sản xuất và tiêu thụ, chiếm hàng đầu là các hợp chất của natri, phosphor, kali, nhôm, sắt, đồng, lưu huỳnh, chlor, fluor, chromi, bari. Hàng trăm triệu tấn phân bón và các muối khoáng khác được sử dụng trong nông nghiệp.

1.1. MUỐI KHOÁNG TRONG NÔNG NGHIỆP

1.1.1. Phân khoáng

Những muối và các sản phẩm khác chứa các nguyên tố cần thiết cho sự phát triển của thực vật, được dùng với mục đích nâng cao năng suất và chất lượng nông sản được gọi là phân khoáng.

Khoảng 60 nguyên tố hóa học tham gia tạo thành tế bào thực vật. Trong đó, carbon, oxy và hydro tạo thành 90% lượng chất khô của thực vật. Nitơ, phosphor, magesi, lưu huỳnh, calci, kali và sắt chiếm 8 – 9% khối lượng thực vật. Các nguyên tố còn lại chỉ chiếm 1 – 2% khối lượng. Bor, đồng, mangan, kẽm, iod, brom, asen chiếm vài phần nghìn [2].

Thực vật hấp thu oxy, carbon và hydro từ không khí, còn các nguyên tố khác từ dung dịch đất hoặc qua phân bón.

Nitơ đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong dinh dưỡng muối khoáng của thực vật, tham gia vào thành phần protein, thành phần chủ yếu của tế bào sống. Nitơ chiếm 15,5 – 18% trong protein thực vật. Nitơ còn có trong thành phần của diệp lục tố, nhờ đó mà thực vật hấp thu được khí CO₂ từ không khí và năng lượng mặt trời. Thực vật lấy nitơ từ muối khoáng (muối amon và nitrat). Một số loài thực vật (cây họ đậu) có thể hấp thu được nitơ trong khí quyển nhờ sự hoạt động của vi sinh vật phát triển ở bộ rễ.

Thực vật hấp thu dễ dàng nitơ từ muối amon; muối nitrat bị khử trong tế bào thực vật ban đầu thành nitrit, sau đó thành amoniac, rồi chuyển thành acid amin và protein.

Các dạng chủ yếu của phân đạm là: muối amon (sulfat, clorua, phosphat), muối nitrat và ure. Tất cả các loại phân đạm (trừ muối kép MeNH_4PO_4) đều hòa tan tốt trong nước và chuyển nhanh vào dung dịch đất, thực vật dễ hấp thu.

Hợp chất phosphor đóng vai trò quan trọng trong quá trình hô hấp của thực vật. Hàm lượng phosphor trong một số bộ phận của thực vật tới 1,6% tính theo P_2O_5 . Bón phân phosphor giúp thực vật nâng cao tính chịu hạn, chịu rét và tăng hàm lượng tinh bột trong khoai tây, tăng hàm lượng đường trong củ cải đường. Thực vật cảm thụ phosphor ở ba dạng muối của acid phosphoric. Trong đất có dạng phosphor hòa tan sẽ thúc đẩy thực vật hấp thu các dạng phân bón khác như đạm, kali.

Kali giữ vai trò điều chỉnh quá trình sống của thực vật, cải thiện chế độ nước của thực vật, thúc đẩy trao đổi chất và tạo thành hydro carbon, làm tăng cả hàm lượng phosphor, tích lũy tinh bột trong khoai tây, đường trong củ cải đường, nâng cao tính chịu hạn, chịu rét cho cây. Hàm lượng kali trong chất khô của thực vật tới 4 – 5%, còn trong tro của lá cây đạt 30 – 60%. Theo mức hữu hiệu của kali đối với thực vật được chia làm ba dạng hợp chất: 1 – kali hòa tan trong nước; 2 – kali trao đổi, nghĩa là bị chuyển vào dung dịch đất do quá trình trao đổi ion; 3 – dạng không trao đổi, trong thành phần các silicat, thực vật chỉ hấp thu được một phần và trong thời gian dài.

Calci chứa trong thực vật ở dạng muối của các acid khoáng và acid hữu cơ. Calci thúc đẩy sự phát triển của bộ rễ, trung hòa acid dư trong tế bào thực vật và duy trì sự ổn định khi độ chua của đất tăng cao.

