



(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)



2-0002909

(51) **C22B 59/00**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2022-00094

(22) 06/07/2020

(67) 1-2020-03925

(45) 25/06/2022 411

(43) 25/09/2020 390A

(76) NGUYỄN SỸ HÙNG (VN)

Thôn Phù Lưu, Xã Phù Ninh, Huyện Thủy Nguyên, Thành phố Hải Phòng

(74) Công ty TNHH Dịch thuật sáng chế PROINVEN (PROINVEN CO.,LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT TỔNG OXIT ĐẤT HIẾM TỪ QUẶNG TINH BASNEZIT

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm. Phương pháp theo giải pháp hữu ích bao gồm các công đoạn chính:

- hóa tách quặng tinh bằng axit sulfuric; và
- chế biến dung dịch hòa tách thành các sản phẩm hữu ích.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện tại ở Việt Nam chưa làm chủ công nghệ sản xuất công nghiệp để sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh, đa số sử dụng công nghệ sản xuất của Nhật Bản, Trung Quốc, Hoa Kỳ, v.v., nhưng việc nhận chuyển giao các công nghệ này là rất khó khăn. Vì đây là công nghệ cốt lõi của các quốc gia phát triển nên họ không muốn chuyển giao, nếu họ có chuyển giao thì lại đi kèm những điều kiện bảo hộ sở hữu trí tuệ rất ngặt nghèo cùng với các điều kiện thương mại, liên doanh gây bất lợi cho quốc gia nhận chuyển giao công nghệ. Hơn nữa, công nghệ sản xuất đất hiếm cũ còn gây ô nhiễm môi trường rất nghiêm trọng, không thu hồi hết tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh, không tái sử dụng được các sản phẩm phụ trong quá trình thủy luyện quặng tinh.

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp khép kín để sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm và không gây ô nhiễm môi trường.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp khép kín để sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm, phương pháp này bao gồm các bước:

nghiền quặng tinh basnezit đến kích cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm,

nung quặng tinh basnezit đã nghiền và axit H_2SO_4 đặc nóng có nồng độ >70% theo tỉ lệ 1/1:1/3 đến nhiệt độ từ 180°C đến 300°C và duy trì nhiệt độ này trong từ 2 đến 10 giờ trong thiết bị nung quặng được trang bị dụng cụ thu hồi axit H_2SO_4 bay hơi không phản ứng hết trong môi trường vi sóng có tần số từ 2 đến 3GHz,

sau khi nung nóng, bổ sung axit H_2SO_4 đặc với lượng từ 5% đến 20% so với lượng quặng cho vào phản ứng, cho hỗn hợp quặng này vào máy khuấy và khuấy ở tốc độ 150 vòng/phút xúc tác crom và niken vừa đủ trong khoảng 2 đến 3 giờ trong môi trường vi sóng có tần số từ 2 đến 3GHz, trong quá trình khuấy có bổ sung nước với lượng từ 10 đến 15 lần khối lượng quặng,

sau khi để lắng hỗn hợp quặng trong khoảng 6 giờ, lọc để loại bỏ phần bã rắn bằng vải lọc có kích cỡ lỗ 1 micromet và bổ sung NaOH vào hỗn hợp dung dịch thu được để làm tăng độ pH của hỗn hợp dung dịch đến 6,5 tạo thành chất kết tủa chứa đất hiếm,

lọc hỗn hợp dung dịch này để thu được chất kết tủa chứa đất hiếm và phần dịch lọc thứ nhất,

bổ sung tiếp NaOH vào phần dịch lọc thứ nhất này sau khi đã thu hồi chất kết tủa chứa đất hiếm để làm tăng độ pH của phần dịch lọc này đến độ pH bằng 7,5 tạo thành chất kết tủa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, loại kết tủa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, chung làm bay hơi nước sau đó làm lạnh phân đoạn để thu được Na_2SO_4 ở dạng tinh khiết ngậm nước, sau đó, nung kết tinh Na_2SO_4 ở nhiệt độ từ 200°C đến 300°C để thu được Na_2SO_4 có độ tinh khiết lớn hơn 98%,

sấy khô phần bã $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và phần bã của phần bã ban đầu ta thu được hỗn hợp nhiệt độ từ 150°C đến 250°C để thu được hỗn hợp có thành phần chính là $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 và BaSO_4 . Hỗn hợp này dùng làm phụ gia sản xuất xi măng.