Magnesi chủ yếu chứa ở phần xanh của thực vật. Magnesi có trong thành phần của diệp lục (~ 2,7%) và phitin, magnesi thúc đẩy quá trình khử trong thực vật, tạo thành hydrocarbon và chuyển hóa phosphor từ hợp chất khoáng thành hợp chất hữu cơ. Magnesi ở trong đất chủ yếu ở dạng silicat và alumosilicat, thực vật khó hấp thu.

Lưu huỳnh có trong thành phần của protein và dầu. Lưu huỳnh được bón ở dạng muối sulfat, đôi khi cả ở dạng lưu huỳnh nguyên tố và bị sinh vật oxy hóa thành acid sunfuric.

Sắt đóng vai trò xúc tác khi tạo thành diệp lục và tham gia vào quá trình hô hấp của thực vật, sắt còn tham gia vào thành phần các men điều chỉnh quá trình oxy hóa – khử.

Các nguyên tố vi lượng chủ yếu đóng vai trò điều chỉnh các quá trình phức tạp xảy ra trong thực vật, các nguyên tố vi lượng gồm bor, mangan, đồng, kẽm, molybden, cobalt, iod..., chúng tham gia vào thành phần các men, vitamin, protein, hormone..., có ảnh hưởng đặc biệt đến các quá trình oxy hóa khử, như quá trình quang hợp, tạo hydrocarbon. Vai trò của nguyên tố vi lượng trong sự sống thực vật đã được nghiên cứu kể cả nguyên tố siêu vi lượng, trong đó có chất phóng xạ với hàm lượng nhỏ hơn $10^{-5}\%$.

Ngày nay, các nhà khoa học đã phát hiện được vai trò đặc biệt quan trọng của seleni [3].

Cây cối hấp thụ seleni dưới nhiều dạng. Người ta thường đưa seleni vào phân bón hóa học, qua cây trồng đưa seleni vào cơ thể người và gia súc.

Ở Phần Lan đã sử dụng phân bón chứa seleni cho các cây lương thực khoảng 30 năm nay. Từ năm 1984, chính phủ yêu cầu tất cả các loại phân NPK phải bổ sung seleni với lượng 16 mg/kg.

Ở Anh sản xuất phân 25-5-5 + Na+Se bón cho cỏ đã làm tăng sản lượng sữa 9%, protein tăng 9,6%, bơ tăng 15,6%.

Ở New Zealand, người ta bổ sung Se vào phân bón với mức 5 – 10 g Se/ha. Gia súc ăn cỏ đã tăng trọng 10%, sản lượng lông tăng 10%.

1.1.2. Phân bón vi lượng và triển vọng phát triển ở nước ta

1.1.2.1. Mở đầu

Festival lúa gạo Việt Nam lần thứ I năm 2009 mở ra triển vọng cho ngành sản xuất lúa gạo ở nước ta, song trước mắt còn những thách thức không nhỏ. Đó là năng suất lúa bình quân còn thấp, mới chỉ đạt khoảng 5,3 tấn/ha/vụ; các nghiên cứu về giống, đất, phân và các giải pháp phòng trừ dịch bệnh vẫn còn những hạn chế, chưa kể đến những tổn thất sau thu hoạch, tàng trữ và lưu thông. Trong bối cảnh đất nông nghiệp ngày càng bị thu hẹp, thiệt hại do lũ lụt cùng với dân số ngày càng tăng..., vấn đề nâng cao năng suất lúa trên ngưỡng 6 – 7 tấn/ha nhằm bù đắp những thiệt hại nêu trên, đảm bảo an ninh lương thực và đẩy mạnh khả năng xuất khẩu là rất cần thiết.

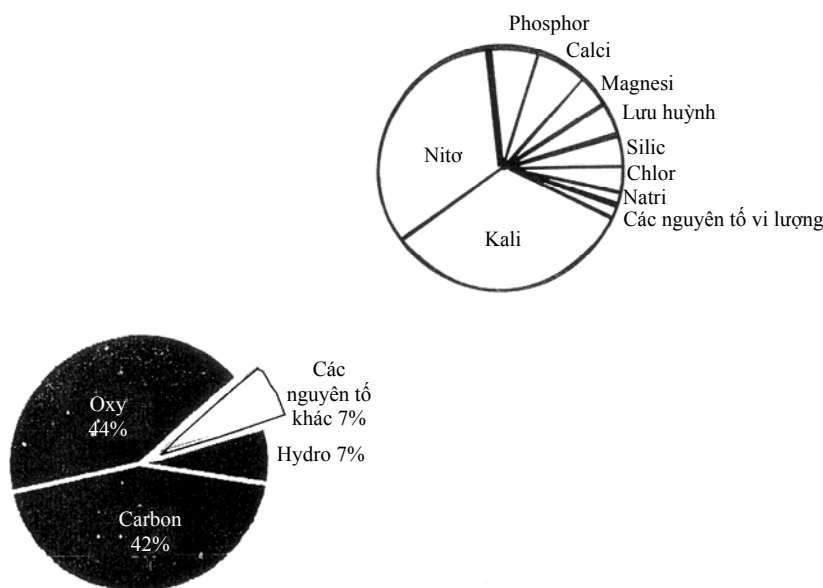
Muốn nâng năng suất lúa lên trên ngưỡng 6 – 7 tấn/ha đòi hỏi các giải pháp kỹ thuật đồng bộ về giống, phân bón, phòng trừ dịch hại... Hiện tại đã có nhiều bộ giống lúa cho năng suất từ 7 – 9 tấn/ha, nên phân bón là yếu tố rất quan trọng góp phần nâng cao năng suất lúa. Nhiều năm qua, ngành hóa chất đã cung ứng lượng phân bón đa lượng và trung lượng đáng kể cho nông nghiệp. Vấn đề hiện nay là cần cung cấp đúng và đủ các loại phân vi lượng để thúc đẩy tăng năng suất và chất lượng nông sản. Điều đó mở ra triển vọng cho ngành hóa chất nhằm cung cấp đầy đủ các loại muối vi lượng trên cơ sở nguyên liệu sẵn có trong nước, thay cho hàng nhập khẩu không ổn định và chất lượng không kiểm soát được.

Trong phần này, chúng tôi đề cập đến vai trò quan trọng của phân bón vi lượng trong nông nghiệp, các nguồn nguyên liệu và một số công nghệ đơn giản nhưng hữu hiệu để sản xuất chúng cũng như một số bất cập trong nghiên cứu và sử dụng phân vi lượng ở nước ta để khắc phục trong thời gian tới.

1.1.2.2. Tổng quan về phân bón vi lượng

Phân bón vi lượng là vi dưỡng chất (micronutrient hay trace element) rất cần cho sự phát triển của cây trồng, với lượng nhỏ có quan hệ với các nguyên tố đa lượng N.P.K và những nguyên tố trung lượng như calci, magnesi và lưu huỳnh. Các vi lượng chất, gọi là nguyên tố vi lượng gồm bor, đồng, kẽm, mangan, molybden... Chlor cũng được xem như nguyên tố vi lượng nhưng ít được quan tâm hơn vì chúng thường xuyên có trong đất với lượng tương đối đủ nhờ bón phân KCl.

Một số nguyên tố khác cũng quan trọng đối với cây trồng như: natri (Na) cần thiết cho cây củ cải đường, silic (Si) rất cần cho cây ngũ cốc để cây cứng cáp, cobalt (Co) rất quan trọng cho quá trình cố định đạm của cây họ đậu. Các nguyên tố thiết yếu cho cây trồng được thể hiện trên hình 1.1.



Hình 1.1. Thành phần nguyên tố trung bình trong cây.

Ngoài ra, một số tác giả còn đề cập đến các nguyên tố vi lượng khác như vanadi (V) và seleni (Se). Gần đây, người ta còn nghiên cứu ảnh hưởng của một số nguyên tố đất hiếm gọi là vi lượng đất hiếm đến năng suất và chất lượng nông sản.

a) Chức năng sinh lý của các nguyên tố vi lượng

Bor (B): Bor giữ vai trò quan trọng trong sự phát triển của cây trồng. Bor ảnh hưởng đến hoạt động của một số enzyme, làm tăng khả năng thẩm ở màng tế bào, làm cho thành tế bào vững chắc và vận chuyển carbon hydrat dễ dàng. Bor liên quan đến quá trình tổng hợp protein, phân chia tế bào và thụ phấn, tăng cường hấp thụ calci và