Như vậy, Na_2SO_4 thu được theo phương pháp nêu trên có thể được sử dụng để làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp khép kín để sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm, phương pháp này bao gồm các bước:

nghiền quặng tinh basnezit đến kích cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm,

nung quặng tinh basnezit đã nghiền và axit H_2SO_4 đặc nóng có nồng độ >70% theo tỉ lệ 1/1:1/3 đến nhiệt độ từ 180°C đến 300°C và duy trì nhiệt độ này trong từ 2 đến 10 giờ trong thiết bị nung quặng được trang bị dụng cụ thu hồi axit H_2SO_4 bay hơi không phản ứng hết trong môi trường vi sóng có tần số từ 2 đến 3GHz,

sau khi nung nóng, bổ sung axit H_2SO_4 đặc có khối lượng từ 5% đến 20% lượng quặng đưa vào,

cho hỗn hợp quặng này vào máy khuấy và khuấy ở tốc độ 150 vòng/phút với hỗn hợp xúc tác crom và niken vừa đủ trong khoảng 2 đến 3 giờ trong môi trường vi sóng có tần số từ 2 đến 3GHz, trong quá trình khuấy có bổ sung nước với lượng từ 10 đến 15 lần khối lượng quặng,

sau khi để lắng hỗn hợp quặng trong khoảng 6 giờ, lọc để loại bỏ phần bã rắn bằng vải lọc có kích cỡ lỗ 1 micromet và bổ sung NaOH vào hỗn hợp dung dịch thu được để làm tăng độ pH của hỗn hợp dung dịch đến 6,5 tạo thành chất kết tủa chứa đất hiếm,

lọc hỗn hợp dung dịch này để thu được chất kết tủa chứa đất hiếm và phần dịch lọc thứ nhất,

bổ sung tiếp NaOH vào phần dịch lọc thứ nhất để làm tăng độ pH của phần dịch lọc thứ nhất này đến 7,5 tạo thành chất kết tủa Ca(OH)_2 ,

lọc phần dịch lọc thứ nhất này để thu được phần bã là Ca(OH)_2 và phần dịch lọc thứ hai,

chưng làm bay hơi nước và làm lạnh phân đoạn phần dịch lọc thứ hai để thu được Na_2SO_4 ở dạng tinh khiết ngâm nước, sau đó nung kết tinh Na_2SO_4 ở dạng tinh khiết ngâm nước này và giữ ở nhiệt độ từ 200°C đến 300°C để thu được Na_2SO_4 có độ tinh khiết lớn hơn 98%,

sấy khô phần bã là chất kết tủa chứa đất hiếm và Ca(OH)_2 ở nhiệt độ từ 150°C đến 250°C để thu được hỗn hợp có thành phần chính là CaSO_4 và BaSO_4 chiếm 98%.

Theo khía cạnh khác, phương pháp theo giải pháp hữu ích là phương pháp khép kín để sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm theo sơ đồ sau:

Từ quặng tinh đất hiếm được nghiền nhỏ, thủy luyện để tạo ra tổng oxit đất hiếm, bã tan và bã không tan.

Thu được tổng oxit đất hiếm với độ tinh khiết lớn hơn 90% sẽ là sản phẩm thương mại hóa.

Phần bã tan có thành phần chính là Na_2SO_4 , sau khi lọc sạch và chưng cất sẽ là nguyên liệu cơ bản để sản xuất giấy và các ngành công nghiệp khác.

Phần bã không tan có bản chất là hỗn hợp chiếm phần lớn gồm BaSO_4 và CaSO_4 . Sấy khô phần bã không tan này với Ca(OH)_2 kết tủa. Đây là nguyên liệu cơ bản dùng cho sản xuất sơn và xi măng. Phần các nguyên tố phóng xạ gây độc

hại được thu hồi hết trong tổng oxit đất hiếm nên các loại bã này không chứa kim loại và phóng xạ nên các phụ phẩm này đủ điều kiện tham gia vào thị trường.

Sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng basnezit mà sản xuất và tái sử dụng được hết cả phần bã tan và phần bã không tan là một giải pháp chưa từng có trên thế giới, vì các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này không tái sử dụng được các loại bã gây ô nhiễm môi trường.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Dùng 2kg quặng tinh basnezit ở mỏ đất hiếm Đông Pao-Lai Châu có độ tinh khiết khoảng 45%, theo phương pháp của giải pháp hữu ích, nghiền quặng tinh basnezit này đến kích cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm, sau đó nung quặng đã nghiền và axit H_2SO_4 đặc nóng có nồng độ $>70\%$ theo tỉ lệ 1:3 đến nhiệt độ $300^\circ C$ và duy trì nhiệt độ này trong khoảng 10 giờ trong thiết bị nung quặng được trang bị dụng cụ thu hồi axit H_2SO_4 bay hơi không phản ứng hết trong môi trường vi sóng có tần số khoảng 3GHz, sau khi nung nóng, bổ sung axit H_2SO_4 với lượng khoảng 20% khối lượng quặng, cho hỗn hợp quặng này vào máy khuấy và khuấy ở tốc độ 150 vòng/phút với hỗn hợp xúc tác crom và niken vừa đủ trong khoảng 3 giờ trong môi trường vi sóng có tần số khoảng 3GHz, trong quá trình khuấy có bổ sung nước với lượng khoảng 15 lần khối lượng quặng, sau khi để lắng và lọc để loại bỏ phần bã rắn bằng vải lọc có kích cỡ lỗ 1 micromet và bổ sung NaOH vào hỗn hợp dung dịch cho đến khi độ pH của hỗn hợp này tăng đến 6,5 để tạo thành chất kết tủa chứa đất hiếm, lọc và rửa chất kết tủa và sau đó sấy khô thu được 0,8kg tổng oxit đất hiếm có tỉ lệ tinh khiết đạt khoảng 94,5%, sản phẩm này đạt độ tinh khiết rất cao so với phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, bổ sung tiếp NaOH vào phần dịch lọc còn lại để làm tăng độ pH của phần dịch này đến 7,5 tạo thành chất kết tủa chứa $Ca(OH)_2$, lọc, chưng bay hơi và sấy khô phần bã để thu được 0,3kg hỗn hợp oxit sắt gồm $FeSO_4$ và $Fe_2(SO_4)_3$, 0,3kg

Na_2SO_4 . Phần bã tan và không tan thu được không chứa các nguyên tố đất hiếm và phóng xạ. Các kết quả này đã được phân tích và kiểm nghiệm tại Trung tâm nghiên cứu và chuyển giao công nghệ đất hiếm thuộc Viện công nghệ xạ hiếm. Các kết quả được thể hiện trong các bảng dưới đây.

Bảng 1: Các thành phần có mặt trong tổng oxit đất hiếm trước và sau khi sản xuất theo giải pháp hữu ích

STT	Ký hiệu mẫu	Tổng oxit đất hiếm (%)	Hàm lượng (%)																	
			Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	U ₃ O ₈	ThO ₂
1	Quặng	45,9284	0,0015	0,0521	17,7862	21,6554	1,4739	4,4141	0,3942	0,0375	0,0578	0,0170	0,0184	0,0115	0,0059	0,0008	0,0018	<0,0001	0,0193	0,0134
2	Oxit	94,5348	0,0014	0,4216	32,2500	50,3146	2,6124	7,4433	0,7269	0,1430	0,3812	0,0577	0,1141	0,0208	0,0307	0,0024	0,0142	0,0006	0,0718	0,0611

Bảng 2: Các thành phần có mặt trong sản phẩm sau khi sản xuất theo giải pháp hữu ích

STT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng (%)																					
		Zn	Pd	As	Ca	Ni	Co	Cd	Be	Al	Fe	Cr	Mg	Mn	V	Cu	Ti	Ba	Na	Li	K	U	Th
1	Phần bã tan	0,0001	<0,0001	0,0004	0,0458	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0961	0,0010	0,0027	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0005	10.8504	0,0010	0,0107	ND	ND
2	Na ₂ SO ₄	0,0001	<0,0001	0,0001	0,1568	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,1225	0,0013	0,0001	0,0011	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	10,5789	0,0005	0,0117	ND	ND
3	Phần bã không tan	0,0198	0,0062	0,0206	4,7567	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,6396	0,0795	0,0013	0,1009	0,0421	0,0005	<0,0001	0,1420	3,5354	1,2667	0,0003	2,8227	ND	ND
4	BaSO ₄	0,0335	0,0790	0,0791	8,1098	0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,9902	0,0539	<0,0001	1,9438	0,0080	<0,0001	<0,0001	0,0249	2,4087	2,9999	0,0140	0,1409	<0,0020	ND

ND: không phát hiện

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

Phương pháp theo giải pháp hữu ích thu được hầu hết các nguyên tố đất hiếm từ quặng tinh.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích thu được hầu hết các nguyên tố phóng xạ Uran và Thori trong tổng oxit đất hiếm.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích khiến cho có thể tái sử dụng các phần bã tan và phần bã không tan và không gây ô nhiễm môi trường.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Phương pháp theo giải pháp hữu ích là phương pháp khép kín và có thể được áp dụng để sản xuất trên quy mô công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh basnezit của mỏ đất hiếm, phương pháp này bao gồm các bước:

nghiền quặng tinh basnezit đến kích cỡ hạt nhỏ hơn 0,1mm,

nung quặng tinh basnezit đã nghiền và axit H_2SO_4 đặc nóng có nồng độ >70% theo tỉ lệ 1/1:1/3 đến nhiệt độ từ 180°C đến 300°C và duy trì nhiệt độ này trong từ 2 đến 10 giờ trong thiết bị nung quặng được trang bị dụng cụ thu hồi axit H_2SO_4 bay hơi không phản ứng hết trong môi trường vi sóng có tần số từ 2-3GHz,

sau khi nung nóng, bổ sung axit H_2SO_4 đặc với lượng từ 5% đến 20% khối lượng quặng,

cho hỗn hợp quặng này vào máy khuấy và khuấy ở tốc độ 150 vòng/phút với hỗn hợp xúc tác crom và niken vừa đủ trong khoảng 2 đến 3 giờ trong môi trường vi sóng có tần số từ 2 đến 3GHz, trong quá trình khuấy có bổ sung nước với lượng từ 10 đến 15 lần khối lượng quặng,

sau khi để lắng hỗn hợp quặng trong khoảng 6 giờ, lọc để loại bỏ phần bã rắn bằng vải lọc có kích cỡ lỗ 1 micromet và bổ sung NaOH vào hỗn hợp dung dịch thu được để làm tăng độ pH của hỗn hợp dung dịch đến 6,5 tạo thành chất kết tủa chứa đất hiếm,

lọc hỗn hợp dung dịch này để thu được chất kết tủa chứa đất hiếm và phần dịch lọc thứ nhất,

bổ sung tiếp NaOH vào phần dịch lọc thứ nhất để làm tăng độ pH của phần dịch lọc thứ nhất này đến 7,5 tạo thành chất kết tủa $Ca(OH)_2$,

lọc phần dịch lọc thứ nhất này để thu được phần bã là $Ca(OH)_2$ và phần dịch lọc thứ hai,

chưng cất phân đoạn để làm bay hơi nước và làm lạnh phân đoạn phần dịch lọc thứ hai để thu được Na_2SO_4 ở dạng tinh khiết ngâm nước, sau đó nung Na_2SO_4 ở dạng tinh khiết

ngậm nước này và giữ ở nhiệt độ từ 200°C đến 300°C để thu được Na_2SO_4 có độ tinh khiết lớn hơn 98%,

sấy khô phần bã bao gồm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và bã của quá trình lọc lần thứ nhất ở nhiệt độ từ 150°C đến 250°C để thu được hỗn hợp có thành phần chính là $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 và BaSO_4 .